



Synthesen von Thiol-funktionalisierten Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF)

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Bastian Moll

aus Solingen

Düsseldorf, August 2020

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
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: 11.09.2020

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen

Ort, Datum

Unterschrift

„It was the best of times, it was the worst of times, it was the age of wisdom, it was the age of foolishness, it was the epoch of belief, it was the epoch of incredulity, it was the season of Light, it was the season of Darkness, it was the spring of hope, it was the winter of despair, we had everything before us, we had nothing before us, we were all going direct to Heaven, we were all going direct the other way [...].“

From “A Tale of Two Cities” by Charles Dickens (1859)

Danksagung

Ich möchte zunächst *Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak* für die Möglichkeit danken, hier am Lehrstuhl promovieren zu können. Ich bedanke mich für die Freiheiten in der Ausgestaltung meines Themas und die gemeinsame Arbeit beim Ausarbeiten der Publikationen. Ich habe in dieser Zeit viel gelernt.

Ich bedanke mich bei *Herrn Prof. Dr. Christian Ganter* für die Übernahme des Korreferats. Zudem möchte ich mich für die vielen guten Ratschläge und Hilfestellungen bei Problemen aller Art bedanken.

Eine Promotion ist aber kaum ohne die Mithilfe und Unterstützung durch Kollegen und Freunde zu schaffen. Daher möchte all denen danken, die mich auf dem Weg begleitet oder unterstützt haben. Ich möchte mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen bedanken. Viele von Euch waren durch Arbeitsatmosphäre, die Gespräche, Anmerkungen oder Ablenkungen vom Alltag in der ein oder anderen Weise an meiner Arbeit beteiligt. Alle Namen zu nennen würde hier leider den Rahmen etwas sprengen, aber seid Euch sicher, dass ich das nicht vergessen habe. Danke dafür!

Trotzdem möchte ich einer kleinen Auswahl an Leuten meinen besonderen Dank im Folgenden aussprechen.

Ich danke *Fr. Birgit Tommes* für das Messen der IR-Spektren und die Hilfestellung im Praktikum. *Annette Ricken, Marcell Demandt, Linda Kronenberg* und *Jutta Bourgeois* danke ich auch für ihre Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meinen Abschlussstudenten. Meinen Bachelorstudenten, Stephan Zimmermann und Tim Müller, die alles getan haben, um mich bei meiner Arbeit zu unterstützen. Weiterhin möchte ich meinem Masterstudenten Christian Jansen dafür danken, dass er mir ziemlich wenig Arbeit bereitet hat.

Ein großes Danke geht an alle, die mich bei meinen Publikationen unterstützt haben und mich mit Chemikalien oder Messungen versorgt haben. An dieser Stelle vor allem einen Dank an *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* und seine Arbeitsgruppe für die Bereitstellung der Phenothiazin-Farbstoffe und die Mitarbeit an der gemeinsamen Publikation.

Ich möchte ganz besonders *Carsten Schlüsener* danken, der nicht nur die letzten Jahre Abzug und Büro mit mir teilte, sondern mir auch immer mit Rat und Tat zur Verfügung stand, auch wenn dies sicher nicht immer ganz unanstrengend war. Daher sehe ich auch gern über Deinen ausufernden Platzwahnsinn, wie Du es nanntest, hinweg!

Auch meinen aktuellen und ehemaligen Bürokollegen *Phillip Brandt, Dennis Woschko, Tobias Heinen, Dr. Tobie Matemb Na Ntep, Dr. Marvin Siebels, Anna Kauz, Dr. Biju Francis, Dr. Tim-Oliver Knedel* und *Dr. Ishtvan Boldog* möchte ich einen besonderen Dank aussprechen. Die gute und entspannte Atmosphäre und die immer offenen Ohren haben die Zeit umso leichter gemacht.

Dr. Simon Millan, Moritz Steinert, Alexa Schmitz und *Simon-Patrick Höfert* danke ich für viele angenehme Gespräche beim Genuss von Kaltgetränken und für einige denkwürdige Feiern.

Alex Spieß danke ich für die vielen Fachgespräche und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Peter Brüggemann danke ich für die vielen netten Gespräche über Whisky und die leckeren Verköstigungen. *Slàinte Mhath!*

Ein besonders großes Danke geht an meine Freunde, vor allem *Max Kresse*, *Christopher Lingstädt*, *Florian Kröll* und *Gregor Nave*, die nicht nur jedes „Nein...ich habe zu arbeiten“ mit Humor und Gelassenheit genommen haben, sondern auch zuverlässig immer wieder meine Motivation gesteigert haben und mich jederzeit aufzumuntern wussten. Ohne Euch wäre das Studium wohl kaum zu schaffen gewesen!

Ich danke meiner Familie, allen voran meinen Eltern *Silvia* und *Horst Moll* dafür, dass sie mir immer den Rücken gestärkt haben und immer daran geglaubt haben, dass ich meinen Weg gehe. Ich kann Euch nicht genug danken!

Zuletzt möchte ich meiner Freundin *Susanne Hebenbrock* danken, die mich fast mein gesamtes Studium über begleitet hat und mich immer unterstützt hat. Du hast oft zurückstecken müssen, aber hast immer zu mir gehalten. Es war sicherlich oft auch nicht leicht für Dich, aber ich konnte mich immer auf Dich verlassen. Danke dafür!

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Möglichkeiten zur Thiol-Modifizierung von Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF) untersucht. Dabei wurde sich vor allem auf Zirconium-MOFs konzentriert. In Rahmen einer Veröffentlichung wurden Metall-organische Gerüstverbindungen (MOF) mit Mercaptoessigsäure als Modulator funktionalisiert, um Silber(I)-Ionen aus wässriger Lösung entfernen zu können. Dabei wurde mit UiO-66 ein wasser- und chemisch- stabiles MOF als Grundlage gewählt. Bei der Synthese von UiO-Typ MOFs können gezielt Defekte in der Kristallstruktur erzeugt werden, an die man sogenannte Modulatoren, in den meisten Fällen Monocarbonsäuren, koordinieren kann. Die Thiol-haltige Mercaptoessigsäure ist aufgrund ihrer strukturellen Nähe zur Essigsäure, welche in der Literatur als Modulator gut etabliert ist, gut geeignet, um in einer Eintopfsynthese in das MOF eingebracht zu werden.

Dabei wurde beim Einsatz von bis zu 50 Äquivalenten Modulator, bezogen auf das eingesetzte Metallsalz, die für UiO-66 typische kubisch-flächenzentrierte Struktur (**fcc**) erhalten und beim Einsatz von 100 Äquivalenten Modulator eine hexagonal dichteste Packung (**hcp**), welche in der Literatur erst seit 2018 bekannt ist. Die hergestellten MOFs wurden umfassend charakterisiert, um die tatsächlich eingebaute Modulatormenge zu bestimmen. Die modifizierten MOFs wurden anschließend erfolgreich für die Entfernung von Silber(I)-Ionen aus einer wässrigen Lösung eingesetzt.

In weiterführenden Arbeiten wurde der Einsatz der Aminosäure L-Cystein als Modulator in der UiO-66 Synthese untersucht. Es gelang dabei L-Cystein in UiO-66 einzubauen. Zusätzlich dazu wurde außerdem Mercaptoessigsäure durch ein postsynthetisches Verfahren in UiO-66 eingebracht. Dabei wurde vor allem der Zusammenhang zwischen Defekten im Vorläufer-MOF und der Menge an eingebauten Modulator untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass defektreiche MOFs größere Mengen an Modulator einbauen können.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit intensiv mit Raman-Spektroskopie als analytische Methode gearbeitet. Daraus resultierte eine Veröffentlichung in einem wissenschaftlichen Fachjournal, sowie mehrere Co-Autorschaften in Fachjournalen.

In einer weiteren Veröffentlichung wurden sechs literaturunbekannte, mit Rhodanin, 1,3-Indandion oder Cyanoacrylsäure, funktionalisierte Phenothiazin Farbstoffe mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (eng. surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) untersucht. Phenothiazin-Farbstoffe sind von Interesse in der Nutzung in Grätzel-Typ Solarzellen (engl. dye sensitized solar cells, DSSC). Untersuchungen an Grätzel-Typ Zellen mit verschiedenen Farbstoffen konnten einen positiven Einfluss von Gold- und Silber-Nanomaterialien auf die Leistung der Solarzellen belegen. Dafür müssen die Farbstoffe mit der Plasmonenresonanz der Nanopartikel in ähnlicher Weise wie bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie interagieren.

Die sechs Farbstoffe wurden auf Ihre Wechselwirkungen mit sphärischen Gold-Nanopartikeln und Gold-Nanostäbchen untersucht. Dabei zeigten die Rhodanin-funktionalisierten Farbstoffe den stärksten SERS-Effekt und die Cyanoacrylsäure-funktionalisierten Farbstoffe zeigten nur geringe SERS-Wechselwirkungen mit den Gold-Nanomaterialien. Bei allen Untersuchungen konnten mit sphärischen Nanopartikeln geringere Detektionsgrenzen und somit stärkere Interaktionen nachgewiesen werden.

Abstract/ Short summary

In this work possibilities for the thiol-modification of metal-organic frameworks (MOF) were examined. The main focus was on zirconium MOFs.

In a publication MOF UiO-66 was functionalized with mercaptoacetic acid as a modulator for the removal of silver(I) ions from aqueous solution. UiO-66 was chosen as a platform MOF because of its stability towards water and chemicals. During the synthesis of UiO type MOFs it is possible to create defects in the crystalline structure on purpose, at which modulators, often monocarboxylic acids, can coordinate at free binding sites. Mercaptoacetic acid is a suitable thiol-containing modulator for the introduction into the MOF during a one-pot synthesis, because of its structural proximity to acetic acid, which is well established in the literature as a modulator. For experiments up to 50 equivalents of modulator, in relation to the used metal salts, the typical face centered cubic (**fcu**) structure of UiO-66 was achieved and with 100 equivalents of modulator a hexagonal close packed (**hcp**) topology was found. This **hcp** structure was first described in literature in 2018. The synthesized MOFs were thoroughly characterized to determine the exact amounts of incorporated modulator. The thiol-modified MOFs were then successfully tested in the removal of silver(I)-ions from aqueous solution.

In additional studies the amino acid L-Cystein was tested as a modulator in the synthesis of UiO-66. L-Cystein was successfully introduced into the UiO-66 structure. Also, a postsynthetic introduction of mercaptoacetic acid into UiO-66 was realized. Therefore, the correlation of defects in the structure of the precursor-MOF to the actual amount of incorporated modulator was investigated. The study showed that the amount of incorporated modulator rose with higher amounts of defects in UiO-66. This suggests the assumption that in this postsynthetic approach the incorporation is due to the coordination of unsaturated coordination sites instead of an exchange of linker or modulator molecules against mercaptoacetic acid.

Furthermore, Raman spectroscopy was used intensively as an analytical approach, resulting in a publication in a scientific specialist journal and several co-authorships.

In an additional publication, six novel unpublished phenothiazine-based dyes were investigated with surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The phenothiazines were functionalized with either rhodanine, 1,3-indandione or cyanoacrylic acid.

Phenothiazine dyes are interesting dyes for the incorporation in Grätzel type solar cells (dye sensitized solar cells, DSSC). Several publications, with Grätzel cells using various dyes, showed that the incorporation of gold or silver nanomaterials can enhance the performance of such solar cells. Therefore, the dyes have to interact with the plasmon resonance of coinage metal nanoparticles in the same manner as in surface-enhanced Raman spectroscopy.

All six dyes were investigated towards their interaction with spherical gold nanoparticles and gold nanorods. Rhodanine functionalized phenothiazine dyes showed the strongest SERS effect due to the strong interactions between gold and sulfur. Cyanoacrylic acid functionalized dyes showed only weak SERS interactions with the gold nanomaterials.

In all measurements lower limits of detection were found with spherical nanoparticles, which means that they showed stronger interactions with the dyes.

Publikationsliste

In chronologischer Reihenfolge:

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, [Bastian Moll](#), Emrah Hastürk, Serkan Gökpınar, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: „Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr^{IV} Metal-Organic Frameworks”

Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 14048-14053.

Francois Eya'ane Meva, Agnes Antoinette Ntomba, Philippe Belle Ebanda Kedi, Edmond Tchoumbi, Alexa Schmitz, Laura Schmolke, Maximilian Klopotowski, [Bastian Moll](#), Ülkü Kökçam-Demir, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo, Leopold Gustave Lehman, Christoph Janiak: „Silver and palladium nanoparticles produced using a plant extract as reducing agent, stabilized with an ionic liquid: sizing by X-ray powder diffraction and dynamic light scattering”

J. Mater. Res. Technol. **2019**, *8*, 1991-2000.

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, [Bastian Moll](#), Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: “Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)-Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure and Sorption Properties”

Inorg. Chem. **2019**, *58*, 10965-10973.

Stefan Fasbender, Lisa Zimmermann, Ron-Patrick Cadeddu, Martina Luysberg, [Bastian Moll](#), Christoph Janiak, Thomas Heinzl, Rainer Haas: “The Low Toxicity of Graphene Quantum Dots is Reflected by Marginal Gene Expression Changes of Primary Human Hematopoietic Stem Cells”

Sci. Rep. **2019**, *9*, 12028.

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, [Bastian Moll](#), Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: „Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal-Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid”

Aust. J. Chem. **2019**, *72*, 835-841.

Tobie Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, [Bastian Moll](#), Simon Millan, Niels Tannert, Ilias El Aita, Gerd Buntkowski, Christoph Janiak: „Facile in Situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumerate-based Zr(IV)-Metal-Organic-Frameworks”
Chem. Mater. **2019**, *31*, 8629-8638.

[Bastian Moll](#), Thomas Tichelkamp, Susann Wegner, Biju Francis, Thomas J. J. Müller, Christoph Janiak: “Near-infrared (NIR) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) study of novel functionalized phenothiazines for potential use in dye sensitized solar cells (DSSC)”
RSC Adv. **2019**, *9*, 37365-37375.

Agnes Antoinette Ntomba, Francois Eya'ane Meva, Wolfgang Eyisap Ekoko, Loick Pradel Kojom Foko, Etoile Ngo Hondt, Carsten Schlüsener, [Bastian Moll](#), Gisele Etame Loe, Philippe Belle Ebanda Kedi, Jean Yves Sikapi Fouda, Christoph Janiak, Leopold Gustave Lehman: „ Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles Using Guava (*Psidium guajava*) Leaf Extract and Its Larvicidal Action against *Anopheles gambiae*“
J. Biomater. Nanobiotechnol. **2020**, *11*, 49-66.

Simon Millan, Jamal Nasir, Beatriz Gil-Hernández, Tim-Oliver Knedel, [Bastian Moll](#), Ishtvan Boldog, Oliver Weingart, Jörn Schmedt auf der Günne, Christoph Janiak: „Solid-State Landscape of 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole) with the Isolation of Conformer-Dependent Polymorphs“
Cryst. Growth Des. **2020**, *20*, 2721-2733.

Philippe Belle Ebanda Kedi, Chick Christian Nanga, Awawou Paboudam Gbambie, Vandi Deli, Francois Eya'ane Meva, Hamza Elsayed Ahmed Mohamed, Agnes Antoinette Ntomba, Moise Henri Julien Nko'o, Ülkü Kökçam-Demir, [Bastian Moll](#), Houatchaing Kouemegne Armelle Michelle, Peter Teke Ndifon, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo, Alain Bertrand Dongmou, Christoph Janiak, Malik Maaza: „Biosynthesis of Silver Nanoparticles from *Microsorium Punctatum* (L.) Copel Fronds Extract and an In-vitro Anti-Inflammation Study“
J. Nanotechnol. Res. **2020**, *2*, 025-041.

[Bastian Moll](#), Tim Müller, Carsten Schlüsener, Alexa Schmitz, Philipp Brandt, Christoph Janiak: „Modulated synthesis of thiol-functionalized fcu and hcp zirconium MOF UiO-66(Zr) for the removal of silver(I) ions from water”
Mater. Adv. **2020**, *submitted*.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis.....	14
1. Einleitung.....	17
1.1. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOF).....	17
1.1.1. Allgemeines	17
1.1.2. Physisorption und Porosität.....	21
1.1.3. BET-Methode.....	22
1.2. Zirconium-MOFs.....	26
1.2.1. UiO-66	28
1.2.2. Defektstellen in Zr-MOFs.....	32
1.3 Raman-Spektroskopie	35
1.3.1 Allgemeines	35
1.3.2 Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS).....	37
1.4 Nanopartikel.....	44
1.4.1 Definition und Eigenschaften von Nanopartikeln.....	44
1.4.2 Münzmetall-Nanopartikel.....	47
2. Motivation	51
3. Kumulativer Teil.....	52
3.1. Veröffentlichungen als Erstautor	53
3.1.1 Near-infrared (NIR) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) study of novel functionalized phenothiazines for potential use in dye sensitized solar cells (DSSC).....	53
3.1.2 Modulated synthesis of thiol-functionalized fcu and hcp zirconium MOF UiO-66(Zr) for the removal of silver(I) ions from water	97
3.2 Veröffentlichungen als Co-Autor: Raman-spektroskopische Untersuchungen an MOFs und Nanomaterialien	150
3.2.1 Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr ^{IV} Metal-Organic Frameworks.....	151
3.2.2 Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)-Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure and Sorption Properties.....	153
3.2.3 Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal-Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid.....	156

3.2.4	Facile in Situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumerate-based Zr(IV)-Metal-Organic-Frameworks.....	157
3.2.5	The Low Toxicity of Graphene Quantum Dots is Reflected by Marginal Gene Expression Changes of Primary Human Hematopoietic Stem Cells	158
3.2.6	Solid-State Landscape of 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole) with the Isolation of Conformer-Dependent Polymorphs.....	162
3.3	Veröffentlichungen als Co-Autor: Dynamische Lichtstreuung (DLS) an Nanomaterialien ..	164
3.3.1	Silver and palladium nanoparticles produced using a plant extract as reducing agent, stabilized with an ionic liquid: sizing by X-ray powder diffraction and dynamic light scattering ..	165
3.3.2	Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles Using Guava (<i>Psidium guajava</i>) Leaf Extract and Its Larvicidal Action against <i>Anopheles gambiae</i>	167
3.3.3	Biosynthesis of Silver Nanoparticles from <i>Microsorium Punctatum</i> (L.) Copel Fronds Extract and an <i>In-vitro</i> Anti-Inflammation Study	168
4	Unveröffentlichte Ergebnisse.....	170
4.1	L-Cystein als Modulator in Zirconium-haltigen MOFs	170
4.2	Lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch (SALE) in UiO-66 mit Mercaptoessigsäure ..	186
4.2.1	Synthese von verschieden defekthaltigen UiO-66	186
4.2.2	Lösungsmittelunterstützter Linkeraustausch (SALE) von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure	197
5	Experimentalteil	212
5.1	Allgemeine Hinweise	212
5.2	Geräte und Parameter	212
5.3	Verwendete Chemikalien.....	214
5.4	Präparativer Teil	215
5.4.1	Darstellung von UiO-66-Cys [70].....	215
5.4.2	UiO-66 Ansätze für die Nutzung in SALE-Experimenten	216
5.4.2.1	Darstellung von UiO-66-md (md = defektarm) [51]	216
5.4.2.2	Darstellung von UiO-66-HCl [20].....	217
5.4.2.3	Darstellung von UiO-66-Ac [51].....	217
5.4.2.4	Darstellung von UiO-66-BS [51,66]	218
5.4.3	SALE-Prozess von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure (MAA)	219
5.4.3.1	SALE-Prozess von UiO-66-md mit Mercaptoessigsäure (MAA) [72]	219
5.4.3.2	SALE-Prozess von UiO-66-Ac mit Mercaptoessigsäure (MAA) [72].....	220

5.4.3.3	SALE-Prozess von UiO-66-BS mit Mercaptoessigsäure (MAA) [72]	221
6	Zusammenfassung	222
	Literaturverzeichnis	227

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (Größeneinheit 10^{-10} m)
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
Ac	<i>Acetic acid</i> (Essigsäure)
ADC	Acetylendicarboxylat
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
Ag-NP	Silber-Nanopartikel
a.u.	<i>Arbitrary unit</i> (willkürliche Einheit)
Au-NP	Gold-Nanopartikel
Au-NR	<i>Gold-nanorods</i> (Gold-Nanostäbchen)
BDC	<i>1,4-benzenedicarboxylat</i> (Benzoldicarboxylat)
BET	Brunauer-Emmet-Teller
Bipy	4,4'-Bipyridin
BM	Kürzel Bastian Moll
BPDC	<i>1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylat</i>
BS	Benzoessäure
BTC	<i>1,3,5-Benzoltricarbonsäure</i> (Trimesinsäure)
c	<i>Concentration</i> (Konzentration, Einheit mol/l)
°C	Grad Celsius (Temperatureinheit)
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CHNS	Elementaranalyse (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel)
cm ⁻¹	Reziproke Zentimeter, Wellenzahl
cm ³	Volumeneinheit Kubikzentimeter
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> (chemische Gasphasenabscheidung)
d	<i>Day</i> (Zeitangabe Tag)
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (Dynamische Lichtstreuung)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSA	<i>Dimercaptosuccinic acid</i> (Dimercaptobernsteinsäure)
DSSC	<i>Dye sensitized solar cell</i> (Farbstoffsolarzelle)
EDX	<i>Energy dispersive X-Ray spectroscopy</i> (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EF	<i>Enhancement factor</i> (Verstärkungsfaktor, Signalverstärkung)
EHU	<i>Euskal Herriko Unibertsitatea</i> (Universität des Baskenlandes)
eq	Äquivalent (Äquivalent)
ESI	<i>Electronic supplementary information</i> (elektronische Zusatzinformationen)
Fa.	Firma
fcc	<i>face-centered-cubic</i> (kubisch flächenzentriert)
fcu	<i>face-centered-cubic</i> (kubisch flächenzentriert)
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
FT-Raman	Fourier-Transform-Raman
g	Gewichtseinheit Gramm
GQD	<i>Graphene Quantum Dots</i>
h	<i>Hour</i> (Zeitangabe Stunde)
H ₂ ADC	<i>Acetylenedicarboxylic acid</i> (Acetylendicarbonsäure)
H ₂ azbpz	4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol)
H ₂ BDC	<i>1,4-benzenedicarboxylic acid</i> (Terephthalsäure)
hcp	<i>hexagonal close packed</i> (hexagonal dichteste Packung)
H ₂ DMBD	<i>2,5-dimercapto-1,4-benzenedicarboxylic acid</i>
HHU	Heinrich-Heine-Universität
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i> (Universität für Wissenschaft und Technologie Hong Kong)
HMAc	Mercaptoessigsäure
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
HRTEM	<i>High resolution transmission electron microscopy</i> (Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
HSAB	<i>hard and soft acid and bases</i> (Harte und weiche Säuren und Laugen)
HT	<i>high throughput</i> (Hochdurchsatz)
IL	<i>Ionic liquid</i> (ionische Flüssigkeit)

IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Unit of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
K	Temperatureinheit Kelvin
kV	Kilovolt (10^3 Volt), Einheit elektrische Spannung
LASER	<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i> (Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung)
L-Cys	L-Cystein
LOD	<i>limit of detection</i> (Detektionslimit)
LSP	<i>localized surface plasmon</i> (lokalisiertes Oberflächenplasmon)
LSPR	<i>localized surface plasmon resonance</i> (lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Längeneinheit Meter
MAA	<i>Mercaptoacetic acid</i> (Mercaptoessigsäure)
MAc	<i>Mercaptoacetate</i> (Mercaptoacetat)
md	<i>Medium defects</i> (defektarm)
mg	Gewichtseinheit Milligramm (10^{-3} g)
MHz	Megahertz, Einheit Frequenz (10^6 Hz)
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i> (Materialinstitut Lavoisier)
min	Zeiteinheit Minute
µl	Volumeneinheit Mikroliter (10^{-6} l)
ml	Volumeneinheit Milliliter (10^{-3} l)
µm	Längeneinheit Mikrometer (10^{-6} m)
mm	Längeneinheit Millimeter (10^{-3} m)
mmol	Stoffmengeneinheit Millimol (10^{-3} mol)
µmol	Stoffmengeneinheit Mikromol (10^{-6} mol)
MOF	<i>metal-organic framework</i> (Metall-organische Gerüstverbindung)
m_R	<i>Molar ratio</i> (Molares Verhältnis)
MSA	<i>Mercaptosuccinic acid</i> (Mercaptobernsteinsäure)
mW	Leistungseinheit Milliwatt (10^{-3} W)
Mw	<i>Molecular weight</i> (Molekulargewicht, Einheit g/mol)
n	Stoffmenge (Einheit mol)
Nd:YAG	<i>Neodymium-doped yttrium aluminum garnet</i> (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminum Granat), Laser
NIR	Nahinfrarot
nm	Längeneinheit Nanometer (10^{-9} m)
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
NP	<i>nanoparticle</i> (Nanopartikel)
NR	<i>nanorod</i> (Nanostäbchen)
p/p ₀	Relativer Druck
p.a.	<i>Pro analysi</i> (für die Analyse)
PD	<i>Phenothiazine dye</i> (Phenothiazin-Farbstoff)
PET	Polyethylenterephthalat
ppm	<i>Parts per million</i> (Teile pro Millionen) Einheit Konzentration 1 ppm = 1 mg/l
PSE	<i>Postsynthetic linker exchange</i> (Postsynthetischer Linkeraustausch)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PXRD	<i>powder X-ray diffraction</i> (Pulverröntgenbeugung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPM	<i>Rounds per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
RSC	<i>Royal Society of Chemistry</i>
RT	Raumtemperatur
SALE	<i>Solvent assisted linker exchange</i> (Lösungsmittelunterstützter Linkeraustausch)
SBU	<i>secondary building unit</i> (sekundäre Baueinheit)
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Rasterelektronenmikroskopie)
SERS	<i>surface-enhanced Raman spectroscopy</i> (oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie)
SERRS	<i>surface-enhanced resonance Raman spectroscopy</i> (oberflächenverstärkte Resonanz Raman-Spektroskopie)
SPR	<i>surface plasmon resonance</i> (Oberflächenplasmonenresonanz)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPDC	4-[4-(4-carboxyphenyl)phenyl]benzoat
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i> (Universität Oslo)

UV	Ultraviolett
V	Volumen
Vis	<i>Visible</i> (sichtbar)
wt%	<i>Weight %</i> (Gewichtsprozent)
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
ZIF	<i>zeolitic imidazolate framework</i> (Zeolith-Imidazol-Gerüst)

1. Einleitung

1.1. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOF)

1.1.1. Allgemeines

Metall-organische Gerüstverbindungen (eng. metal-organic frameworks, MOFs), nachfolgend als MOFs abgekürzt, sind gemäß IUPAC (engl. International union of pure and applied chemistry) zwei- oder dreidimensionale Koordinationsnetzwerke aus anorganischen Knotenpunkten, welche mittels organischen verbrückenden Liganden (eng. linker) verbunden sind und potenzielle Hohlräume aufweisen.^{1,2} Im englischsprachigen Raum werden die anorganischen Knotenpunkte auch als „secondary building unit“ (SBU) bezeichnet. Sie bestehen aus Metallclustern.^{1,2}

Die entstehenden Koordinationsnetzwerke können auch der übergeordneten Gruppe der Koordinationspolymere zugeordnet werden. Es sollte hier zwischen den Begriffen Koordinationspolymer, Koordinationsnetzwerk und Metall-organische Gerüstverbindung unterschieden werden. Fischer *et al.* erläutert den Begriff des Koordinationspolymers als „sich wiederholende Einheiten, die sich in ein, zwei oder drei Dimensionen erstrecken“.¹ Dabei müssen solche Koordinationspolymere aus Metallen und organischen Liganden nicht kristallin sein.¹ Ein Koordinationsnetzwerk wird von Fischer *et al.* definiert als „Koordinationsverbindung, die sich durch wiederholende Koordinationseinheiten in einer Dimension ausdehnt, wobei zwischen zwei oder mehr individuellen Ketten, Schleifen oder Spirozentren Vernetzungen bestehen, oder auch eine Koordinationsverbindung die sich durch wiederholende Koordinationseinheiten in zwei oder drei Dimensionen ausdehnt“.¹ Daraus ergibt sich, dass ein MOF gemäß seiner Definition (siehe oben) also immer auch ein Koordinationsnetzwerk ist, aber zusätzlich potenzielle Hohlräume aufweisen muss. Wird beim Versuch ein MOF zu synthetisieren, ein nicht poröses Material erhalten, so ist das erhaltene Material nach der Definition als Koordinationsnetzwerk zu bezeichnen.¹

Der Begriff „MOF“ wurde in der Literatur erstmals im Jahr 1995 von Yaghi *et al.* verwendet, welcher zwei mikroporöse Materialien auf Basis von Kupfer und 4,4'-Bipyridin (4,4'-bipy) und Kupfer und 1,3,5-Benzoltricarboxylat (engl. 1,3,5-benzenetricarboxylate, BTC) synthetisierte und deren Porosität untersuchte.^{3,4} Nachfolgend zu diesen Arbeiten veröffentlichten Kitagawa *et al.* und Yaghi *et al.* weitere Arbeiten über mikroporöse Materialien, bei denen Sie als Metallquelle Kobalt, Nickel und Zink einsetzen konnten. An diesen Materialien wurde die Porosität bzw. deren Sorptionseigenschaften untersucht. Zusammenfassend können die Arbeiten von Yaghi *et al.* und Kitagawa *et al.* als Ursprung der heutigen MOF-Chemie angesehen werden.^{5,6}

Bei der Benennung von MOFs finden sich in der Literatur häufig Abkürzungen, die auf den Ort der Synthese hindeuten (beispielsweise MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier engl. Materials of Institut Lavoisier;⁷ HKUST = Hong Kong University of Science and Technology⁸ oder HHU = Heinrich-Heine Universität Düsseldorf⁹) oder auf Eigenschaften der Struktur der entstandenen MOFs (beispielsweise ZIF = zeolitic imidazolate framework).¹⁰ 2013 veröffentlichte die IUPAC erste Empfehlungen zur

Terminologie von MOFs.¹¹ Im Jahr 2014 startete die IUPAC ein Projekt, dass sich mit einheitlichen Terminologien von Koordinationsnetzwerken und MOFs beschäftigen sollte.¹² Es wurde im Folgenden angeregt, vermehrt mit Netzwerk-Topologien und deren Symbolik bei der Benennung von MOFs zu arbeiten.¹³

Die Bindung von SBU zu den Linkermolekülen in MOFs erfolgt vorwiegend über kovalente Metall-Ligand Bindungen.^{1,2,14} Abbildung 1 zeigt schematisch ein-, zwei- und dreidimensionale Koordinationspolymere, wobei zwei- und dreidimensionale Koordinationsnetzwerke auch als MOFs bezeichnet werden können.¹⁵

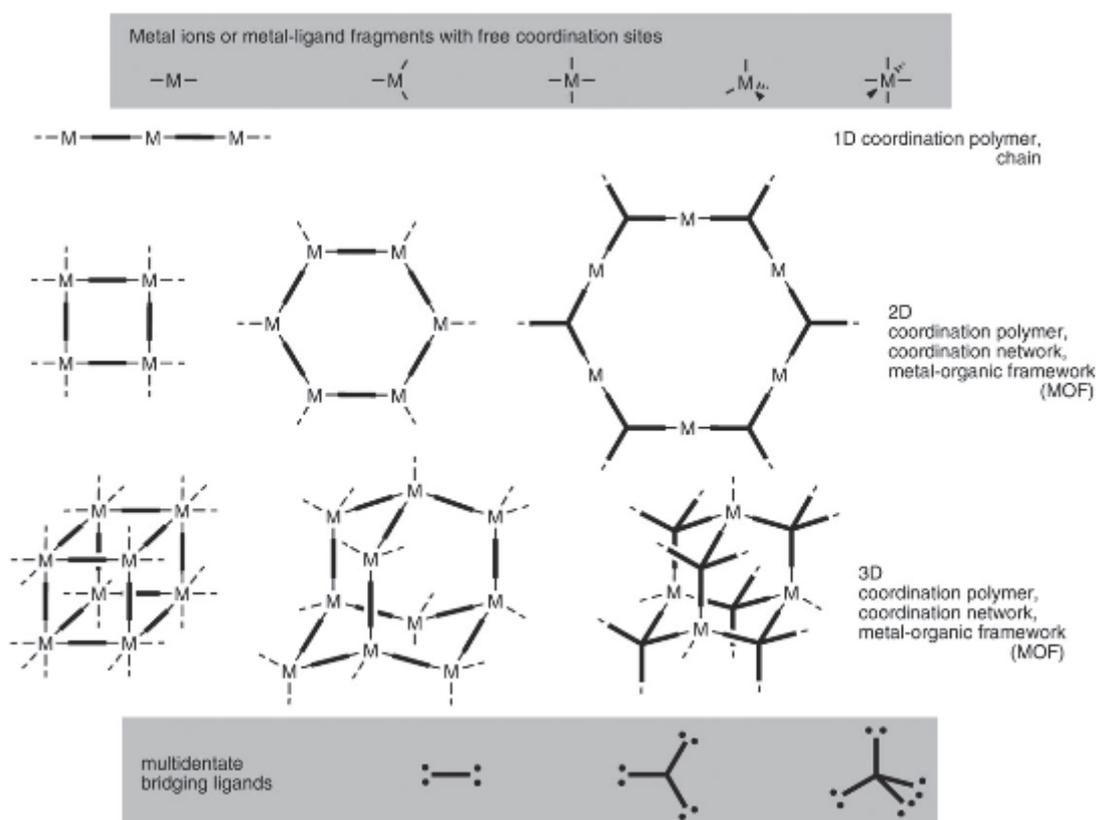


Abbildung 1 Schematische Darstellung von Koordinationspolymeren (1-,2- und 3-dimensional) inklusive MOFs. Nachdruck von Ref. 15 mit Genehmigung, © 2016, Centre de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry.

Als organische Linker werden mehrzählige Moleküle verwendet. Geeignete Linkermoleküle müssen wenigstens zweizählig sein. Sehr häufig werden Dicarbonsäuren oder N-Heterozyklen wie Imidazol genutzt. Auch neutrale, heterozyklische Stickstoffliganden wie 4,4'-Bipyridin werden häufig als Liganden genutzt. Dabei führen höher koordinierende Liganden zu höheren Vernetzungsgraden in den entstehenden MOFs.^{15,16,17} In Abbildung 2 sind einige Beispiele für organische Linker gezeigt, mit denen in der Literatur erfolgreich MOFs synthetisiert wurden.^{15,17}

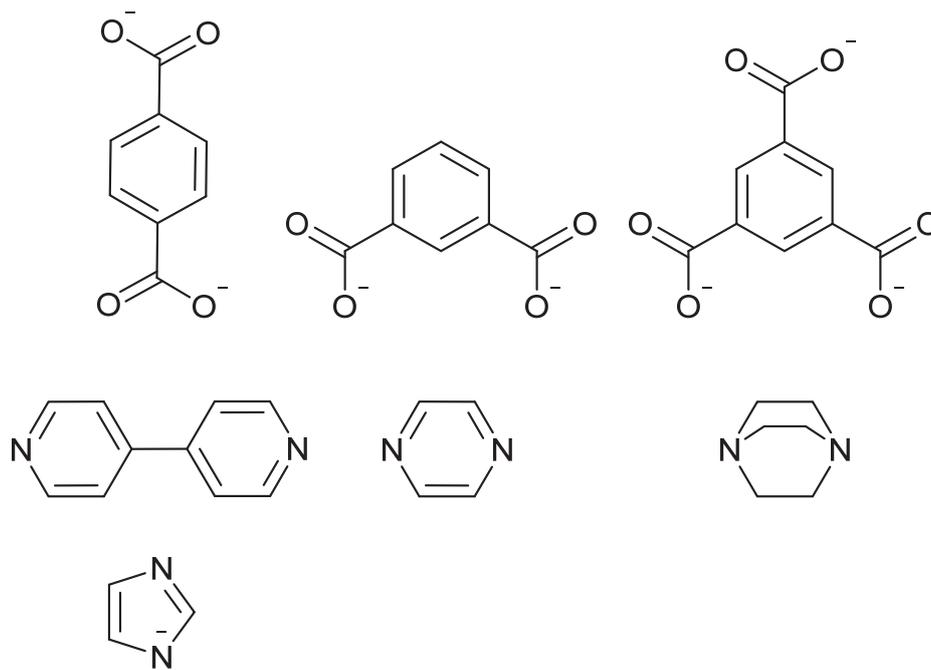


Abbildung 2 Beispiele für organische Linker Moleküle. Die obere Reihe zeigt Carboxylat-Liganden, die mittlere Reihe neutrale Stickstoff-haltige Heterozyklen und die unterste Reihe den anionischen Imidazolat-Liganden.

Nicht alle MOFs bilden starre Strukturen aus. So wurden in der Literatur schon MOFs beschrieben, deren Rahmenstruktur sich dynamisch verhält. Dadurch kann die Porenform oder das Volumen der Poren variieren.¹

MOFs lassen sich meistens den mikroporösen oder (dem unteren Bereich der) mesoporösen Materialien zuordnen.¹⁸ Mikroporöse Stoffe weisen eine Porengröße < 2 nm auf, während Mesoporen eine Porengröße von 2 bis 50 nm besitzen.¹⁹ Dabei können bei vielen MOFs die Porengrößen vergrößert werden, indem längere, aber von ihrer Topologie gesehen identische, Linker verwendet werden. Die generelle Struktur der MOFs bleibt erhalten, während der Abstand zwischen den SBUs vergrößert bzw. verkürzt wird. Diese MOFs werden dann als isoretikulär bezeichnet. Ein Beispiel für solche MOFs bieten die Zirkonium-MOFs der UiO (UiO = Universitetet i Oslo), bei denen die MOFs UiO-66, UiO-67 und UiO-68 die gleiche Struktur aufweisen, aber der Linker von 1,4-Benzoldicarboxylat über [1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylat bis zu 4-[4-(4-carboxyphenyl)phenyl]benzoat verlängert wird.²⁰

Durch die Nutzung von organischen Linkern eröffnet sich die Möglichkeit diese weiter zu funktionalisieren, um so Eigenschaften zu erhalten, die das ursprüngliche MOF nicht besitzt. Ein Beispiel für eine solche Funktionalisierung ist das Einbringen einer Amino-Gruppe ($-NH_2$), welche zum Beispiel Einfluss auf die Separation von Kohlenstoffdioxid und Methan hat.²¹

MOFs lassen sich über viele verschiedene Syntheserouten herstellen. Zu den gebräuchlichsten gehören die Hydrothermal- und Solvothermalsynthese.^{3,22} Es haben sich mittlerweile aber auch eine Vielzahl anderer Synthesewege als praktikable Route zu verschiedenen MOFs gezeigt. Eine in der Literatur häufig genutzte Route sind Mikrowellensynthesen, welche sich vor allem durch kurze

Reaktionszeiten auszeichnen.²³ Als besondere Form der Mikrowellensynthese und auch der Solvothermal synthese kann die Trocken-Gel Synthese (engl. dry-gel conversion) angesehen werden. Während bei einer konventionellen Mikrowellensynthese die Edukte in einem Lösungsmittel vorgelegt werden und in der Mikrowelle erhitzt werden, werden die Edukte bei einer Trocken-Gel Synthese auf einer porösen Membran vorgelegt und das Lösungsmittel am Boden eines Teflon Autoklaven eingefüllt. Die benötigte Menge an Lösungsmittel ist dabei deutlich geringer als bei den konventionellen Syntheserouten. Das beim Erhitzen evaporierende Solvens dringt durch die Membran zu den Edukten, die dabei zur Reaktion gebracht werden. Beim Abkühlen sammelt sich das Lösungsmittel wieder am Boden des Autoklaven und kann erneut verwendet werden.²⁴ Weiterhin gibt es Synthesewege in Kugelmøhlen²⁵ und Hoch-Durchsatz-Synthesen (engl. high throughput, HT), um schnell größere Mengen an MOFs herzustellen.²⁶

Durch ihre Eigenschaften und die Möglichkeit eine Vielzahl von chemischen Gruppen in die organischen Linker einzubauen, ergeben sich eine Vielzahl von potenziellen Anwendungen für Metall-organische Gerüstverbindungen. Abbildung 3 zeigt einige der potenziellen Eigenschaften von MOFs, die diese für Anwendungen interessant machen. In der Mitte der Abbildung sind mehrere verbreitete organische Linker gezeigt.

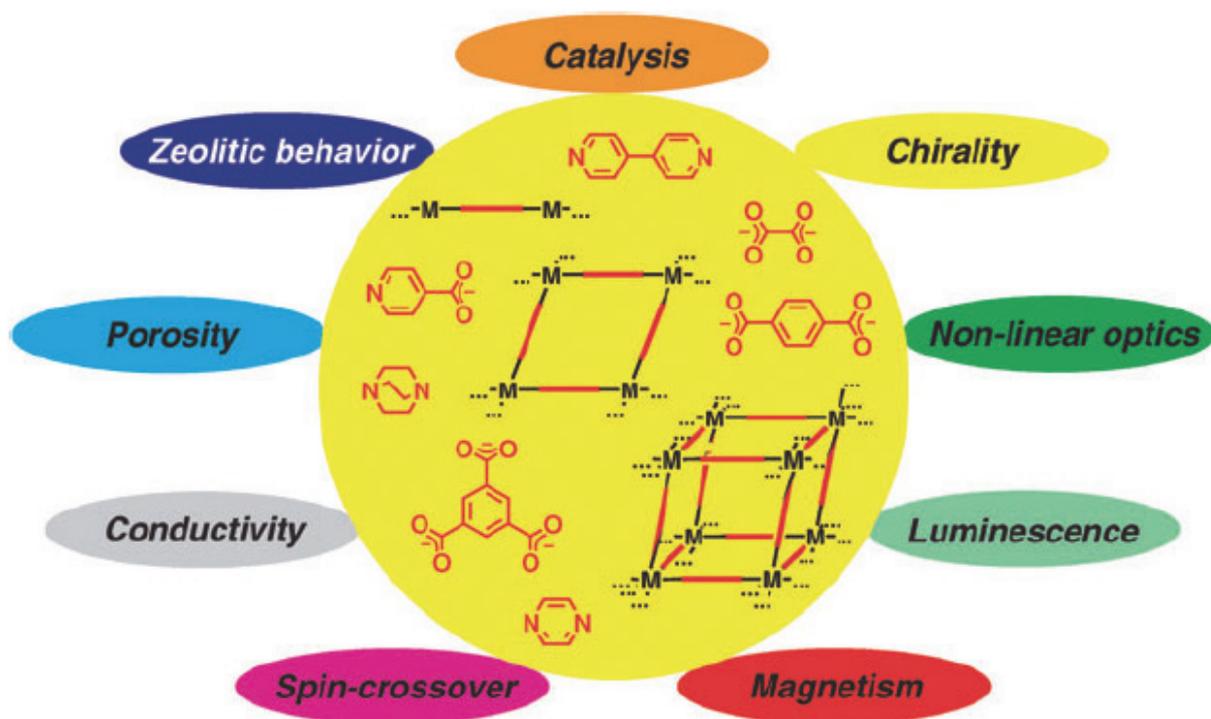


Abbildung 3 Schematische Darstellung von für Anwendungen relevante Eigenschaften von MOFs und prototypische organische Linker. Nachdruck von Ref. 15 mit Genehmigung, © 2016, Centre de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry.

Potenzielle Anwendungen für MOFs sind die Gasspeicherung²⁷ und -Trennung,²⁸ Sensorik,²⁹ und die Anwendung in Adsorptionswärmepumpen.³⁰ Weiterhin werden MOFs für katalytische Anwendungen³¹ getestet und als Wirkstoffträger für Medikamente.³² Auch für die Entfernung von toxischen

Schwermetallen wie Quecksilber in der Abwasseraufbereitung wurden MOFs erfolgreich in der Literatur getestet.³³ Für viele weitere Anwendungsgebiete wurden MOFs in der Literatur schon erfolgreich eingesetzt. Durch das Beeinflussen von Funktionalitäten und Eigenschaften, bieten sich viele Möglichkeiten für weitere potenzielle Anwendungen.

1.1.2. Physisorption und Porosität

Eine zentrale Eigenschaft Metall-organischer Gerüstverbindungen ist das potenzielle Vorhandensein von Porosität. Zur Bestimmung der Porosität bzw. der inneren Oberfläche eines MOFs kann eine Physisorption mit inerten Gasen durchgeführt werden. Die innere Oberfläche ist dabei stark von der Struktur des MOFs abhängig. Dabei kann die innere Oberfläche von wenigen hundert bis zu über 7000 m²/g betragen.³⁴ Die Poren poröser Materialien lassen sich anhand der Größe in drei Gruppen einteilen (siehe Tabelle 1)

Tabelle 1 Einteilung poröser Materialien anhand der Porengröße.³⁵

Porengröße	Einteilung
< 2 nm	mikroporös
2-50 nm	mesoporös
> 50 nm	makroporös

Bei MOFs handelt es sich meistens um mikro- oder mesoporöse Materialien.³⁶

Zur Bestimmung der inneren Oberfläche werden als Gase vor allem Stickstoff (bei 77 K) und Argon (bei 87 K) verwendet.³⁷ Auch die Sorption von CO₂ (bei 195, 273 und 298 K) ist möglich. Für gewöhnlich werden die Isothermen am Siedepunkt der Gase und somit unterhalb ihres Sättigungsdampfdruckes aufgenommen.³⁷

In der Literatur hat sich für die Messungen der Oberfläche vor allem Stickstoff als Inertgas durchgesetzt, wobei dieses aber Einschränkungen unterliegt. Wegen des Quadrupolmoments von Stickstoff ist die Orientierung von Stickstoffmolekülen an der Oberfläche abhängig von der Oberflächenchemie des Adsorbens. Abhängig von funktionellen Gruppen und Ionen in der Porenwand kann die Orientierung des Stickstoffs zur Oberfläche stark beeinflusst werden. Dadurch kann es zu Ungenauigkeiten bis zu 20 % (abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit) kommen.³⁷ Für mikroporöse Materialien gibt es weitere Schwierigkeiten. Das Auffüllen kleiner Poren mit einer Porengröße von 0,5- 1 nm mit Stickstoff erfolgt bei sehr niedrigen relativen Drücken im Bereich $p/p_0 = 10^{-7}$ - 10^{-5} (p = gemessener Druck und p_0 = Sättigungsdruck). Aber in diesem niedrigen Druckbereich erfolgen die Diffusions- und Gleichgewichtsprozesse nur sehr langsam, was die Messung dieser Punkte langsamer und schwieriger macht.³⁸

Diese Probleme können durch die Verwendung von Argon bei 87 K vermieden werden. Argon besitzt eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung und weist somit kein Quadrupolmoment auf, wodurch es viel weniger Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen gibt. Weiterhin füllt Argon Poren im Größenbereich von 0,5- 1 nm bei höheren relativen Drücken im Bereich von $p/p_0 = 10^{-5}$ - 10^{-3} . Daraus folgen kürzere Gleichgewichtszeiten.³⁸

Dass sich trotz der Vorteile der Argonsorption gegenüber der Physisorption mit Stickstoff die Stickstoffsorption in der Literatur zur bevorzugten entwickelt hat, lässt sich auch durch den höheren Aufwand von Argon gegenüber Stickstoff und die höheren Kosten von Argon erklären. So kann eine

Stickstoffsorption bei 77 K mit flüssigem Stickstoff durchgeführt werden, während für eine Argonmessung bei 87 K ein Kryostat nötig ist, um die Temperatur stabil zu halten.³⁷ Weiterhin sind die Kosten für Argon im Durchschnitt höher als für flüssigen Stickstoff. Die Stickstoffsorption hat trotz Ihrer Nachteile einen hohen Stellenwert, da für diese in der Literatur eine große Menge an Vergleichswerten für poröse Materialien zu finden sind.

1.1.3. BET-Methode

Für die Berechnung der inneren Oberfläche poröser Materialien wird heutzutage hauptsächlich die Methode nach Brunauer-Emmet-Teller (BET-Methode) genutzt.³⁷

Die Methode fundiert dabei auf einer Mehrschichtadsorption des Adsorptivs durch Physisorption auf der Porenoberfläche. Diese Mehrschichtadsorption wird dabei vor allem durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen beeinflusst. Mit dem Van-der-Waals-Radius des Gastmoleküls kann die Monoschichtkapazität sowie das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung bestimmt werden.³⁹

Die Formel für die BET-Methode ist dabei folgendermaßen (Formel 1) definiert:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad (1)$$

mit n = spezifische Menge an adsorbierten Gas bei relativem Druck p/p_0 , n_m = Monoschichtkapazität des adsorbierten Gas, p = Druck, p_0 = Sättigungsdruck einer Substanz, adsorbiert bei einer Adsorptionstemperatur und C = BET-Konstante, welche exponentiell mit der Energie der Monoschichtadsorption verknüpft ist.³⁹

Im relativen Druckbereich von 0,05- 0,30 p/p_0 führt die BET-Theorie zu guten Ergebnissen für nichtporöse, makroporöse und mesoporöse Feststoffe.⁴⁰ Bei mikroporösen Stoffen, unter die auch die meisten MOFs fallen, ergibt sich allerdings das Problem, dass die Monoschichtadsorption nicht von der Mikroporenfüllung zu unterscheiden ist, welche oft bei niedrigen relativen Drücken unter 0,15 schon beendet ist.⁴⁰

Um die spezifische BET-Oberfläche zu bestimmen, muss die Isotherme in einen BET-Plot umgewandelt werden, aus dem die BET- Monoschichtkapazität ermittelt werden kann. Dazu werden Punkte innerhalb eines geeigneten Druckbereiches aufgenommen, welche dann eingesetzt werden. Man trägt dabei den BET-Plot $(p/p_0)/n(1-p/p_0)$ als Funktion des relativen Drucks p/p_0 auf. Die Punkte müssen so gewählt sein, dass ein linearer Bereich gewählt wird, der einen hohen Regressionswert aufweist.³⁹ Häufig werden 5 oder mehr Punkte für diese Auftragung genutzt (Multipoint-BET).⁴¹ Nachdem die Monoschichtkapazität bestimmt wurde, kann die spezifische BET-Oberfläche (a_s) berechnet werden, wenn die durchschnittliche Oberfläche σ_m (molekulare Querschnittsfläche, engl. molecular cross-sectional area) bekannt ist.

Dann ergibt sich

$$a_s(BET) = n_m L \sigma_m / m \quad (2)$$

mit L = Avogadro Konstante und m = Masse Adsorbent.³⁹

Diese spezifische BET-Oberfläche setzt sich dann aus der inneren und der äußeren Oberfläche des Materials zusammen. Um diese beiden Oberflächen voneinander zu trennen, können weitere Methoden (t-plot-Methode) verwendet werden. Trotz aller Probleme bei der BET-Methode für mikroporöse Materialien, kam die IUPAC 2015 zu dem Schluss, dass die BET-Methode sich auf mikroporöse Materialien wie MOFs anwenden lässt, solange drei Kriterien bei der Auswertung eingehalten werden:³⁷

- 1) Die BET-Konstante C sollte positiv sein (eine negative C-Konstante weist darauf hin, dass ein ungeeigneter Druckbereich ausgewählt wurde)
- 2) Der Druckbereich der BET-Messung muss so gewählt werden, dass $n(1-p/p_0)$ kontinuierlich mit p/p_0 ansteigt.
- 3) Der zur Monoschichtkapazität n_m gehörige Wert von p/p_0 muss im ausgewählten Bereich der BET-Messung zu finden sein.

In Abhängigkeit von Porosität, Porengröße und Porengrößenverteilung können verschiedene Typen von Sorptionsisothermen erhalten werden. Eine Übersicht über die von der IUPAC klassifizierten Isothermentypen ist in Abbildung 4 gezeigt.^{37,42}

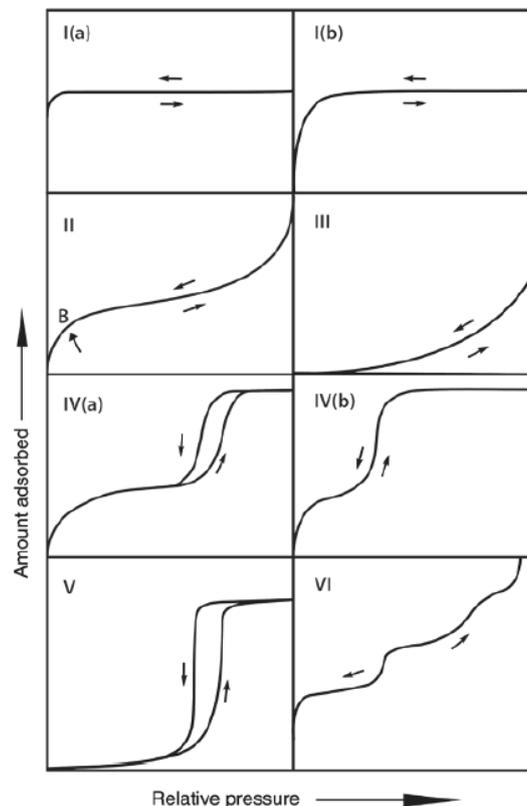


Abbildung 4 Verschiedene Isothermentypen gemäß IUPAC. Nachdruck von Ref. 37 mit Genehmigung, © 2015, De Gruyter, IUPAC.

Bei Typ I Isothermen handelt es sich um Adsorptionsisothermen an mikroporösen Stoffen mit sehr wenig externem Volumen. Die maximale Aufnahme wird mehr durch das zugängliche Mikroporenvolumen als durch die innere Oberfläche limitiert. Typ I Isothermen sind reversibel.³⁷

Typ II Isothermen finden sich bei Physisorption an nicht-porösen oder makroporösen Materialien. Auch diese Isothermen sind reversibel. Die Form der Isotherme stammt aus einer unregelmäßigen Monoschicht-Multischicht Adsorption bis in einen hohen relativen Druckbereich.³⁷

Bei Typ III Isothermen gibt es keine Monoschicht-Ausbildung. Dies kann passieren, wenn die Wechselwirkungen zwischen Adsorbent und Adsorbat sehr schwach sind und die adsorbierten Moleküle sich clusterförmig um die günstigsten Stellen zur Adsorption anordnen. Typ III Isothermen können für nicht-poröse und makroporöse Materialien gefunden werden.³⁷

Typ IV Isothermen deuten auf die Anwesenheit von Mesoporen hin. Die Adsorption in den Mesoporen ist dabei stark von den Wechselwirkungen von Adsorbent zu Adsorbat abhängig. Zuerst findet dabei eine Monoschicht-Multischicht Adsorption an den Wänden der Pore statt, der dann die Porenkondensation folgt. Ein typisches Phänomen, welches im Zusammenhang mit Typ IV Isothermen zu beobachten ist, ist das finale Plateau variabler Länge.³⁷

Typ V Isothermen finden sich beispielsweise für die Adsorption von Wasser in hydrophoben, mikro- und mesoporösen Materialien.³⁷

Typ VI Isothermen treten auf, wenn eine schichtweise (engl. layer-by-layer) Adsorption an nicht-porösen Materialien auftritt. Dabei muss die Oberfläche des Materials sehr gleichmäßig beschaffen sein. Die einzelnen Stufen stehen dabei für die Kapazität jeder einzelnen adsorbierten Schicht.³⁷

Ausgelöst durch verschiedene Effekte kann es manchmal in der Desorptionskurve einer Isotherme zu einer Hysterese kommen, wobei jeder dieser sechs Hysterese Typen mit einer bestimmten Eigenschaft der Porenstruktur und dem dadurch beeinflussten Adsorptionsmechanismus verknüpft ist. Eine Übersicht über die von der IUPAC klassifizierten Hysteresetypen ist in Abbildung 5 gezeigt.³⁷

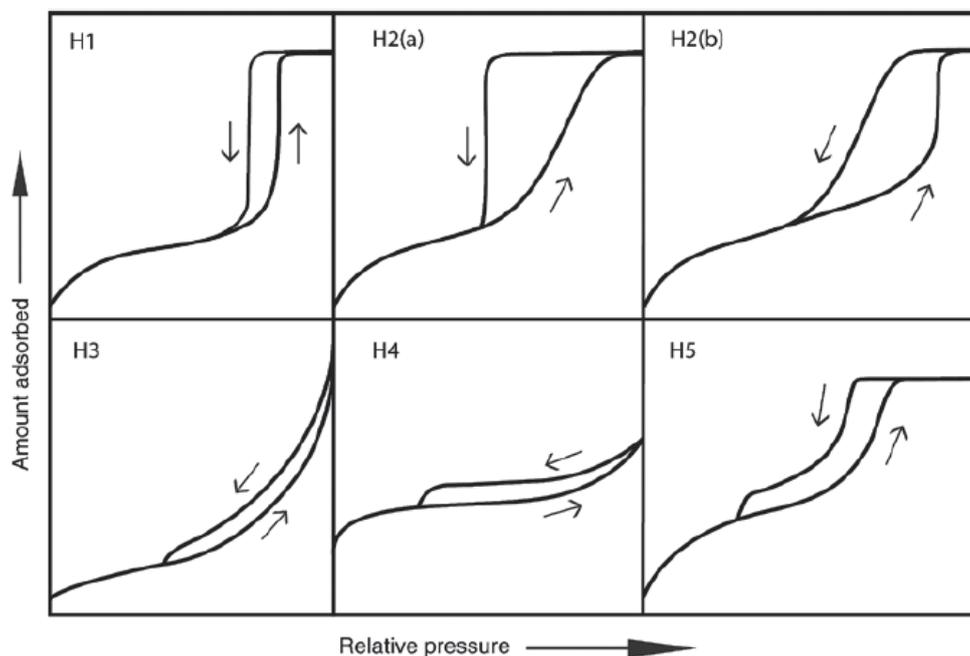


Abbildung 5 Verschiedene Hysteresetypen gemäß IUPAC. Nachdruck von Ref 37. mit Genehmigung, © 2015, De Gruyter, IUPAC.

Hysteresen vom Typ H1 werden bei Materialien mit einheitlich großen Mesoporen beobachtet.³⁷

Typ H2 Hysteresen finden sich in Materialien mit komplexerer Porenstruktur, wodurch verstärkt Netzwerk-Effekte eine Rolle spielen. Bei Typ H2(a) zeigt sich ein besonders steiles Desorptionsverhalten, welches sich entweder auf eine Blockierung der Pore (engl. pore-blocking), auf

ein Versickern von Gastmolekülen an Porenengstellen oder durch von Kavitation verursachtes Verdampfen zurückführen lässt. Dabei haben Materialien mit einer H2(a) Hysterese in der Regel eine eher einheitliche Porenstruktur. Bei einer H2(b) Hysterese handelt es sich auch um einen Effekt durch eine blockierte Pore, aber die Größenverteilung der Porengröße ist deutlich größer als bei der H2(a) Hysterese.³⁷

Eine H3 Hysterese zeigt sich vor allem bei Porenetzwerken mit Makroporen, welche nicht vollständig mit Porenkondensat gefüllt sind. Der Adsorptionszyklus folgt dabei normalerweise einer Typ II Isotherme.³⁷

Typ H4 Hysterese finden sich für mikro- und mesoporöse Materialien. Die Adsorption in der Isotherme folgt dabei einer Mischung aus Typ I und Typ II, wobei die ausgeprägte Aufnahme bei niedrigen relativen Drücken durch das Füllen der Mikroporen zu erklären ist. Typ H4 Hysterese treten häufig durch die Aggregation von Partikeln bzw. aggregierten Kristallen auf.³⁷

Typ H5 Hysterese entstehen bei mesoporösen Materialien mit teilweise offenen und teilweise blockierten Poren. Dieser Hysteresetyp ist selten zu beobachten.³⁷

Bedingt durch ihre Mikro- und Mesoporosität sind die bei MOFs am meisten verbreiteten Hysterese die der Typen I, II und IV.

1.2. Zirconium-MOFs

Unter den Metall-organischen Gerüstverbindungen sind die Verbindungen, in denen Zirconium als Metall in der SBU und Carboxylatliganden als Linker eingesetzt werden, von hoher Bedeutung, da sie eine sehr hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität aufweisen.^{20,43} Diese begründet sich durch die sehr starke Carboxylat-Zirconium Bindung. Dies lässt sich durch das HSAB (engl. hard and soft acids and bases) Prinzip erklären.⁴⁴ Das Prinzip besagt, dass harte Säuren bevorzugt mit harten Basen reagieren und weiche Säuren mit weichen Basen. Harte Säuren sind Teilchen mit hoher Ladungsdichte. Sie besitzen also eine hohe Ladung und einen kleinen Radius. Somit kann das Zirconium(IV) in Zirconium-MOFs als harte Säure betrachtet werden. Dieses Prinzip gilt auch für die Sauerstoffatome der Carboxylatliganden, sodass sich eine sehr stabile Bindung zwischen Zirconium und Sauerstoff ausbilden kann.

Daneben ist die geringe Toxizität von Zirconium-MOFs ein deutlicher Vorteil gegenüber anderen in MOFs verwendeten Metallen, wodurch diese für eine Vielzahl von Anwendungen interessant werden.⁴⁵

Besonders gut untersucht unter den Zirconium-MOFs ist die sogenannte UiO-Reihe (UiO = Universitetet i Oslo). Dabei geht die Benennung auf den Ort der Entdeckung, nämlich die Universität von Oslo, zurück, wo das erste UiO-MOF 2008 von Cavka *et al.* am Lehrstuhl von Prof. Lillerud synthetisiert und beschrieben wurde.²⁰ Das bekannteste und am besten untersuchte MOF dieser Reihe ist UiO-66. Dieses MOF wird bei der Verwendung von Zirconium als Metallquelle und Benzoldicarboxylat (BDC von engl. 1,4- benzene dicarboxylate) als organischem Linker erhalten.²⁰ Weitere MOFs der UiO-Reihe sind UiO-67 und UiO-68, die sich zu UiO-66 nur durch die Wahl des Linkers (Abb. 6) unterscheiden.

Bei UiO-67 wird Biphenyldicarboxylat ([1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylat BPDC, engl. biphenyl dicarboxylate) eingesetzt und bei UiO-68 Terphenyldicarboxylat (4-[4-(4-carboxyphenyl)phenyl]phenyl]benzoat TPDC, engl. terphenyl dicarboxylate).²⁰

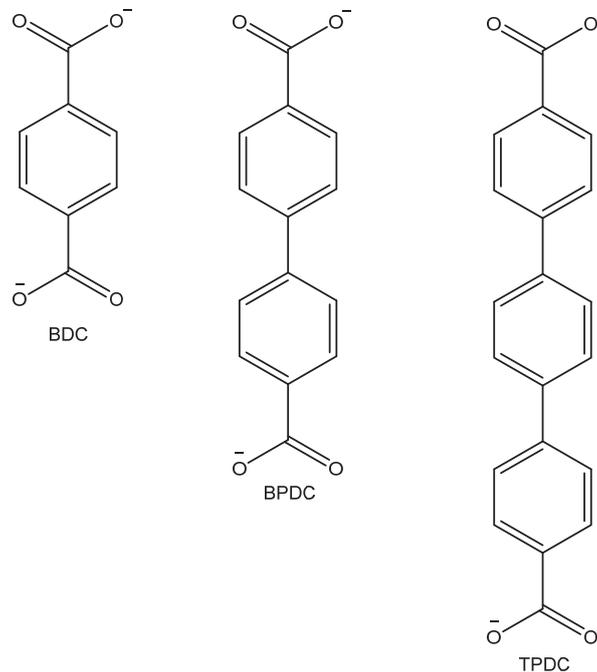


Abbildung 6: Darstellung von Benzoldicarboxylat (BDC), Biphenyldicarboxylat (BPDC) und Terphenyldicarboxylat (TPDC)

Bei den drei MOFs UiO-66, UiO-67 und UiO-68 handelt es sich um sogenannte isoretikuläre MOFs.^{20,46,47} Alle drei MOFs weisen durch die gleiche Netzwerktopologie eine allgemeine Formel der Form $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\text{Linker})_6$ auf.⁴³ Eine genauere Beschreibung des Aufbaus der UiO-MOFs und deren SBU folgt an späterer Stelle bei der genauen Beschreibung von UiO-66.

Zusätzlich zu den genannten UiO-MOFs gibt es noch weitere MOFs, die isostrukturell zu den UiO-MOFs sind, also durch die gleiche SBU einen gleichen Aufbau besitzen. Beispiele für solche MOFs sind MOF-801, welches auch Zirconiumfumerat genannt wird, oder HHU-1.^{9,48} Dabei verwenden beide sehr kurze Linkermoleküle. Im Falle von MOF-801 ist dies Fumarsäure und bei HHU-1 Acetylendicarbonsäure. Mit MOF-808 gibt es auch Strukturen mit Trimesat (abgeleitet von der Trimesinsäure) als Linker, welches als dreizähliger Linker eingebaut wird.⁴⁸

Neben der Variation der Linker, können zur UiO-Reihe isostrukturelle MOFs auch mit anderen vierwertigen Metallionen wie Cer und Hafnium synthetisiert werden.^{49,50}

1.2.1. UiO-66

UiO-66 zählt unter den MOFs der UiO-Reihe zu den am besten erforschten und am breitesten angewendeten MOFs. Ideales UiO-66 besitzt die Summenformel $Zr_6O_4(OH)_4BDC_6$.⁵¹ Die Linkermoleküle können dabei vereinfacht werden, indem man CO_2 für BDC einsetzt, also nur das Carboxylat, so lässt sich die SBU allgemein durch die Summenformel $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ beschreiben.²⁰ Seit seiner Entdeckung 2008 wurde die Struktur von UiO-66 intensiv untersucht.^{20,52,53} Ideales UiO-66 baut dabei eine kubisch flächenzentrierte Topologie auf, welche im englischen mit **fcc** oder **fcu** abgekürzt wird (**fcc/fcu** = face-centered cubic).^{52,54}

Die SBU bildet ein oktaedrisches Cluster aus sechs eckenverknüpften ZrO_8 Einheiten, in denen Zirconium quadratisch-antiprismatisch mit den Sauerstoffatomen verknüpft ist. Im inneren Kern der SBU $Zr_6O_4(OH)_4$ werden die dreieckigen Flächen der Zr_6 -Oktaeder durch μ_3 -O- und μ_3 -OH-Gruppen abwechselnd verknüpft. Alle SBUs sind über je zwölf Terephthalat-Liganden mit den benachbarten SBUs verknüpft. Diese Koordinationszahl (12) stimmt mit der Koordinationszahl von Metallatomen in dichtegepackten Metallstrukturen überein und zählt zu den höchsten Koordinationszahlen in Metallorganischen Gerüstverbindungen. Durch diese Verknüpfung der SBUs werden tetraedrische und oktaedrische Hohlräume ausgebildet (Abb.7).^{20,55}

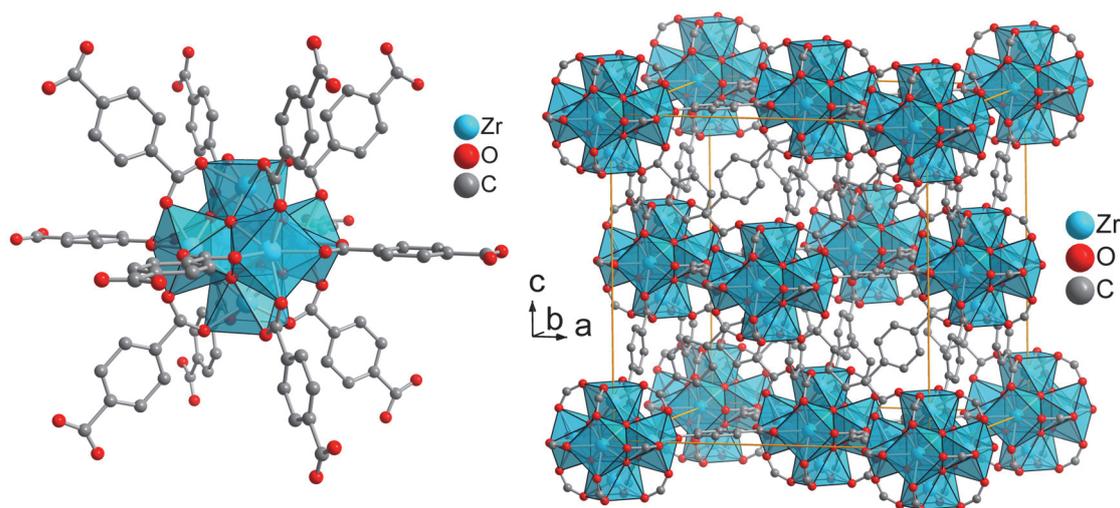


Abbildung 7 Struktur von UiO-66. Auf der linken Seite ist die SBU mit den 12 verbrückenden Linkermolekülen gezeigt und rechts die Packung entlang der a-, b- und c-Achse. Die Struktur wurde anhand der unter CCDC 837796 hinterlegten cif-Datei erzeugt.⁵² Nachdruck von Ref. 55. mit Genehmigung, © 2016, Royal Society of Chemistry.

Dabei sind die Hydroxy-Gruppen in der SBU schwach gebunden und können bei erhöhter Temperatur aus der SBU entfernt werden. Dabei wird bei 300 °C im Vakuum eine dehydroxylierte Form der SBU erzeugt, die die Form $Zr_6O_6(BDC)_{12}$ aufweist.⁵² Diese SBU weist dadurch freie Koordinationsstellen auf. Weiterhin sind die Zr-Zr Abstände in der dehydroxylierten Form unregelmäßig und es kommt zu einer „gestauchten“ (engl. squeezed) Struktur (siehe Abb. 8)

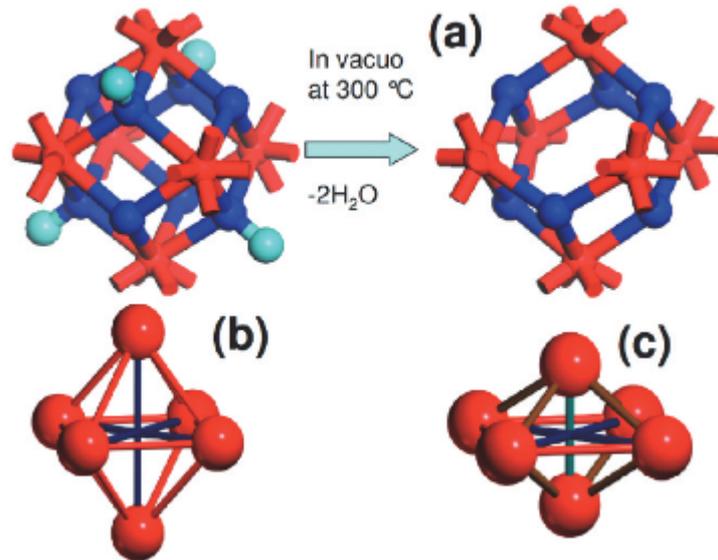


Abbildung 8 (a) Übergang von der hydroxylierten SBU zur dehydroxylierten UiO-66 SBU (b) ideale Symmetrie der Zr_6 -Oktaeder und (c) gestauchter, unregelmäßiger Zr_6 -Oktaeder. Nachdruck von Ref. 52. mit Genehmigung, © 2012, American Chemical Society.

UiO-66 zeichnet sich vor allem durch seine hohe chemische und thermische Stabilität aus. Bei der Auswertung thermogravimetrischer Untersuchungen können drei Gewichtsverluste für ideales UiO-66 beobachtet werden. Bis ca. 150°C wird restliches Lösungsmittel aus der Synthese aus den Poren entfernt. Im zweiten Schritt im Bereich von $300\text{-}500^\circ\text{C}$ kommt es zur beschriebenen Dehydroxylierung und danach zersetzt sich ab ca. 500°C der organische Linker. Dies ist bei ca. 550°C beendet und es ist nur noch anorganisches ZrO_2 übrig.⁵²

Mittlerweile sind noch weitere Phasen von UiO-66 bekannt, die keine kubisch flächenzentrierte Struktur aufbauen. Ebenso ist ein Polymorph von UiO-66 bekannt.

Bei dem Polymorph handelt es sich um EHU-30 (EHU= Euskal Herriko Unibertsitatea, Universität des Baskenlandes, Spanien), welches 2019 von Perfecto-Irigaray *et al.* entdeckt wurde.⁵⁶ EHU-30 besitzt eine hexagonale Kristallstruktur. Bei UiO-66 handelt es sich um das thermodynamisch stabile Produkt der Synthese von Zirkonium mit Terephthalsäure, während es sich bei EHU-30 um das kinetisch stabile Produkt handelt.^{56,57}

EHU-30 besitzt dabei die gleiche $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ SBU wie UiO-66, die aber nicht wie in UiO-66 12-fach verknüpft sind, sondern nur 8-fach.^{56,57}

Eine gut untersuchte Phase von UiO-66 ist die sogenannte **reo**-Phase.⁵¹ Diese Phase wird erhalten, wenn es Defektstellen im MOF gibt, die durch fehlende Metall-Cluster (engl. missing-cluster) erzeugt werden.⁵¹ Auf Defekte und Ihre Auswirkungen wird im nächsten Kapitel noch ausführlicher eingegangen. Die **reo**-Phase weist dabei eine in Bezug auf ideales UiO-66 reduzierte Linkerkonnektivität auf. Dadurch ergibt sich für die **reo**-Phase auch eine Änderung der Struktur zu einer kubisch primitiven Phase. Es ist allerdings wichtig zu betrachten, dass diese Phase normalerweise als gemischte Phase mit **fcu**-UiO-66 erzeugt wird, da nicht in jeder Einheit ein Defekt vorliegt.⁵¹ Die **reo**-

Phase wird durch den Einsatz von Modulatoren, meistens Monocarbonsäuren, erhalten. So wurde die reo-Phase unter anderem durch den Einsatz von Ameisensäure erhalten.⁵¹ Dabei können diese Modulatoren auch einen positiven Einfluss auf die Stabilität, Porosität, Katalyse und andere Eigenschaften von UiO-66 haben.⁵¹

Mechanistisch wird die **reo**-Phase erhalten, indem erst eine $Zr_6O_6(BDC)_{12}^{12-}$ -Einheit aus dem MOF entfernt wird, wodurch eine 12-fach positiv geladene Einheit entsteht, die dann durch Einbau von Monocarboxylatliganden die Ladung wieder ausgleicht (Abb. 9).⁵¹

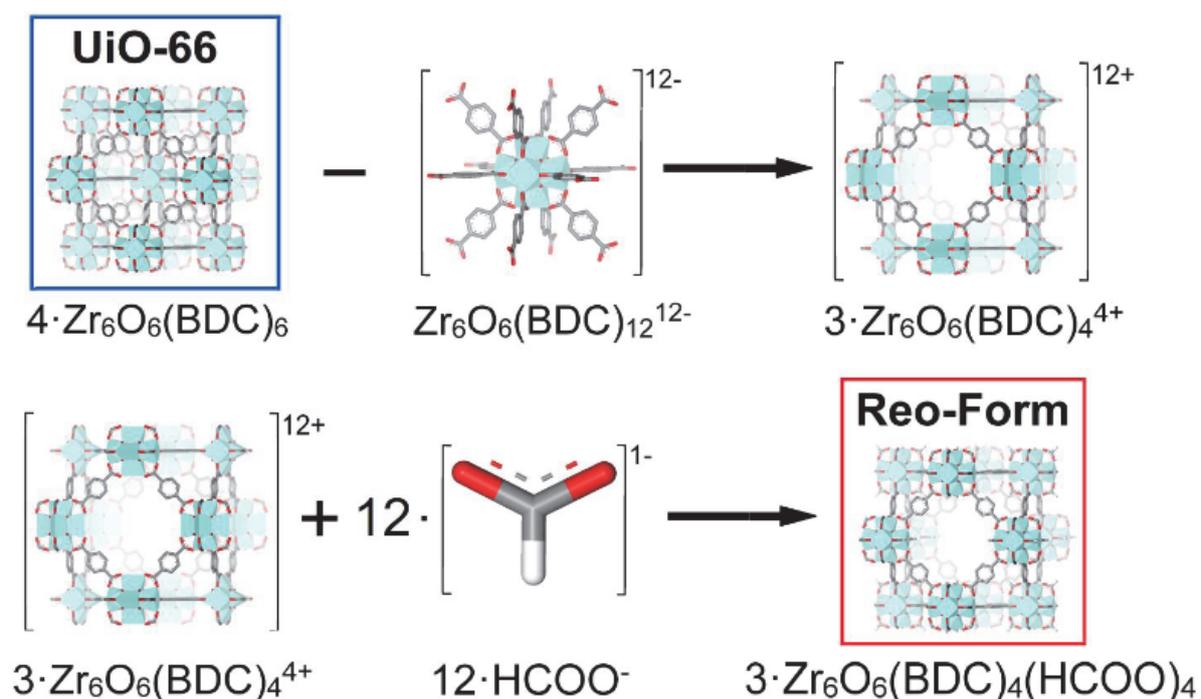


Abbildung 9 Schematischer Weg von **fcu**-UiO-66 zu **reo**-UiO-66. Der Name **Reo-Form** bezeichnet hier die durch Formiat-Liganden ergänzte **reo**-Phase. Nachdruck von Ref. 51, mit Genehmigung, © 2016, American Chemical Society.

2018 konnten Ermer *et al.* eine weitere Phase von UiO-66 nachweisen.⁵⁸ Bei der Verwendung einer Terephthalat-haltigen ionischen Flüssigkeit wurde durch Pulverröntgendiffraktometrie eine von der fcu-Struktur abweichende Phase erhalten. Ihre Untersuchungen konnten zeigen, dass diese neue Phase in einer hexagonal dichtesten Packung kristallisiert (eng. hexagonal close packed, **hcp**).⁵⁸ In weiteren Arbeiten konnte die **hcp**-Phase unter Verwendung der Modulatoren Essigsäure bzw. Salzsäure erhalten werden.^{59,60} Weiterhin wurde **hcp** UiO-66 auch mit Poly(ethylenterephthalat) (PET) als Linker-Quelle erhalten und auch mit Hafnium als Metallquelle.^{61,62}

Die SBU der **hcp**-Phase kann auf zwei Arten beschrieben werden. Sie kann einerseits als zwei über sechs OH-Gruppen verbrückte $Zr_6O_4(OH)_4$ -Einheiten betrachten werden. So wird die Ähnlichkeit zu UiO-66 deutlich.

Weiterhin kann die SBU auch als $Zr_{12}O_8(OH)_{14}$ -Einheit betrachtet werden (siehe Abbildung 10).

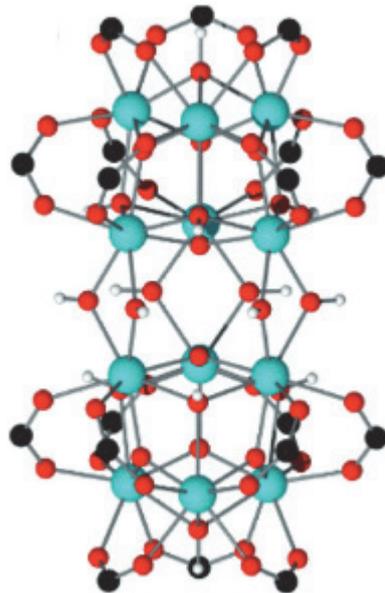


Abbildung 10 Zr_{12} -Cluster wie es in **hcp** UiO-66 gefunden wird. Adaptiert aus Ref. 58, mit Genehmigung, © 2018, Royal Society of Chemistry.

Diese ist dann über 18 Terephthalat-Liganden mit den benachbarten SBUs verbunden. Die verbundenen Cluster formen dadurch wellenförmige Ketten entlang der a- und b-Achse und mit Kanälen entlang der c-Achse (Abbildung 11)

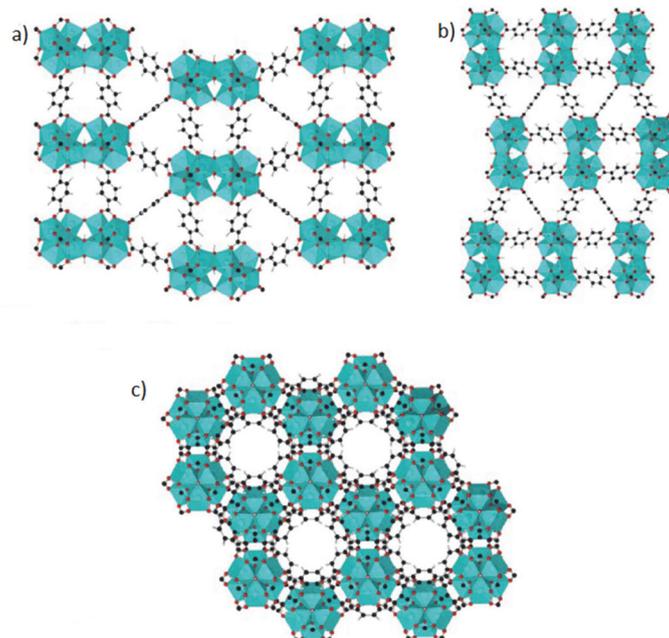


Abbildung 11 Struktur von **hcp** UiO-66 entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) der c-Achse. Die Zirconium-Cluster sind als cyanfarbene Polyeder dargestellt, die über die Linkermoleküle verbunden sind. Adaptiert aus Ref. 58, mit Genehmigung, © 2018, Royal Society of Chemistry.

Eine Identifikation der **hcp**-Phase kann dabei gut über die Unterschiede in den Pulverröntgendiffraktogrammen mit der **fcu**-Phase erfolgen.^{58,61}

UiO-66 kann weiterhin auch funktionalisiert werden. Dies kann durch Modifikation des Linkers passieren, oder durch das Einbringen von Modulatoren während oder postsynthetisch nach der Synthese. Auf Funktionalisierungen mittels Verwendung von Modulatoren wird im Kapitel 4.2 weiter eingegangen.

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten bekannt, um die Terephthalsäure direkt zu funktionalisieren. Beispielsweise kann so eine Aminofunktion $-NH_2$ oder eine Thiol-Funktion $-SH$ eingeführt werden.^{63,64}

1.2.2. Defektstellen in Zr-MOFs

In der Synthese von MOFs aus der UiO-Reihe spielen Defektstellen eine wichtige Rolle. Defektstellen in UiO-66 wurden schon früh in der UiO-Forschung entdeckt und untersucht.^{51,52}

Defektstellen bezeichnen dabei Abweichungen vom idealen Kristallgitter. Dies fiel erstmals bei einer genauen thermogravimetrischen Analyse von UiO-66 auf, bei der das ermittelte Verhältnis zwischen dem Massenverlust des Linkers und der am Ende der Verbrennung übriggebliebenen ZrO_2 nicht mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmte.⁵²

Daraufhin wurden Studien durchgeführt, Defekte im Kristallgitter von UiO-MOFs gezielt herbeizuführen. Dies gelingt durch die Verwendung von Modulatoren in der Synthese. Dafür können sowohl HCl als auch Monocarbonsäuren verwendet werden.^{51,65} Es wurden daher in der Literatur verschiedenste Monocarbonsäuren wie zum Beispiel Benzoesäure, Essigsäure oder Ameisensäure verwendet.^{51,66}

Diese Modulatoren werden dabei stöchiometrisch in deutlichem Überschuss zu Metallsalz und Linker eingesetzt und beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften der gebildeten MOFs. Außerdem ist der pK_s -Wert von hohem Einfluss. Shearer *et al.* fanden heraus, dass mehr Defektstellen im MOF entstehen, wenn der pK_s -Wert des Modulators sinkt und dessen Konzentration steigt.⁵¹ Der Einfluss auf die Eigenschaften des MOFs werden dabei durch eine verlangsamte Bildung des MOFs zurückgeführt, da die Linkermoleküle bei der MOF-Bildung in Konkurrenz zum Modulator, der in größerer Menge vorhanden ist, steht.^{65,67} Im Falle von HCl wird die Wirkung als Modulator dadurch erklärt, dass die Bildung des MOFs beschleunigt wird, indem der Zirconium-Präkursor, also z.B. Zirconiumchlorid ($ZrCl_4$) oder Zirkonylchlorid ($ZrOCl_2$) hydrolysiert wird, wodurch die Keimbildung beschleunigt wird.⁶⁷

In MOFs finden sich zwei verschiedene Arten von Defekten (siehe Abb. 12). Dabei können ganze Metall-Cluster, also SBUs fehlen (engl. missing-cluster defects) oder einzelne Linkermoleküle, welche die SBUs miteinander verknüpfen. (engl. missing-linker defects).⁵¹ Diese Defekte können dann von Wassermolekülen, OH-Gruppen oder durch Modulatormoleküle besetzt werden.

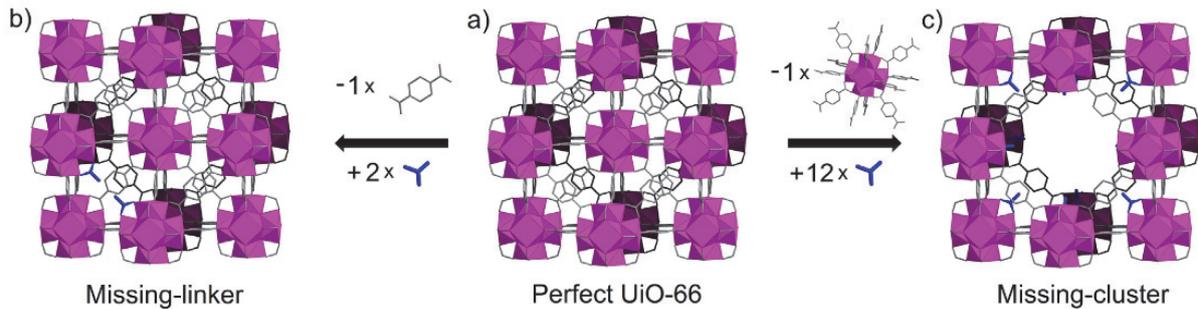


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Generierung von Defektstellen in idealen UiO-66 (a), dabei wird in (b) ein Linkermolekül durch zwei Modulatormoleküle ausgetauscht (missing-linker) und in (c) wird eine SBU $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BDC})_{12}^{12-}$ Einheit durch 12 Modulatormolekülen ausgetauscht. Nachdruck von Ref. 67, © 2017, mit Genehmigung, Elsevier.

Dabei führen missing-cluster Defekte zu der in Kapitel 1.2.1 beschriebenen **re_o**-Phase von UiO-66.⁵¹ Diese kann mittels Pulverröntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Dabei tritt im Diffraktogramm von UiO-66 mit fortschreitender Umwandlung in die **re_o**-Phase, also durch die größere Anzahl an missing-cluster Defekten, ein zusätzlicher breiter Reflex (engl. broad peak) im Bereich von 2-7 °2θ auf.⁵¹ Die Intensität dieses Reflexes ist von der Menge an missing cluster Defekten abhängig. Shearer *et al.* zeigten, dass die Menge an missing-cluster Defekten von der Wahl des Modulators und der Modulatorkonzentration abhängig ist. Den deutlichsten broad peak beobachteten sie bei hohen Konzentrationen an Trifluoressigsäure.⁵¹

Diese Defekte haben dabei auf viele Eigenschaften der MOFs einen Einfluss. Einer der hervorstechendsten ist der Einfluss auf die Porosität von MOFs. So zeigten Shearer *et al.* in ihren Experimenten mit den Modulatoren Essigsäure, Ameisensäure, Difluoressigsäure und Trifluoressigsäure, dass die Oberfläche von UiO-66 durchgängig mit dem Einbringen von Modulatormolekülen und so dem Erzeugen von Defektstellen stieg. Wies unmodifiziertes UiO-66 noch eine BET Oberfläche von 1175 m²/g auf, so stieg diese bis zu einer BET Oberfläche von 1777 m²/g bei der Nutzung von Trifluoressigsäure.⁵¹ Auch Einflüsse auf die thermische Stabilität, die Azidität und Basizität, die mechanischen Eigenschaften und die katalytischen Eigenschaften von UiO-66 konnten nachgewiesen werden.^{67,68}

Weitere Einflüsse zeigen sich auch in der Morphologie der erhaltenen Kristallite, welche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden kann. Shearer *et al.* zeigten dabei vor allem bei Essigsäure und Ameisensäure, wie die Kristallite sich von einer kubischen Form zu einer oktaedrischen veränderten (Abb. 13).⁵¹

Increasing Modulator Concentration

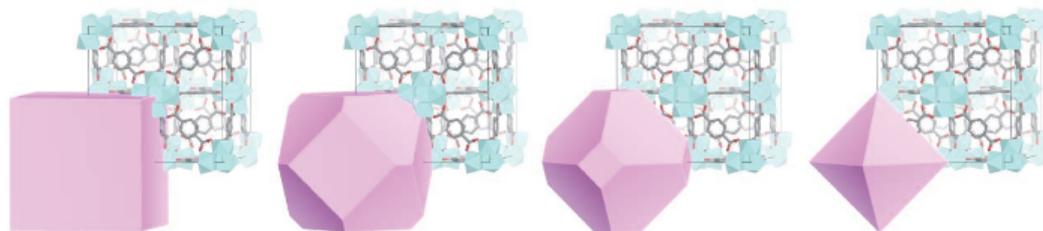


Abbildung 13 Veränderung der Morphologie der erhaltenen UiO-66 Kristallite durch steigende Modulatorkonzentration von Ameisensäure oder Essigsäure. Nachdruck von Ref. 51, mit Genehmigung, © 2016, American Chemical Society.

Defektstellen und deren Anzahl können dabei über Titration, NMR-Spektroskopie oder thermogravimetrische Analysen quantifiziert werden.^{51,69}

Auch durch das Einbringen der Modulatormoleküle in das UiO-Gerüst können die Eigenschaften des MOFs verändert werden. Dabei können zusätzliche Eigenschaften und auch funktionelle Gruppen in das UiO-Grundgerüst eingebaut werden. Marshall *et al.* konnten zum Beispiel verschiedene Aminosäuren, wie L-Prolin, erfolgreich in UiO-MOFs wie UiO-67(Hf), also UiO-67 mit Hafnium als Metallatom, einbauen.⁷⁰ Neben dem direkten Einbau von Modulatoren können diese auch postsynthetisch in UiO-MOFs eingebracht werden. Dabei wird ausgenutzt, dass Monocarbonsäuren an durch Defekte erzeugte freie Koordinationsstellen binden können.⁷¹ Passiert dies postsynthetisch, so wird dieser Ansatz in der Literatur als postsynthetischer Ligandenaustausch (engl. postsynthetic ligand exchange, PSE) oder auch als lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch (engl. solvent-assisted linker exchange, SALE) bezeichnet.⁷² Dabei wird vermutet, dass die Modulatoren sowohl an freie, durch Defekte gebildete, Koordinationsstellen binden können, aber auch einzelne Linkermoleküle aus dem MOF verdrängen können. Mittels solcher Verfahren können zum Beispiel Thiol-Funktionen in das UiO-Gerüst eingebracht werden, um Schwermetalle wie Quecksilber oder Silber aus wässrigen Lösungen bzw. Abwässern zu entfernen.^{72,73}

1.3 Raman-Spektroskopie

1.3.1 Allgemeines

Wie die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) zählt die Raman-Spektroskopie zu den Schwingungsspektroskopien. Von Schwingungsspektroskopie spricht man immer dann, wenn Schwingungen von chemischen Gruppen in den Molekülen im Rahmen der analytischen Messmethode angeregt werden.⁷⁴

Die Grundlage für die Raman-Spektroskopie, der sogenannte Raman-Effekt, wurde erstmals 1923 theoretisch von Smekal im Jahr 1923 vorhergesagt.⁷⁵ 1928 konnte er dann von C. V. Raman und K. S. Krishnan experimentell gefunden werden.⁷⁶

Beim Raman-Effekt kommt es zu einer Änderung der Polarisierbarkeit α durch eine Deformierung der Elektronenhülle eines Moleküls bei der Anregung mit monochromatischem Licht.⁷⁵ Dadurch bildet sich ein induziertes Dipolmoment μ aus. Bei der Infrarotspektroskopie hingegen wird das permanente Dipolmoment eines Moleküls durch Anregung verändert.⁷⁵ Das induzierte Dipolmoment kann durch Formel (3) beschrieben werden:

$$\mu = \alpha E \quad (3)$$

Mit μ = induziertes Dipolmoment; α = Polarisierbarkeit; E = Feldstärke der Lichtwellen⁷⁷

Treffen die Photonen des einfallenden Laserlichts auf ein Molekül, so werden die Valenzelektronen durch deren Energie in einen Schwingungszustand versetzt, der energetisch aber noch unter einem HOMO-LUMO Übergang liegt.⁷⁵ Die Relaxation aus diesem angeregten Zustand kann über drei Wege passieren.

1) Wird ein Photon abgegeben, welches die gleiche Frequenz besitzt wie das einfallende Photon, so spricht man von einem elastischen Stoß an der Elektronenhülle. Mathematisch bedeutet dies, dass monochromatisches Licht der Frequenz ω_1 eingestrahlt wird und Streulicht der Frequenz ω_1 vom Molekül ausgestrahlt wird. Dieses Streulicht besitzt keine weiteren Auswirkungen auf den Schwingungszustand des Moleküls und bietet in der Raman-Spektroskopie keine auswertbaren Informationen. Dieses gestreute Licht wird auch **Rayleigh-Streuung** genannt. Die Rayleigh-Streuung ist der am häufigsten auftretende Relaxationsweg nach der Anregung mit monochromatischer Strahlung.⁷⁸

Die beiden anderen Wege werden häufig unter dem Begriff Raman-Streuung zusammengefasst. Bei ihnen handelt es sich um die Stokes-Streuung und die Anti-Stokes-Streuung (Abb. 14).⁷⁸

2) Bei der **Stokes-Streuung** kommt es zu einem inelastischen Stoß, sodass ein Photon mit niedrigerer Frequenz ausgesandt wird. Dies kann mit $\omega_1 - \omega_M$ beschrieben werden, wobei ω_M die Frequenz der Molekülschwingung ist.⁷⁸

3) Bei der **Anti-Stokes-Streuung** kommt es zu einem hyperelastischen Stoß an der Elektronenhülle des Moleküls. Dadurch wird ein Photon emittiert, dessen Frequenz größer ist als die Frequenz des

eingestrahlenen Photons. Dies kann dann passieren, wenn ein bereits im angeregten Schwingungszustand befindliches Molekül durch Photonen in sogenannte virtuelle Elektronenschwingungen versetzt wird. Das beim Relaxieren emittierte Photon hat eine Frequenz, die sich aus der Summe von Erregerfrequenz ω_1 und der Molekülschwingungsfrequenz ω_M zusammensetzt. Es ergibt sich als Term $\omega_1 + \omega_M$.⁷⁸

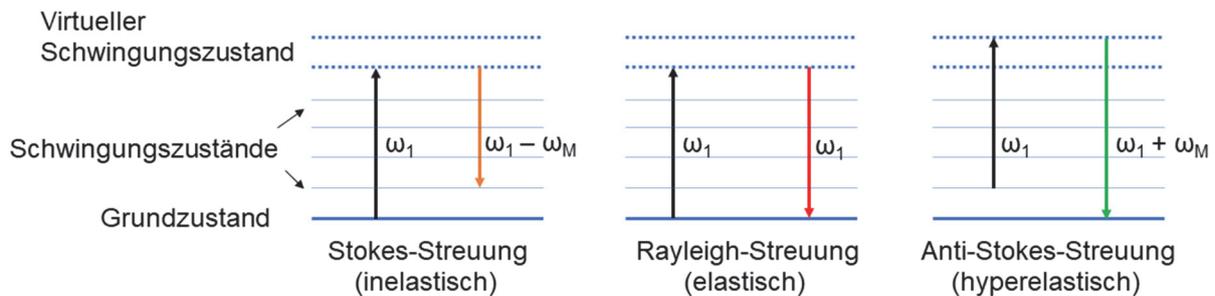


Abbildung 14 Stokes-, Rayleigh- und Anti-Stokes- Streuung.

Dabei muss beachtet werden, dass der größte Teil des eingestrahlenen Lichts die Probe ohne Wechselwirkung mit den Molekülen durchquert und damit keinen Beitrag zum Raman-Spektrum liefert. Etwa ein Lichtquant unter zehntausend wird elastisch gestreut, was einen Beitrag zur Rayleigh-Streuung liefert. Dieses trägt keine Information zu den Molekülschwingungen und wird daher herausgefiltert.

Die interessante Raman-Streuung, also Stokes- und Anti-Stokes-Streuung, in denen die Information zu den Molekülschwingungen vorhanden sind, sind allerdings mit einer Quantenausbeute von ca. 10^{-8} noch schwächer.⁷⁵ Aus diesem Grund werden in Ramanspektrometern Laser (engl. LASER = light amplification by stimulated emission of radiation) zur Anregung verwendet, da diese monochromatisches Licht mit hoher Intensität liefern. Nutzbare Anregungswellenlängen für die Laser in Ramanspektrometern sind vielfältig und liegen in einem Bereich von ca. 200 nm⁷⁹ bis in den Nahinfrarotbereich bei 1064 nm.⁸⁰ Die Auswahl des Lasers hat großen Einfluss auf die Raman-Spektren. Die Intensität der Raman-Streuung ist dabei proportional zu λ^{-4} , wobei λ der Anregungswellenlänge des Lasers entspricht.⁸¹ Allerdings können bei niedrigeren Anregungswellenlängen Fluoreszenzphänomene zu Störungen in der Messung führen.⁸² Die Verwendung von Lasern im Nahinfrarotbereich (NIR, engl. near-infrared) minimiert dabei Fluoreszenzphänomene in Raman-Spektren.⁸⁰

1.3.2 Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS)

Bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie, im englischen mit dem Akronym SERS betitelt (engl. surface-enanced Raman scattering oder auch surface-enanced Raman spectroscopy), handelt es sich um eine Sonderform der Raman-Spektroskopie.

Der SERS-Effekt wurde erstmals von Fleischmann *et al.* 1973 beobachtet und 1974 publiziert. Fleischmann *et al.* beobachteten damals mittels Raman-Spektroskopie die Adsorption von Pyridin an einer aufgerauten Silberelektrode.⁸³ Die dabei beobachteten Effekte konnten aber erst drei Jahre später, im Jahre 1977, von Jeanmaire *et al.* interpretiert werden.⁸⁴ Danach war der SERS-Effekt für lange Zeit nur einer kleinen Gruppe von Wissenschaftlern bekannt, die sich vorwiegend mit Raman-Spektroskopie und Elektrochemie beschäftigten. Dies änderte sich im Jahr 1997, als es den Arbeitsgruppen um Nie *et al.* und Kneipp *et al.* gelang, den SERS-Effekt für die Einzelmolekül-Spektroskopie zu nutzen.^{85, 86} Damit konnte gezeigt werden, dass der SERS-Effekt ähnlich sensitiv sein kann, wie z.B. die Fluoreszenz-Spektroskopie. Seitdem findet der SERS-Effekt eine breitere Aufmerksamkeit und die Anzahl an Publikationen ist stark gestiegen. Seit der Entdeckung des SERS-Effektes gibt es eine stetig steigende Anzahl an Veröffentlichung zu diesem Thema. Ende Juli 2020 (31.07.2020, 17:22 Uhr) verzeichnet die Datenbank „SciFinder“ für das Stichwort „SERS“ 34014 Suchergebnisse.

Wird der SERS-Effekt mit der klassischen Raman-Spektroskopie verglichen, so besteht der größte Unterschied darin, dass für den SERS-Effekt die Anwesenheit von Metall-Nanostrukturen nötig ist. Beim SERS-Effekt ist es wichtig, dass nicht nur die Interaktion vom Laserlicht mit Molekülen betrachtet wird, sondern auch die Interaktion mit den Nanostrukturen. Dabei erfolgt diese Interaktion über die Plasmonen.

Als Plasmon wird eine kollektive Oszillation von Elektronen in Metallen bezeichnet.⁸⁷ Diese Oszillation besitzt dabei eine festgelegte Frequenz. Die Plasmonenresonanz wird nur bei Nanopartikeln beobachtet, da die Anregung von Plasmonen durch elektromagnetische Strahlung im Volumenmaterial nicht erlaubt ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich im Volumenmaterial die Dispersionskurven der Photonenenergie und der Plasmonen niemals kreuzen.^{87,88} Bei der Anregung von Plasmonen in Nanomaterialien kommt es durch ein von außen wirkendes elektromagnetisches Feld zur Verschiebung einer Elektronengaswolke um positiv geladene Metallionen im Bezug zur Position im Gleichgewicht. In Nanopartikeln kann das elektrische Feld durch eingestrahktes Licht dabei ins Metall eindringen und die Leitungselektronen polarisieren. Bei Plasmonen in Nanopartikeln, die kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind, verbreiten sich die Anregungen nicht selbst weiter. Daher werden diese Plasmonen auch „lokalisierte Oberflächenplasmonen“ (engl. localized surface plasmons LSP) genannt, weil die Oszillation der Plasmonen über das gesamte Partikelvolumen verteilt ist.^{88,89}

Die lokalisierten Oberflächenplasmonen in Nanopartikeln können auch als „Nanoantennen“ bezeichnet werden.^{90,91} Bei resonanter Anregung der Leitungsbandelektronen kommt es zu einer Oszillation dieser, was zu einer Ladungstrennung führt. Diesen Resonanzeffekt nennt man auch lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (eng. localized surface plasmon resonance, LSPR).⁹⁰ Der entstehende induzierte Dipol ist dabei abhängig von der Polarisierbarkeit des Metalls und der elektrischen Feldstärke des einfallenden Lichts. Das Vorzeichen des entstandenen induzierten, lokalisierten Dipols ändert sich dabei periodisch mit dem Winkel der Frequenz des einfallenden Lichts (bzw. der einfallenden

elektromagnetischen Welle) und kann als Hertz'scher Dipol bezeichnet werden. Dieser kann als Antenne auf Nanogröße aufgefasst werden, da der Dipol elektromagnetische Strahlung gleicher Frequenz zur eingehenden Strahlung aussenden kann.⁹⁰

Beim SERS-Effekt kommt es zu einer Anregung der delokalisierten Elektronen im Leitungsband der Nanopartikel durch das Laserlicht. Eine einfache Analogie zum Verständnis dieser Anregung bietet der angetriebene harmonische Oszillator (engl. driven harmonic oscillator), bei dem eine Oszillation mit großer Amplitude durch eine externe periodische Kraft stattfindet.⁹⁰ Gemäß dem Modell des harmonischen Oszillators ist die Eigenfrequenz ω dabei nur von der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ abhängig:

$$\omega = (k/\mu)^{1/2} \quad (4)$$

Wird dies nun auf die Interaktion von Licht mit den Plasmonen der Nanopartikel angewendet, so muss die resonante Anregung der delokalisierten Elektronen im Leitungsband der Nanopartikel betrachtet werden. Dies wird dann als Plasmaoszillation bezeichnet.⁹⁰ Die externe antreibende Kraft ist eine elektromagnetische Welle, also das einfallende Licht des Lasers.

Die maximale Resonanzfrequenz ω_{\max} ist vor allem von der dielektrischen Funktion des Metalls ϵ_{Metall} und der dielektrischen Funktion des Umgebungsmediums $\epsilon_m(\omega)$ abhängig.

Häufig verwendete Metalle für die Nanostrukturen in SERS-Experimenten sind Gold und Silber, da die Absorptionsbanden ihrer Plasmonenresonanz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. Bei einer resonanten Anregung kommt es durch das oszillierende elektrische Feld des Lasers zu einer Ladungstrennung in den Nanopartikeln. Dies passiert durch die Oszillation der Elektronen im Leitungsband. Nennenswerte, wichtige Parameter des Laserlichts sind die Amplitude E_0 und die Winkelfrequenz ω_{inc} . Diese Resonanz wird auch lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz genannt (engl. localized surface plasmon resonance, LSPR) genannt.⁹⁰

Dadurch entsteht ein induzierter Dipol μ_{ind} , welcher von der Polarisierbarkeit des Metall-Nanopartikels α_{Metal} und der elektrischen Feldstärke $E(\omega_{\text{inc}})$ abhängig ist:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_{\text{metal}} E_0(\omega_{\text{inc}}) \quad (5)$$

Das Vorzeichen dieses induzierten Dipols μ_{ind} wechselt mit der Winkelfrequenz ω_{inc} periodisch, wodurch diese elektromagnetische Anregung durch die elektromagnetische Welle als Hertz'scher Dipol mit Nanostrukturen verstanden werden kann. Dieser Dipol kann nun elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz ω_{inc} aussenden. Jeder Nanopartikel, der also von elektromagnetischer Strahlung angeregt wird, sendet wiederum Strahlung gleicher Frequenz aus. Somit können Metall-Nanopartikel bei der Bestrahlung mit Laserlicht auch als Nanoantenne bezeichnet werden (Abb. 15).⁹⁰

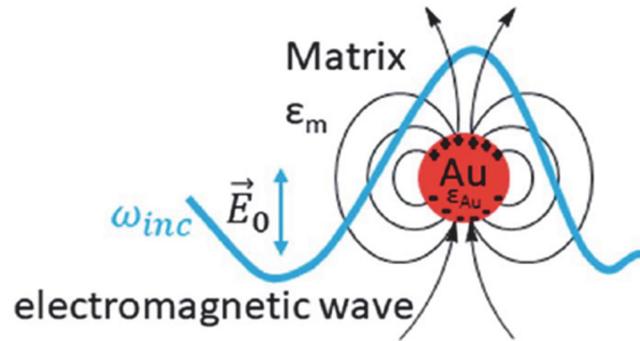


Abbildung 15 Nanopartikel als Nanoantenne durch LSPR-Anregung mit Laserlicht. Adaptiert aus Ref. 80, mit Genehmigung, © 2019, Royal Society of Chemistry.

Im Weiteren muss betrachtet werden, welche Interaktionen zwischen einem elektrischen Feld $E(\omega_{inc})$ und einem Molekül, welches sich nahe der Oberfläche eines Metallnanopartikels befindet, stattfinden (Abb. 16).



Abbildung 16 Interaktion eines eingestrahnten elektrischen Feldes ω_{inc} mit einem Beispielmolekül und Darstellung des ausgestrahlten Lichts $\omega_{inc} - \omega_{vib}$. Beide werden durch elastische Lichtstreuung durch die LSPR aktiven Nanopartikel verstärkt. Adaptiert aus Ref. 80, mit Genehmigung, © 2019, Royal Society of Chemistry.

Ähnlich wie bei der Anregung eines induzierten Dipols in einem Nanopartikel kann auch ein Dipol in einem Molekül von einfallendem Laserlicht induziert werden.

$$\mu_{ind} = \alpha_{molecule} E(\omega_{inc}) \quad (6)$$

Es müssen dabei μ_{ind} und die elektrische Feldstärke $E(\omega_{inc})$ als Vektorgrößen betrachtet werden, welche durch den Tensor α , also die Polarisierbarkeit des Moleküls, miteinander verknüpft werden. Dadurch kommt es zu drei Dipolmomenten bei Anregung des Moleküls, die den in Kapitel 1.3.1 eingeführten Relaxationen aus angeregten Schwingungszuständen entsprechen:

- 1) $\mu_{ind}(\omega_{inc}) =$ Rayleigh-Streuung
- 2) $\mu_{ind}(\omega_{inc} - \omega_{vib}) =$ Stokes-Streuung
- 3) $\mu_{ind}(\omega_{inc} + \omega_{vib}) =$ Anti-Stokes-Streuung

In Abbildung 16 ist dargestellt, wie die Frequenz-geshiftete Stokes Raman Streuung $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ ihrerseits wieder die Plasmonenresonanz in den nahen Metall-Nanopartikeln anregen kann. Wenn diese Strahlung wieder Moleküle anregt, zeigt dies deutlich, wie es zur Verstärkung der Raman-Signale durch den SERS-Effekt kommt.⁹⁰

Die gesamte Intensität einer Verstärkung von Raman-Signalen durch den SERS-Effekt ist somit vom eingestrahlten Licht ω_{inc} und dem ausgesendeten Licht $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ abhängig. Mathematisch kann dies durch Formel (7) ausgedrückt werden:⁹⁰

$$I_{SERS} = I(\omega_{inc})I(\omega_{inc} - \omega_{vib}) = |E_{inc}(\omega_{inc})|^2 |E(\omega_{inc} - \omega_{vib})|^2 \quad (7)$$

Der SERS-Effekt muss als Oberflächeneffekt betrachtet werden. Die Abhängigkeit der Intensität der verstärkten Raman-Signale I_{SERS} ist stark abhängig vom Abstand zur Oberfläche mit:⁹⁰

$$I_{SERS} \sim \frac{1}{r^{12}} = r^{-12} \quad (8)$$

Für einzelne sphärische Metall-Nanopartikel liegen die Signalverstärkungen (engl. enhancement factor EF) etwa in der Größenordnung von 10^3 , womit sich keine Einzelmolekülspektroskopie verwirklichen lässt.⁹⁰ Um zu verstehen, wie besonders hohe Signalverstärkungen erreicht werden können, müssen die Vorgänge in Regionen zwischen zwei oder mehr Partikeln betrachtet werden. Diese Regionen werden im englischen „hot spots“ genannt. Es handelt sich dabei um stark lokalisierte Bereiche mit einem Partikelabstand zwischen 1 und 5,5 nm. In diesen „hot spots“ konnten Verstärkungen im Bereich von 10^{10} – 10^{11} beobachtet werden. Vergrößerte sich der Abstand der Partikel über 5,5 nm hinaus, so sank die Verstärkung auf den Faktor 10^7 – 10^8 , wodurch die hohe Abhängigkeit vom Abstand der Partikel deutlich aufgezeigt wird.⁹⁰ Abstände unter einem Nanometer führen zu keiner weiteren Verstärkung, da Effekte wie der Tunneleffekt von Elektronen, die Verstärkung deutlich verringern.⁹⁰

Solche „hot spots“ können experimentell auf mehrere Wege erzeugt werden. 2009 gelang es Carmago *et al.*, „hot spots“ zwischen zwei Silber-Nanokuben zu isolieren und zu untersuchen, indem sie eine Form des Plasma-Ätzens (engl. plasma etching) verwendeten.⁹² Eine einfache Methode um mittels sphärischen Partikeln in Lösung „hot spots“ zu erzeugen, ist das hinzugeben von Salzen wie Kaliumchlorid, wodurch eine Agglomeration der Partikel induziert wird.^{80,93}

Theoretische Rechnungen konnten zeigen, dass die Plasmonenresonanz von Silber-Nanopartikeln höhere SERS-Verstärkungen zeigt als die von Gold-Nanopartikeln. Trotzdem haben Nanomaterialien aus Gold einen festen Platz in der Literatur, da Gold-Nanopartikel in der Regel stabiler bzw. inerte sind. Bei Messungen, bei denen die Anregung der Plasmonenresonanz im Nahinfrarotbereich stattfindet, werden gleich große Verstärkungen für beide Metalle beobachtet.⁹³ Weiterhin wurden in der Literatur auch bimetallische Nanokomposite z.B. aus Gold- und Silber- Nanopartikeln im Kern-Hülle Prinzip (engl. core shell) hergestellt, die dann für SERS-Experimente genutzt wurden.⁹⁴

SERS-Experimente sind dabei aber nicht auf sphärische Nanopartikel beschränkt. In der Literatur sind eine Vielzahl von Publikationen mit Nanorods,⁹⁵ Nanostars,⁹⁶ Nanowires⁹⁷ oder auch core shell-

umhüllten Partikeln veröffentlicht worden.⁹⁸ Auch in Mikrofluidik-Systemen wurden unterschiedliche SERS-Substrate eingebaut, um Messungen im Durchflussverfahren durchzuführen.⁹⁹

Von Interesse ist der SERS-Effekt auch, weil die verwendeten Nanomaterialien noch weiter modifiziert werden können. So können sogenannte Reportermoleküle an die Oberfläche aufgebracht werden, die dann weitere spezifische Moleküle an sich binden, um diese so mit niedrigeren Nachweisgrenzen oder in Substanzgemischen nachweisen zu können.¹⁰⁰

Der SERS-Effekt lässt sich dabei auch auf Sonderformen der Raman-Spektroskopie anwenden. Bei der spitzenverstärkten Raman-Spektroskopie (engl. tip-enhanced Raman spectroscopy) werden LSPR-aktive Spitzen eingesetzt, mit denen Proben abgerastert werden können, wie es in ähnlicher Form auch bei der Rasterkraftmikroskopie getan wird.¹⁰¹ Noch höhere Signalverstärkungen bis zum Faktor 10^{14} können erreicht werden, wenn der eingesetzte Laser einem elektronischen Übergang des Analyten entspricht. Dadurch kommt es zu einem Resonanzeffekt. Diese Form der Spektroskopie wird in der Literatur mit dem Begriff „oberflächenverstärkte Resonanz Raman Streuung“ (engl. surface enhanced resonance Raman scattering, SERRS) bezeichnet.¹⁰² Diese Sonderform der Raman-Spektroskopie kann als Kombination zweier bekannter Raman-Methoden, nämlich SERS und Resonanz-Raman-Spektroskopie, verstanden werden.¹⁰³

Die Forschungsansätze, für die der SERS-Effekt genutzt wird, gestalten sich vielfältig.

Gerade wenn äußerst geringe Spuren von Molekülen detektiert werden sollen, bietet sich der SERS-Effekt mit seiner hohen Sensitivität durch die hohe Signalverstärkung an. Gerade für sicherheitsrelevante Anwendungen werden immer wieder analytische Techniken gesucht, die noch einfachere Probenvorbereitung und niedrigere Detektionsgrenzen aufweisen. So gibt es viele Veröffentlichungen, die sich auf das Detektieren von Sprengstoffen mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie beziehen.¹⁰⁴ Dabei ist nicht nur eine Detektion im festen Aggregatzustand von Interesse, sondern auch Detektionen in der Gasphase, wenn minimale Spuren von Sprengstoffen in die Atmosphäre abgegeben werden¹⁰⁵ und in Lösung.^{104b} Weiterhin wurde auch ein Nachweis von explosiven Stoffen wie Pikrinsäure in Wasser mittels SERS-Spektroskopie untersucht.¹⁰⁶ Diese Forschung wird sehr anwendungsorientiert gestaltet, sodass zum Beispiel SERS-Substrate für Wischtests entwickelt werden,¹⁰⁷ oder die SERS-Experimente an tragbare Raman-Spektrometer angepasst werden.¹⁰⁸

Eine weitere ähnliche Anwendung für den SERS-Effekt ist das Detektieren kleinster Spuren chemischer Waffen¹⁰⁹ oder von Pestiziden.¹¹⁰

Die niedrigen Detektionsgrenzen machen den SERS-Effekt auch für forensische und sportrechtliche Untersuchungen interessant. So beschäftigten sich immer wieder Veröffentlichungen mit dem Nachweis von Drogen,¹¹¹ Medikamenten¹¹² und Dopingmitteln.¹¹³ Viele dieser Veröffentlichungen untersuchen auch den direkten Nachweis dieser Substanzen aus Körperflüssigkeiten wie Urin,¹¹⁴ Blut¹¹⁵ oder Speichel.¹¹⁶

Auch für medizinische Anwendungen wird der SERS-Effekt in der Literatur erforscht. SERS-Verfahren wurden angewandt, um Krebserkrankungen zu erkennen und zu verfolgen.¹¹⁷ Auch andere Erkrankungen, wie z.B. eine Autoimmunerkrankung wie das Sjögrens Syndrom wurden mittels SERS-

Experimenten diagnostiziert.¹¹⁸ SERS-Verfahren konnten auch zur Detektion von Bakterien und Viren eingesetzt werden, um so potentielle Krankheitserreger in Wasserquellen nachzuweisen oder zur Diagnostik in Krankheitsfällen beizutragen.^{119,120}

In der Bioanalytik kann die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie als Technik in Immunassays eingesetzt werden, da sie hochsensitiv,¹²¹ gut automatisierbar¹²² und unempfindlich gegenüber Fotobleichung (engl. photobleaching) und quenchenden Effekten ist.¹²³

Auch zur Analytik von Vorgängen in lebenden Zellen konnte der SERS-Effekt schon erfolgreich eingesetzt werden.¹²⁴

Die Möglichkeit, Verunreinigungen schon in sehr kleinen Mengen zu detektieren, kann auch in der Lebensmittelüberwachung eingesetzt werden.¹²⁵

Um SERS-Substrate auf Ihre Eigenschaften zu untersuchen, werden häufig Versuche mit Rhodamin 6G (Abb. 17) durchgeführt.¹²⁶ Da dieser Laserfarbstoff eine sehr hohe Quantenausbeute hat, eignet er sich gut, um das Detektionslimit eines neuen SERS-Substrates zu ermitteln, da hier sichergestellt werden kann, dass die Detektionsgrenze nur vom SERS-Substrat beeinflusst wird und nicht zusätzlich dadurch, dass sich der Analyt nur schlecht anregen lässt.

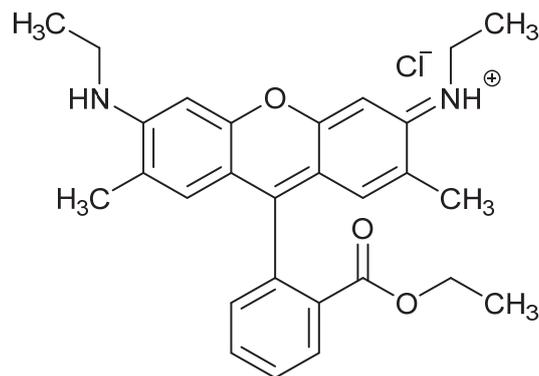


Abbildung 17 Rhodamin 6G

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der SERS-Effekt eine variabel einsetzbare Technik für hochsensitive Analytik ist. Dabei ist er weitgehend unabhängig vom Aggregatzustand des Analyten und kann für eine Vielzahl an analytischen Aufgaben nutzbar gemacht werden.

Ebenso ist eine Nutzung dieser Technik dank portabler Raman-Spektrometer nicht auf den Laboreinsatz limitiert. Zahlreiche Veröffentlichungen konnten zeigen, dass diese Technik sich in einigen Fällen eignet, um Einzelmolekülspektroskopie durchzuführen, was sonst vor allem von der Fluoreszenzspektroskopie bekannt ist.

Weiterhin ist es möglich, SERS-Substrate stark an die Anforderungen einzelner Messungen anzupassen. Hier liegt allerdings auch einer der größten Nachteile der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie. Ein optimiertes Detektionslimit (engl. limit of detection, LOD) ist oft nur mit angepassten Nanomaterialien zu erreichen, welche extra und teilweise aufwändig hergestellt und getestet werden müssen. Dies limitiert den Nutzen außerhalb der Forschung stark, da es schwierig ist, kostengünstige und universell anwendbare SERS-Substrate herzustellen. Weiterhin erschwerend ist die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge des Lasers für viele spezifische Messungen. So muss abgewogen

werden, ob eine niedrigere Anregungswellenlänge wie z.B. 514 nm ein niedrigeres Detektionslimit ermöglichen würde, oder ob ein Nahinfrarotlaser genutzt werden muss, um eine Störung des Experimentes durch Fluoreszenzeffekte zu verhindern. Dies sorgt für hohe Kosten, wenn mehrere Laser bzw. Spektrometer genutzt werden müssen, um für jedes Experiment optimierte Bedingungen schaffen zu können.

Abseits dieser Punkte stellt die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie dennoch eine der vielseitigsten und hochsensitivsten Spektroskopien dar und kann prinzipiell mit jedem kommerziell erhältlichen Raman-Spektrometer durchgeführt werden.

1.4 Nanopartikel

1.4.1 Definition und Eigenschaften von Nanopartikeln

Nanopartikel werden im allgemeinen als diskrete Partikel mit einer Größe zwischen 1 und 100 Nanometern (nm) definiert.¹²⁷ „Nano“ leitet sich dabei vom griechischen Wort „*Nanos*“ ab, was so viel wie Zwerg heißt.

Ein Nanometer entspricht dabei einem Milliardstel Meter ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$).¹²⁷ Goesmann *et al.* verdeutlichen in einer Arbeit den Größenvergleich von Materialien im Nanobereich (Abb.18), wie etwa Hämoglobin oder das HI-Virus, mit größeren auftretenden Strukturen wie Bakterien, roten Blutkörperchen, oder dem Durchmesser eines menschlichen Haares.¹²⁷

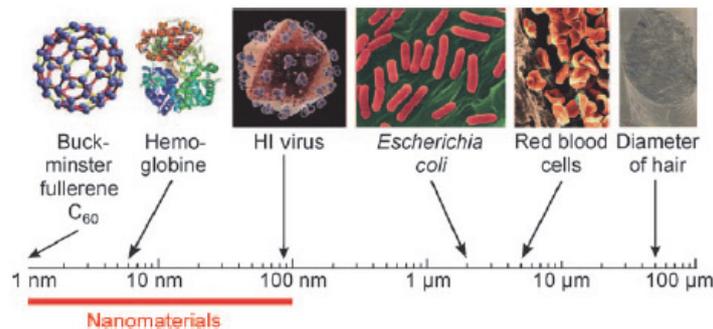


Abbildung 18 Einordnung von Nanomaterialien anhand Ihrer Größe. Nachdruck von Ref. 127, mit Genehmigung, © 2010, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Prägend für das unterschiedliche Verhalten von Nanopartikeln gegenüber Bulk- (bzw. Festkörper-) Materialien, ist das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Dies kann anhand eines Gedankenexperimentes, bei dem ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm in immer kleiner werdende Würfel geteilt wird, anschaulich gemacht werden (Abb. 19).

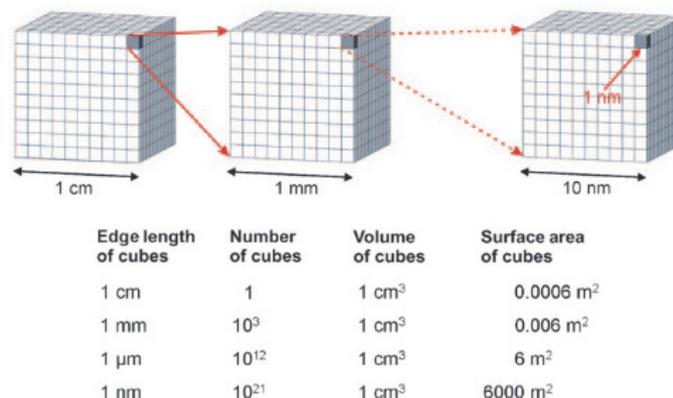


Abbildung 19 Gedankenexperiment zur äußeren Oberfläche von Nanopartikeln. Nachdruck von Ref. 127, mit Genehmigung, © 2010, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Wenn der Gesamtkubus in kleine Kuben mit 1 nm Kantenlänge eingeteilt wird, so steigt die Anzahl an Kuben und an äußerer Oberfläche deutlich.¹²⁷ Durch dieses Phänomen werden die chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln zunehmend von ihren Oberflächenatomen bestimmt. Dabei liegt dies vor allem an einer erhöhten Anzahl an schwächer gebundenen Atomen an der Oberfläche der Partikel. Daraus resultiert z.B. eine Schmelzpunktniedrigung für Metall-Nanopartikel wie Zinn¹²⁸ oder Gold¹²⁹, welche seit den 1960/1970er Jahren bekannt ist oder eine Erhöhung der Reaktivität, wie sie beispielsweise für katalytische Einsätze von Nanopartikeln¹³⁰ oder bei pyrophorem Eisen zu beobachten ist.¹³¹

Zur Synthese von Nanopartikeln gibt es zwei grundsätzliche Syntheserouten. Bei sogenannten „Top-Down“ Verfahren werden makroskopische Vorläufermaterialien wie reine Elemente durch physikalische Methoden wie das Vermahlen¹³² oder durch Laserablation¹³³ zu Nanopartikeln zerkleinert.

Im Labormaßstab wird meistens auf das „Bottom-Up“ Verfahren zurückgegriffen, bei dem von molekularen oder atomaren Vorläuferverbindungen ausgegangen wird. Aus diesen Verbindungen können dann unter anderem über die chemische Gasphasenabscheidung (engl. CVD = chemical vapor deposition)¹³⁴, biologische¹³⁵ oder nasschemische¹³⁶ Verfahren die Nanomaterialien aufgebaut werden.¹³⁷ Abbildung 20 zeigt eine schematische Darstellung von Top-Down und Bottom-Up Ansatz.

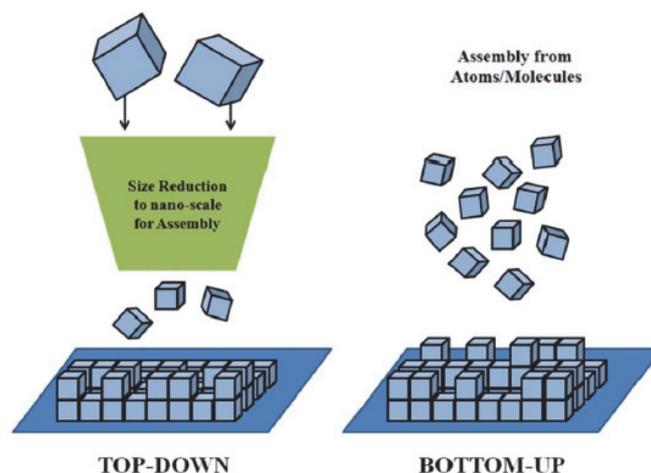


Abbildung 20 Schematische Darstellung des Top-Down und Bottom-Up Verfahrens zur Synthese von Nanomaterialien. Nachdruck von Ref. 137, mit Genehmigung, © 2013, Royal Society of Chemistry.

Das Bottom-Up Modell kann als mehrstufiger Prozess verstanden werden. Zunächst werden Monomere, wie kleinere Kolloide oder Kristalle, gebildet, die danach nukleieren und Kristallisationskeime bilden, aus denen dann die Nanopartikel werden. Im letzten Schritt wachsen die Partikel immer weiter und agglomerieren.¹³⁸

Die Vergrößerung der Menge an Oberflächenatomen bei Nanopartikeln ist energetisch gesehen ein ungünstiger Prozess. Daraus folgt, dass Nanopartikel nach der Synthese zur Agglomeration (vom lat. „*agglomerare*“, zusammenballen, anhäufen) neigen. Neben diesem Prozess gibt es noch einen weiteren Wachstumseffekt. Dieser ist als Ostwald-Reifung bekannt und wurde schon um das Jahr 1900 von Ostwald beschrieben.^{139,140} Dabei lösen sich kleinere Partikel oder Kristallite in der kolloidalen Lösung

auf und lagern sich wieder an der Oberfläche größerer Partikel ab, wodurch diese immer weiter wachsen.^{139,140}

Um die Agglomeration und die Ostwald-Reifung von Nanopartikeln zu unterdrücken, müssen die Partikel stabilisiert werden. Stabilisierende Chemikalien können dabei z.B. Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP)¹⁴¹, ionische Flüssigkeiten¹⁴² oder Reagenzien wie Thiole¹⁴³ oder Trinatriumcitrat¹⁴⁴ sein. Die Stabilisierung von Nanopartikeln mit den zuvor genannten Reagenzien kann anhand ihrer Wechselwirkungen in drei Gruppen eingeteilt werden: a) sterisch¹⁴⁵ b) elektrostatisch¹⁴⁶ und c) elektrosterisch¹⁴⁷, was eine Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung darstellt. Beispiele dafür wären langkettige Chemikalien, die oberflächenaktiv gegenüber den Partikeln sind (z.B. ionische Flüssigkeiten).¹⁴⁷

Durch die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln eignen diese sich für viele potenzielle Anwendungen. Unter anderem finden Nanopartikel heute Anwendung in Farben und Lacken¹⁴⁸, in Baustoffen, wie z.B. Zement¹⁴⁹, in Kosmetik¹⁵⁰ oder auch in Textilien¹⁵¹. Weitere Anwendungsgebiete für Nanomaterialien sind unter anderem medizinische Anwendungen¹⁵², Datenspeicherung^{153,154}, Photovoltaik^{155,156} oder die Verwendung als Katalysator, welche in der Literatur ausgiebig untersucht wird.^{130,157,158}

1.4.2 Münzmetall-Nanopartikel

Als Münzmetall-Nanopartikel bezeichnet man Nanopartikel aus Elementen der Nebengruppe 11.¹⁵⁹ Vorrangig sind damit Nanopartikel der Elemente Kupfer¹⁶⁰, Silber¹⁶¹ und Gold^{144,162} gemeint, welche in der Literatur gut beschrieben sind.

Die Herstellung von Gold- (Au-NP) und Silber-Nanopartikeln (Ag-NP) ist prinzipiell schon seit der Antike bekannt. So findet sich im Britischen Museum in London der Lycurgus Kelch, welcher im Römischen Reich des 4. Jahrhunderts angefertigt wurde.¹⁶³ Wenn dieser Kelch von außen angeleuchtet wird, erscheint er grünlich, was auf Silber-Nanopartikel zurückzuführen ist. Wird er hingegen von innen beleuchtet, so erscheint er rötlich, was auf das Vorhandensein von Gold-Nanopartikeln zurückzuführen ist (zum Vergleich siehe Au-NP in Abb.21).^{163,164,165}



Abbildung 21 Citrat-stabilisierte Gold-Nanopartikel, welche die typische rote Färbung von Au-NP aufweisen.

Auch die rote Farbe in alten Kirchenfenstern lässt sich häufig durch die rote Färbung von Gold-Nanopartikeln erklären.¹⁶⁶ Die Färbung von Gold- und Silber-Nanopartikeln wird durch die Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *surface plasmon resonance*, SPR) verursacht und ist ein größenabhängiger Effekt (Details Plasmonen und Plasmonenresonanz siehe Kapitel 1.3.2).^{167,168,169}

Bei Münzmetall-Nanopartikeln ist die Lage der Absorptionsbande der Oberflächenplasmonenresonanz von der Größe^{170,171} und der Form der Partikel abhängig.^{172,173}

Dabei zeigt sich die Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von der Form der Partikel vor allem bei Nanostäbchen (engl. *nanorods*, NR). Diese Nanopartikel weisen zwei Absorptionsbanden im UV/Vis Spektrum auf, die der Plasmonenresonanz zugeordnet werden können. Dabei ist die Bande bei geringerer Wellenlänge der transversalen Plasmonenresonanz zuzuordnen und die Bande bei längerer Wellenlänge der longitudinalen Plasmonenresonanz (Abb. 22).¹⁷⁴ Somit nehmen Länge und Breite der Nanostäbchen direkten Einfluss auf die Absorptionsbanden im UV/Vis.

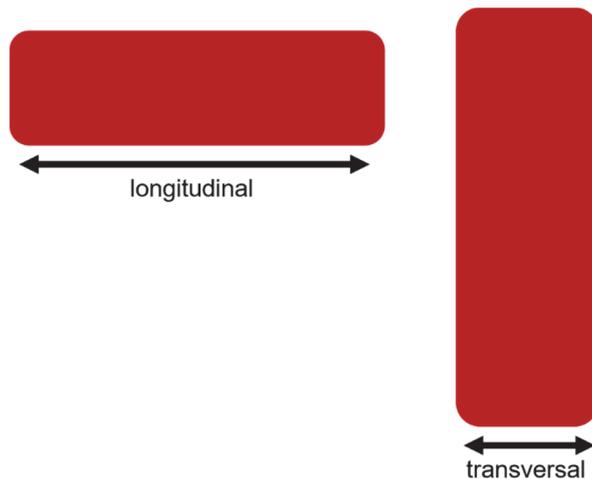


Abbildung 22 Longitudinale und transversale Ausdehnung von Gold-Nanorods.

Münzmetall-Nanopartikel lassen sich durch die Wahl der Synthesebedingungen in verschiedensten Formen herstellen. So sind in der Literatur sphärische Partikel,¹⁷⁵ Nanostäbchen,¹⁷⁶ Nanokuben (engl. nanocubes),¹⁷⁷ Nanodrähte (engl. nanowires)¹⁷⁸ und auch exotischere Formen wie Nanosterne (engl. nanostars) bekannt.¹⁷⁹

Wie in Kapitel 1.4.1 beschrieben, können auch Münzmetall-Nanopartikel über „Top-Down“ und „Bottom-Up“ Methoden synthetisiert werden.^{80,180} Unter den nasschemischen „Bottom-Up“ Verfahren für sphärische Gold- und Silber-Nanopartikel ist die Turkevich-Methode weit verbreitet. Dabei wird ein Gold- (häufig Tetrachlorgoldsäure HAuCl_4) oder Silbersalz (häufig Silbernitrat AgNO_3) in wässriger Lösung durch Natriumcitrat reduziert.

Erste Untersuchungen und Reaktionsprotokolle wurden von Turkevich *et al.* in den 1950er¹⁸¹ und 1960er¹⁸² Jahren vorgestellt. Diese Methode wird bis heute verwendet und wurde vielfach modifiziert.^{183,136} Dabei können Reaktionsbedingungen wie die Temperatur oder der pH-Wert Einfluss auf Größe oder Morphologie der hergestellten Partikel nehmen.¹⁴⁴ In der Reaktion nimmt Natriumcitrat mehrere Rollen ein. Zum einen steuert die Konzentration an Natriumcitrat die Größe der hergestellten Partikel¹⁸⁴, zum anderen wirkt Natriumcitrat als Reduktionsmittel und als Stabilisierungsreagenz¹⁸⁵ und regelt den pH-Wert der Reaktion.¹⁸⁶

Mechanistisch kann die Turkevich-Route als Keimbildungs-Wachstums Mechanismus (engl. nucleation-growth) bezeichnet werden, bei der zuerst schnell Kristallisationskeime gebildet werden, die dann diffusionsgetrieben zu Nanopartikeln wachsen.^{181,184} Um die Reaktion zu starten, wird die Lösung mit den Vorläuferverbindungen dabei auf 100°C erhitzt.¹⁸⁶ Das Zuführen von Hitze kann dabei auch mittels Mikrowellen durchgeführt werden.^{80,187} Es zeigte sich in Studien, dass es abhängig vom pH-Wert der Reaktionslösung zu zwei verschiedenen Reaktionswegen kommen kann.

Bei pH-Werten zwischen 3.5–6.5 formt sich erst schnell ein Intermediat der Form $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, welches dann einer schnellen Keimbildung unterliegt, welche einer LaMer-Typ Keimbildung folgt und schließlich schnell durch interpartikuläre Reifung zu Nanopartikeln wächst.¹⁸⁶ Bei dem LaMer Keimbildungsmechanismus handelt es sich um ein Konzept, das ursprünglich für die Synthese von Schwefel-Solen aus Natriumthiosulfaten entwickelt wurde. Die Keimbildung kann dabei in mehrere Schritte unterteilt werden (Abb. 23). Im ersten schnellen Schritt kommt es zu einem schnellen Anstieg

an Monomeren aus der Vorläuferverbindung (Pränukleation). Danach können diese Monomere eine schlagartige Keimbildung (engl. burst nucleation) vollziehen, der dann ein diffusionsgetriebenes Wachstum folgt.¹⁸⁸

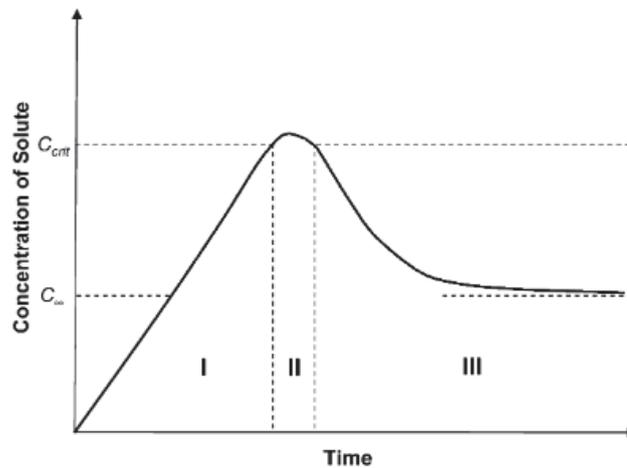


Abbildung 23 LaMer Diagramm. (I) Pränukleation (II) Keimbildung (III) Wachstum. Nachdruck von Ref. 188a, mit Genehmigung, © 2000, Elsevier.

Bei höheren pH-Werten zwischen 6.5-7.7 verläuft der Mechanismus über andere Intermediate. Es entstehen erst Spezies der Formeln $[AuCl_2(OH)_2]^-$ und $[AuCl(OH)_3]^-$, welche dann deutlich langsamer Keime bilden und langsam zu Nanopartikeln wachsen.^{186,189}

Bei der Synthese von anderen Nanostrukturen wie Nanostäbchen oder Nanosternen verläuft die Synthese über andere Reaktionsmechanismen. Es wird vor allem zwischen Synthesen mit Saatpartikeln (engl. seeded synthesis)¹⁹⁰ und den saatlosen Synthesen (engl. seedless synthesis) unterschieden.^{178b, 191}

Bei einer Synthese mit Saatpartikeln werden in einem ersten Schritt kleine sphärische Nanopartikel hergestellt.¹⁹² Es kann dafür auf die zuvor eingeführte Turkevich-Methode zurückgegriffen werden.¹⁹³ Die Größe der Saatpartikel und deren Stabilisierung an der Oberfläche kann dabei für Größe und Form der im nächsten Schritt hergestellten Partikel (z.B. Nanostäbchen) entscheidend sein.¹⁹² Bei einer saatlosen Synthese findet die Bildung von Saatpartikeln in situ statt und es folgt anschließend direkt das Wachstum zu den größeren Nanostrukturen.¹⁹⁴

Wie in Kapitel 1.4.1 dargestellt, müssen Nanopartikel an der Oberfläche stabilisiert werden, um fortschreitende Agglomeration zu unterbinden. Wie bei anderen Nanopartikeln auch, kann dies sterisch (z.B. mit Polymeren wie PVP),¹⁴⁵ elektrosterisch (z.B. mit ionischen Flüssigkeiten)¹⁹⁵ und elektrostatisch (z.B. mit Natriumcitrat)¹⁴⁶ passieren.

Unter diesen Stabilisierungsreagenzien kann besonders Natriumcitrat hervorgehoben werden, welches in Synthesen nach der Turkevich-Route zuerst die Reduktion des Metallsalzes zu Metall(0) einleitet und dann als elektrostatisches Stabilisierungsreagenz wirkt. Dabei kann die schwache elektrostatische Stabilisierung dazu genutzt werden, die Oberfläche der Nanopartikel weiter zu modifizieren, indem Reagenzien zugegeben werden, die stärker mit dem Metall interagieren. So können Citrat-stabilisierte

Gold- und Silbernanopartikel zum Beispiel mit Thiolen funktionalisiert werden.¹⁹⁶ Dabei wird der thiophile Charakter der Münzmetalle genutzt, der sich über das HSAB Prinzip (engl. hard and soft acids and bases), auf Deutsch also harte und weiche Säuren und Basen, erklären lässt. Das HASB-Prinzip wurde 1963 von Pearson etabliert und besagt, dass weiche Säuren bevorzugt mit weichen Basen und harte Säuren bevorzugt mit harten Basen reagieren.⁴⁴ Die Münzmetalle können gemäß der Theorie als weiche Säuren aufgefasst werden und die Thiolgruppe R-SH als weiche Basen.^{44,197}

Münzmetall-Nanopartikel haben ein breites Anwendungsspektrum. Silber-Nanopartikel besitzen eine gut erforschte Toxizität gegenüber Mikrobiologischen Organismen.^{198,199} Diese Eigenschaft hat dazu geführt, dass Silber-Nanopartikel heute schon viele Anwendungsmöglichkeiten besitzen. So werden sie in Kleidung eingearbeitet,²⁰⁰ in Kosmetika²⁰¹ zugesetzt und sogar in Waschmaschinen zum Abtöten von Mikroorganismen eingesetzt.²⁰² Auch in medizinischen Produkten wie Kathetern oder Pflastern werden Silber-Nanopartikel eingesetzt, um Bakterien und andere Mikroorganismen abzutöten.^{203,204}

Gold-Nanopartikel werden vor allem für biomedizinische Zwecke erforscht. So wurden Au-NP unter anderem für die Therapie von Brustkrebs getestet.²⁰⁵ Weiterhin wurden Studien zur Nutzung von Gold-Nanopartikeln als Wirkstoffträger von Chemotherapeutika angefertigt.²⁰⁶ Auch in der Sensorik finden Au-NP Anwendung.²⁰⁷

2. Motivation

Metall-organische Gerüstverbindungen sind eine Gruppe von Materialien, die aufgrund Ihrer Eigenschaften für eine Vielzahl an potenziellen Anwendungen von Interesse sind.

Neben der Porosität können die Anwendungsmöglichkeiten durch das Einbringen von funktionellen Gruppen in MOFs noch weiter gesteigert werden. Diese funktionellen Gruppen können dann für Anwendungen wie die Katalyse oder das Entfernen von Schwermetallionen aus Wasser genutzt werden.

Die Modifizierung von MOFs mit Thiolgruppen bietet dabei eine gute Möglichkeit, um weiche (gemäß der HSAB-Theorie) Metalle aus wässriger Lösung bzw. aus Abwässern durch Chemisorption zu entfernen.

In der vorliegenden Arbeit sollen Metall-organische Gerüstverbindungen mit Thiolgruppen modifiziert werden. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOF) konnten in der Literatur schon erfolgreich für die Entfernung von Schwermetallen wie Quecksilber aus wässriger Lösung genutzt werden (siehe Kapitel 1). Dabei soll sich auf Zirconium-MOFs der UiO-Gruppe konzentriert werden, da diese MOFs eine hohe chemische Stabilität und Wasserstabilität aufweisen. Die Synthesen von UiO-MOFs können gezielt durch das Einbringen von sogenannten Modulatoren, welche häufig Monocarbonsäuren sind, beeinflusst werden. Dabei werden Defekte in der Kristallstruktur des MOFs erzeugt. Dadurch entstehen freie Koordinationsstellen, an die die Monocarbonsäuren dann binden. Nutzt man funktionalisierte Monocarbonsäuren, können Funktionalisierungen auf diesem Weg ins MOF eingebracht werden.

In der folgenden Arbeit sollen Thiol-haltige Modulatoren während der Synthese und in postsynthetischen Prozessen in UiO-MOFs eingebracht werden und umfangreich charakterisiert werden. Weiterhin soll die Anwendung in der Aufnahme von Schwermetallionen am Beispiel von Silber(I) getestet werden. Durch die bekannten antibakteriellen bzw. antimikrobiellen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln bzw. Silber-Ionen, finden diese in der Industrie einen steigenden Absatz für die Anwendung in diversen Materialien. Allerdings führt dies auch zu einer erhöhten Belastung der Umwelt mit Silber, wobei der genaue Einfluss auf Umwelt und Menschen noch nicht abschließend geklärt ist.

Aufgrund dessen ist es für die Forschung von Interesse, an neuen Wegen zu arbeiten, um die Umweltbelastung von Silber in Gewässern bzw. Abwässern zu reduzieren.

Weiterhin soll im Rahmen dieser Arbeit intensiv mit Raman-Spektroskopie als analytische Methode gearbeitet werden. Dabei bietet gerade die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie ein interessantes Forschungsfeld, da diese Methode potenziell Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht.

Auch für die Charakterisierung neuer Materialien eignet sich die Raman-Spektroskopie und kann viele Informationen zur Struktur von Reaktionsprodukten oder zu Reaktionsmechanismen bieten.

Relevante Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit sollen in wissenschaftlichen Fachjournalen publiziert werden.

3. Kumulativer Teil

In diesem Kapitel wird auf Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation eingegangen, die in internationalen Fachjournalen erfolgreich publiziert oder eingereicht wurden. Im Rahmen dieser Dissertation konnten zwei Publikationen mit einer Erstautorschaft erreicht werden und weitere neun Publikationen, in denen als Coautor mitgewirkt wurde. Die Erstautorschaften wurden chronologisch nach dem Veröffentlichungsdatum geordnet.

Den Veröffentlichungen als Erstautor wird jeweils eine kurze Zusammenfassung mit Einordnung in den Kontext der Arbeit vorangestellt. Es soll weiterhin darauf hingewiesen sein, dass die in den Veröffentlichungen verwendeten Literaturangaben in einem jeweils separaten Quellenverzeichnis aufgeführt sind. Weiterhin folgen die Nummerierungen von Abbildungen und Tabellen nicht der Nummerierung des Haupttextes, sondern den Nummerierungen der jeweiligen Veröffentlichung. Die in der veröffentlichten Publikation vorhandenen Seitenzahlen wurden mit dargestellt.

Zu jeder Publikation als Co-Autor wird nur eine kurze Zusammenfassung der Veröffentlichung aufgeführt und der Beitrag zu dieser Publikation angegeben. Die Veröffentlichungen wurden nach dem in der Veröffentlichung genutzten Gerät (Raman-Spektrometer oder dynamische Lichtstreuung) geordnet.

3.1. Veröffentlichungen als Erstautor

3.1.1 Near-infrared (NIR) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) study of novel functionalized phenothiazines for potential use in dye sensitized solar cells (DSSC)

Bastian Moll, Thomas Tichelkamp, Susann Wegner, Biju Francis, Thomas J. J. Müller, Christoph Janiak.⁸⁰

RSC Adv. **2019**, *9*, 37365-37375.

DOI: 10.1039/c9ra08675g, Referenz [80]

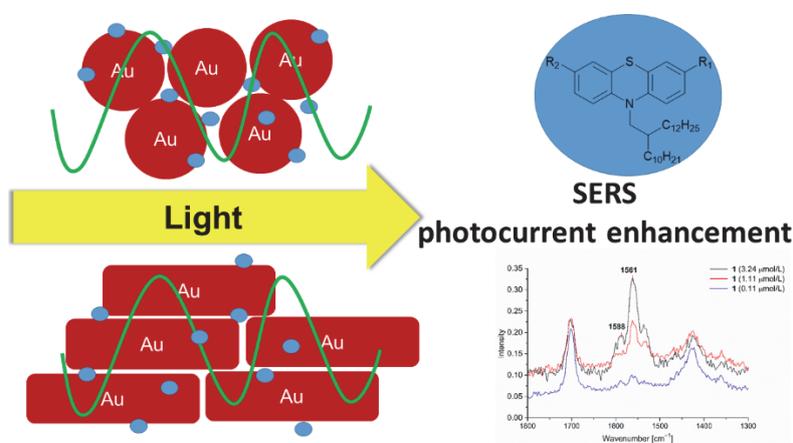


Abbildung 24 Schematischer Ablauf der durchgeführten SERS-Experimente. Nachdruck aus Ref. 80, mit Genehmigung, © 2019, Royal Society of Chemistry.

In dieser Arbeit wurden sechs, bis dahin literaturunbekannte, Phenothiazin-basierte Farbstoffe mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie auf Ihre Eignung in Farbstoff-sensitiven Solarzellen (engl. dye sensitized solar cells, DSSC) getestet. In der Literatur ist dabei bekannt, dass es durch die Interaktion von Farbstoffen mit Gold- oder Silber-Nanopartikeln zu einer Verstärkung der Fotoströme kommen kann. Dies begründet sich durch eine Interaktion von Oberflächenplasmonenresonanz der Münzmetalle mit den Farbstoffen. Da der SERS-Effekt auf der gleichen Ursache basiert, wurde damit die Interaktion mit den Farbstoffen untersucht. Weiterhin wurde untersucht, ob der Kontakt zu den Nanomaterialien die Fluoreszenzeigenschaften beeinflusst. Die Farbstoffe konnten in drei Gruppen, basierend auf ihren funktionalen Gruppen (Rhodanin, 1,3-Indandion und Cyanoacrylsäure), eingeteilt werden. Als Nanomaterialien wurden mit Natriumcitrat stabilisierte sphärische Gold-Nanopartikel mit einer Größe von 36 ± 7 nm und mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) stabilisierte Gold-Nanostäbchen mit einer Größe von 89 ± 13 nm (longitudinal) und 21 ± 6 nm (transversal) hergestellt. Die mit Rhodanin-Gruppen funktionalisierten Farbstoffe zeigten die stärksten Interaktionen mit den Gold-Nanopartikeln. Bei starken Wechselwirkungen können durch den SERS-Effekt Raman-Spektren deutlich verstärkt werden. Je größer die Interaktionen von Nanomaterial und Farbstoff sind, desto kleinere Konzentrationen (Detektionslimit, engl. limit of detection, LOD) können vermessen werden. Für

die Rhodanin-funktionalisierten Farbstoffe konnte eine LOD von 0.11 $\mu\text{mol/L}$ gemessen werden. Für die 1,3-Indandion-funktionalisierten Farbstoffe waren die Wechselwirkungen kleiner, sodass nur noch ein LOD von 1.11 $\mu\text{mol/L}$ erreicht werden konnte. Bei den mit Cyanoacrylsäure modifizierten Farbstoffen sank das Detektionslimit auf 3.24 $\mu\text{mol/L}$. Für alle Farbstoffe zeigte sich bei Verwendung der Gold-Nanostäbchen der gleiche Trend in Bezug auf die Stärke der Wechselwirkungen, aber die Detektionsgrenzen waren durchweg schlechter als mit sphärischen Nanopartikeln. Dies wurde auf die stark abschirmende Wirkung des stabilisierenden CTAB zurückgeführt. Die starken Wechselwirkungen der Rhodanin-Gruppe mit den Gold-Nanopartikeln wurde auf die starke Thiophilie des Goldes (erklärbar durch das HSAB Prinzip) zurückgeführt. Aufgenommene Fluoreszenzspektren der Farbstoffe nach Zugabe von Nanopartikeln bzw. -stäbchen oder Wasser zeigten für die Rhodanin- und 1,3-Indandion-funktionalisierten Farbstoffe ein leichtes Quenching. Dabei war das Quenching von Wasser allein im Vergleich zur Nanopartikel-Dispersion jeweils vergleichbar groß, sodass geschlossen wurde, dass die Gold-Nanopartikel und Nanostäbchen kein weiteres Quenching verursachten. Im Falle der Cyanoacrylsäure-funktionalisierten Phenothiazin-Farbstoffe zeigte sich eine deutliche Änderung sowohl bei der Zugabe von Wasser als auch bei der Zugabe der Nanomaterialien. Nach der Zugabe der Nanopartikel-Dispersion zeigte sich ein deutlicher hypsochromer Shift der Fluoreszenzsignale von 608 nm zu 535 nm. Dies wurde auf die Ausbildung von H-Aggregaten durch Kopf-Schwanz verknüpfte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carbonsäuregruppe und den Wassermolekülen zurückgeführt. Diese Ausbildung der H-Aggregate steht in Konkurrenz zur Interaktion der Carbonsäure mit den Gold-Nanomaterialien, was das deutlich schlechtere Detektionslimit erklärt. Somit wären nur die Rhodanin- und 1,3-Indandion-modifizierten Farbstoffe auf eine Eignung für durch Nanomaterialien verstärkte Solarzellen von Interesse. Es konnten erfolgreich SERS-Experimente mit allen sechs Farbstoffen mit Gold-Nanopartikeln und Gold-Nanostäbchen durchgeführt werden. Alle Systeme wurden auch mittels Fluoreszenzspektroskopie weitergehend untersucht.

Eigenanteil an der Publikation:

1. Synthesen der sphärischen Gold-Nanopartikel (Au-NP) und der Gold-Nanostäbchen (NR), sowie Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
2. Durchführung der Raman Spektroskopie (SERS), der Fluoreszenzexperimente und der Absorptionsspektroskopie (UV-Vis) inklusive Planung der Experimente. Selbstständige Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse. *Dr. Biju Francis* unterstützte bei der Planung der Fluoreszenzexperimente.
3. Eigenständige Auswertung und Darstellung der Transmissionselektronenmikroskopischen Bilder (TEM) und der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX). TEM-Bilder und EDX-Messungen wurden von *Fr. Dr. Susann Wegner* (Universität Düsseldorf) durchgeführt.
4. Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und der theoretischen Zusammenhänge, inklusive umfassender Literaturrecherche, in Form des Manuskriptes einer wissenschaftlichen Publikation. Synthesebeschreibung und analytische Ergebnisse der Phenothiazin-Farbstoffe wurden von *Prof. Thomas J. J. Müller* (Universität Düsseldorf) bereitgestellt.

5. Abstimmung des Manuskriptes mit dem Kooperationspartner *Prof. Thomas J. J. Müller* vom Lehrstuhl für organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Die Phenothiazin-Farbstoffe wurden von *Herr Thomas Tichelkamp* (Lehrstuhl für organische Chemie, HHU Düsseldorf) bereitgestellt.
6. Einreichen des Journals in dem internationalen Journal „*RSC Advances*“ und finale Überarbeitungen des Manuskriptes erfolgten in Zusammenarbeit mit *Herrn Prof. Christoph Janiak*.
7. Überarbeitung des Manuskriptes nach dem „peer-review“ Prozess durch Gutachter und Anfertigung des Revisions Scheins in Zusammenarbeit mit *Herrn Prof. Christoph Janiak*.

Cite this: *RSC Adv.*, 2019, 9, 37365

Near-infrared (NIR) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) study of novel functional phenothiazines for potential use in dye sensitized solar cells (DSSC)[†]

 Bastian Moll,^{‡a} Thomas Tichelkamp,^{‡b} Susann Wegner,^a Biju Francis,^{Ⓜa}
 Thomas J. J. Müller^{Ⓜ*b} and Christoph Janiak^{Ⓜ*a}

Phenothiazines are of potential use as dye sensitizers in Grätzel-type dye sensitized solar cells (DSSC). Plasmonic nanoparticles like gold nanoparticles can enhance the power conversion efficiency of these solar cells. In this work near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy (NIR-SERS) is used to investigate the interaction between six novel phenothiazine-merocyanine dyes containing the three different functional groups rhodanine, 1,3-indanedione and cyanoacrylic acid with plasmonic nanomaterials, to decide if the incorporation of plasmonic nanoparticles could enhance the efficiency of a Grätzel-type solar cell. The studies were carried out in the solution state using spherical and rod-shaped gold nanostructures. With KCl induced agglomerated spherical gold nanoparticles, forming SERS hot spots, the results showed low detection limits between 0.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for rhodanine containing phenothiazine dyes, because of the formation of Au–S bonds and 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for cyanoacrylic acid containing dyes, which formed H-aggregates in the watery dispersion. Results with gold nanorods showed similar trends in the SERS measurements with lower limits of detection, because of a shielding effect from the strongly-bound surfactant. Additional fluorescence studies were carried out to determine if the incorporation of nanostructures leads to fluorescence quenching. Overall we conclude that the addition of gold nanoparticles to rhodanine and 1,3-indanedione containing phenothiazine merocyanine dyes could enhance their performance in Grätzel-type solar cells, because of their strong interactions with plasmonic nanoparticles.

Received 12th September 2019
Accepted 28th October 2019

DOI: 10.1039/c9ra08675g

rsc.li/rsc-advances

Introduction

Phenothiazines, dibenzo anellated 1,4-thiazines,¹ are a particularly interesting class of functional organic molecules with a broad spectrum of applications ranging from pharmaceuticals to redox probes to functional chromophores. Their use as pharmaceuticals (Fig. 1) encompasses antihistaminics,² sedatives, anxiolytic agents, psychotropic drugs,^{3,4} as well as antioxidants for the treatment of neurodegenerative diseases.⁵ In addition, methylene blue, a phenothiazine derivative, has been revealed as an active agent against Alzheimer's disease.⁶ While toxicity for humans is low, high toxicity for insects, bacteria and fungi has favored the use of phenothiazines as insecticides,

antibacterial, and antifungal agents.^{7,8} Also, the peculiar occurrence of both luminescence and redox activity has made phenothiazines and their oligomers particularly interesting as redox switchable luminophores,⁹ dye sensitizers in Grätzel-type solar cells,¹⁰ and as donors in photoinduced intramolecular electron transfer systems.¹¹ Arylated and alkynylated phenothiazines¹² have been employed as redox-active monolayers on gold¹³ or zinc and iron surfaces¹⁴ and the electronic and chemical properties of the phenothiazine backbone offer their

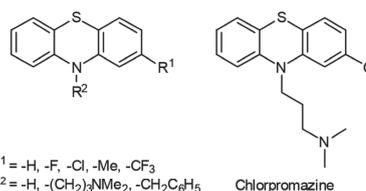


Fig. 1 Lead structure of many phenothiazine based pharmaceuticals and chlorpromazine as typical neuroleptic in the phenothiazine series.

^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

^bInstitut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: ThomasJ.Mueller@hhu.de

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: Au-NP and Au-NR synthesis, TEM images, Raman spectra of phenothiazines 2, 4 and 6. Fluorescence spectra after addition of water. See DOI: 10.1039/c9ra08675g

[‡] These authors contributed equally.



potential use as functional materials in Li-ion technology¹⁵ as well.

In the growing interest of renewable energies, organic photovoltaics are an attractive interest of research, because they are believed to possess the potential to be low cost manufactured with high power conversion efficiencies (PCE).¹⁶ In 1991 O'Reagan and Grätzel presented the first concept of a dye-sensitized solar cell (DSSC).¹⁷ In a typical DSSC a sintered mesoporous oxide layer, mostly TiO₂, ensures electronic conductivity. Attached to this nanocrystalline layer, a monolayer of a charge transfer dye acts as an absorber. Most conveniently iodide/triiodide as a redox-active electrolyte warrants the regeneration of the oxidized dye,¹⁸ and a platinum coated glass surface is used as the cathode to complete the photocurrent circuit.¹⁹ First dye sensitizers mostly contained ruthenium complexes as dyes, such as dye N3, a *cis*-RuL₂(NCS)₂ complex introduced by Grätzel *et al.* in 1993.²⁰

Since then a wide variety of metal-based and metal-free dyes were investigated,²¹ including phenothiazines²² and phenothiazine merocyanines.^{10b} Since 1991 much effort was put in enhancing the efficiency of dye sensitized solar cells by optimizing dyes, electrolytes and all other components of the solar cells.²³ Furthermore, light absorption in the solar cell can be increased. An option is the use of plasmonic nanoparticles, such as gold or silver nanoparticles.²⁴ Other plasmonic nanostructures like nanorods were also tested for enhancing the light absorption.²⁵

Plasmonic nanoparticles increase photocurrents of DSSCs taking advantage of the localized surface plasmon resonance (LSPR) as nano antennae. A similar effect is surface-enhanced Raman scattering (SERS).^{26,27} The LSPR enhances photocurrents through excitation of electrons in dyes (HOMO-LUMO transition).²⁶ Since its first observation in 1973 by Fleischmann *et al.*²⁸ and the discovery of single-molecule detection by Nie *et al.*²⁹ and Kneipp *et al.*,³⁰ SERS turned out to be a highly sensitive spectroscopic method,^{31,32} used for the detection of explosives³³ and even bacteria,³⁴ as documented in numerous publications. Likewise a highly sensitive spectroscopic tool offers great potential for drug detection.^{35,36} Key to this spectroscopic method is the presence of coinage metal nanoparticles, preferentially gold and silver,³⁷ but copper is also an applicable SERS substrate.^{38,39} Their LSPR,⁴⁰ *i.e.* the induced oscillation of conduction electrons of the metal due to resonant laser excitation (Fig. 2a), induces a dipole with the angular frequency ω_{inc} which emits radiation as a resonant elastic scattering off the metal sphere.⁴⁰ A molecule can interact with the local electric field near to the surface of a metal sphere and the outgoing field $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ is able to excite a LSPR of metal nanoparticles, in which the intensity of the SERS effect depends on the incoming field ω_{inc} and the outgoing field (Fig. 2b).⁴⁰

Very high enhancement factors can be obtained in localized regions between two or more particles. These spots are called "hot spots". In the absence of hot spots, the enhancement factor is limited to the order of 10³, whereas in sections between 1 and 5.5 nm the enhancement factor ranges around 10⁷–10¹¹.⁴⁰

In 2013 Tatsuma *et al.* reported an optimized enhancement of photocurrents in DSSCs in hot spots between nanoparticles,

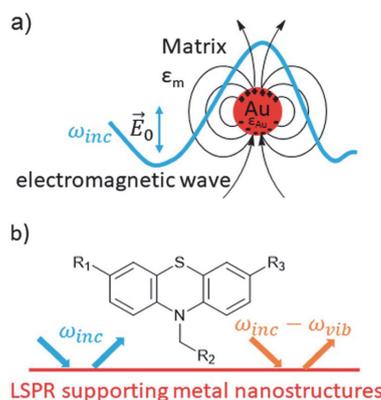


Fig. 2 Electromagnetic effects involved in Surface-Enhanced Raman-Scattering (SERS).

comparable to hot spots in surface-enhanced Raman spectroscopy.²⁶ Incorporation of plasmonic nanoparticles in DSSC could enable elucidating SERS studies on solar cell dye characteristics and photocurrent enhancements. Also, forced agglomeration of the nanoparticles leading to hot spots, will lead to potential use in DSSC through the enhancement in SERS intensity.

Here we report SERS studies with a series of six novel intensively fluorescent phenothiazine push-pull chromophores (Fig. 3) directed to investigate the potential utility of these dyes in enhanced DSSC plasmonic nanomaterials. The phenothiazine luminophores are divided into three subgroups: Phenothiazine dyes (PD) 1 and 2 bear a rhodanine group, PD 3 and 4 a 1,3-indanedione group, while dyes 5 and 6 possess

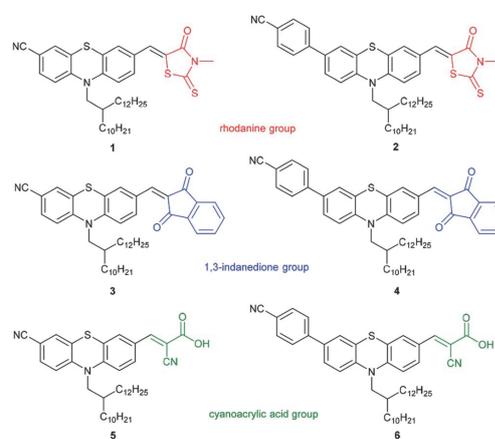


Fig. 3 Phenothiazine dyes (PD) 1–6 used in this work for quantification through the SERS effect.



a cyanoacrylic acid functionality (for their preparation, see ESI†). Solutions of all six phenothiazines were examined by Raman spectroscopy in the presence of spherical gold nanoparticles (Au-NP) and gold nanorods (Au-NR) for assessing the SERS effect.

Experimental

Chemicals

All chemicals, whose syntheses are not described in this work, were obtained commercially: potassium tetrachloroaurate from chemPUR, dopamine hydrochloride, cetyltrimethylammonium bromide and trisodium citrate from Alfa Aesar, sodium borohydride from J. T. Baker. All chemicals were analysis or HPLC-grade and used without further purification. Ultrapure water was generated by a Merck Millipore Synergy® instrument. The phenothiazines 1–6 were synthesized in analogy to related phenothiazinyl merocyanines (see ESI†).^{9a,10b}

Instrumentation

UV/Vis spectra were measured with a Shimadzu UV-2450 (190–900 nm) and an Analytik Jena Specord S 600 (190–1100 nm). Near-infrared absorption measurements were carried out using a PerkinElmer UV/Vis/NIR Spectrometer Lambda 19. Fluorescence spectra were obtained using a Hitachi F-7000 spectrophotometer. Excitation wavelengths were determined through UV/Vis spectroscopy. Fluorescence cuvettes, made of quartz glass, were used. Raman spectra were collected using a Bruker MultiRAM with a Nd:YAG-laser (wavelength 1064 nm). All samples were measured with comparable settings. The Raman spectra of pure phenothiazines were measured in the solid state. SERS spectra were obtained in solution/dispersion with 200–700 mW laser power, 250 scans and an aperture width of 4 mm. After addition of phenothiazine solution to the nanomaterial dispersion about 0.2 mL of the mixture was placed into an NMR tube and the Raman spectrum was recorded immediately. Only laser intensities were varied, depending on the signal intensities. The Raman instrument used in this work, intentionally made use of an NIR laser with an excitation wavelength of 1064 nm coupled with an FT-Raman spectrometer. This instrument setting is generally used to minimize fluorescence background in Raman spectroscopy. The excitation wavelength in the near-infrared is used because in general it does not provide enough energy to excite molecules to higher electronic states which is required for fluorescence relaxation. Measurements within the near-infrared wavelength of 780–1064 nm are of great importance. With this excitation wavelength, the excitation of fluorescence is minimized or excluded, which otherwise can interfere with the Raman signals. So for NIR- and IR-lasers higher intensities in the laser power are possible, without inducing “photobleaching” processes, which are photochemical reactions of a fluorophore that lead to a loss of fluorescence.^{41,42} The disadvantages of NIR-lasers are the dependence of the Raman intensity on the excitation wavelength which decreases with the factor λ^{-4} (ref. 43) and the lower sensitivity towards near-infrared radiation of modern

CCD-detectors.⁴⁴ Thus, to obtain high SERS enhancements, it is important to excite the LSPR efficiently by matching it as best as possible with the excitation wavelength of the laser.

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained with a TECNAI G2 F20 from FEI at the “Ernst Ruska Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen” in Jülich. The images were taken at room temperature with an acceleration voltage of 200 kV. For the measurements, the sample was deposited onto a carbon-coated copper grid (CF200-Cu Mesh) and dried under air. For TEM-EDX (transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy) the exposure time for individual EDX spectra was 3 min. (The EDX analyses always showed traces of oxygen as a result of the preparation of the grids in air.)

Synthesis of spherical gold nanoparticles

Spherical gold nanoparticles (Au-NPs) were synthesized *via* the modified Turkevich route⁴⁵ by microwave heating of 8 mg (21.2 μmol) KAuCl_4 and 10 mg (38.8 μmol) trisodium citrate in Millipore water (40 mL) for 2 min (see ESI† for details). The TEM images showed an average particle diameter of 36 ± 7 nm (see images and histogram in Fig. S1 ESI†). In the UV/Vis spectrum a peak for the LSPR was observed at 525 nm (Fig. S3 ESI†).

Synthesis of gold nanorods

Gold nanorods (Au-NRs) were prepared using a seedless synthesis with dopamine as a reducing agent, potassium tetrachloroaurate as a gold precursor and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a stabilising agent in aqueous solution (see ESI† for details).⁴⁶ TEM analysis (Fig. S5 ESI†) gave 89 ± 13 nm for the nanorod length and 21 ± 6 nm for the nanorod width (histogram in Fig. S5 in ESI†).

The LSPR signal is visible at 542 nm (transversal axis) and 937 nm (longitudinal axis) in the UV/Vis spectrum (Fig. S6† in ESI†).

Phenothiazine stock solutions

Stock solutions of the phenothiazines 1–6 with a concentration of $c = 0.33$ mM were prepared by dissolving 3.3×10^{-3} mmol of the phenothiazines in 10 mL of acetone.

Nanoparticle dispersions

For spherical gold nanoparticles and gold nanorods the gold concentrations of the aqueous dispersions were $c = 0.53$ mM (0.1 g L^{-1}).

Spherical gold nanoparticle-phenothiazine dispersions with KCl

10 mg (0.13 mmol) of solid KCl were dissolved in 1.5 mL of acetone (to give $c = 0.04$ mM) and then an aliquot of the phenothiazine stock solution was added: 30 μL (to give c (phenothiazine) = 3.24 μM), 10 μL (to give c (phenothiazine) = 1.11 μM) or 1 μL (to yield c (phenothiazine) = 0.11 μM) of phenothiazine in the final solution. Then 1.5 mL of the nanoparticle dispersion was added to the solution and thoroughly



mixed. About 0.2 mL of the mixture was placed into an NMR tube and the Raman spectrum was recorded immediately. (Less suitable gold nanoparticle-phenothiazine dispersions without KCl were prepared with the same stoichiometries but no KCl added.)

Gold nanorod-phenothiazine dispersions

To 1.5 mL of acetone an aliquot of the phenothiazine stock solution was added: 30 μL (to give $c(\text{phenothiazine}) = 3.24 \mu\text{M}$), 10 μL (to give $c(\text{phenothiazine}) = 1.11 \mu\text{M}$) or 1 μL (to yield $c(\text{phenothiazine}) = 0.11 \mu\text{M}$) of phenothiazine in the final solution. 1.0 mL of water was added to the solution, followed by 0.5 mL of gold nanorod dispersion and the combined solution was thoroughly mixed. 0.2 mL of the sample was placed into an NMR tube and the Raman spectrum was recorded immediately. Dispersions of spherical Au-NPs and Au-NRs with phenothiazines had the same final concentration.

Results and discussion

The nanoparticle dispersions were synthesized in water with trisodium citrate for spherical nanoparticles and CTAB for Au-NRs as capping agents to obtain stable dispersions. We chose gold nanomaterials over other metal nanoparticles, because of their higher stability and reported potential in photocurrent enhancement.^{26,27} PD 1–6 were essentially insoluble in water, *i.e.* the solubility was below the detection limit of UV/Vis and Raman spectroscopy. For studying the interaction of PD 1–6 with gold nanoparticles in solution a solvent system had to be established. From their non-polar structure, the phenothiazine dyes exhibited good solubility only in nonpolar solvents such as dichloromethane. While their solubility in water-miscible solvents, such as acetonitrile and ethanol, was too poor, water-miscible acetone allowed for preparing phenothiazine dye solutions with a concentration up to 0.33 mM. Still, this concentration was not high enough for solution-state Raman spectroscopy. Therefore, comparisons of the PD@Au-NP solution spectra had to be made with solid-state Raman spectra of the neat phenothiazine dyes. Fig. 4 shows the solid state spectrum of PD 1. The strong signals around 1600 cm^{-1} refer to the “C=C” stretching vibrations. At 1225 cm^{-1} signals for C–H stretching vibrations, and at 1407 cm^{-1} –CH₂ and –CH₃ stretching vibrations are visible. At 2228 cm^{-1} signals for the –C≡N group are seen. The signals for –C=O in other phenothiazines were present at 1650–1800 cm^{-1} , depending on the functional group present in the PD.

Very weak signals of C–C vibrations appeared at 670–1100 cm^{-1} . Of special interest are C=C stretching vibrations, which occur for all used phenothiazines as very strong signals (see Fig. S7 in ESI†).⁴⁷

Spherical gold nanoparticles (Au-NP)

The plasmon resonance of spherical gold nanoparticles in water at 525 nm⁴⁸ is slightly shifted to 528 nm upon addition of acetone (to a water/acetone 1 : 1 v/v mixture). In addition, a shoulder formed at around 680 nm which grew in intensity

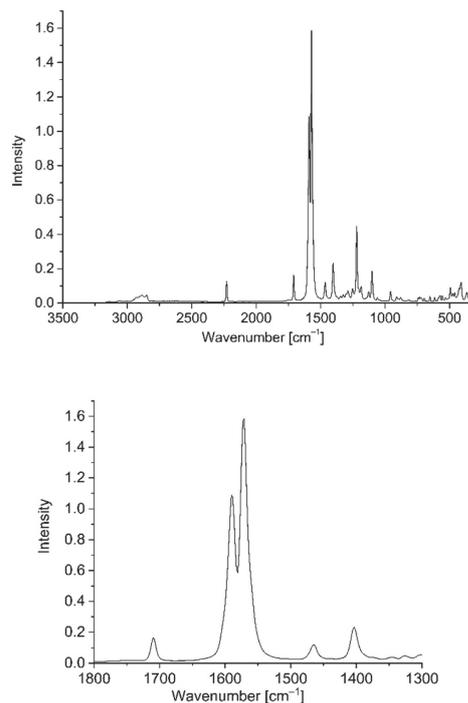


Fig. 4 Solid-state Raman spectrum of PD 1 (top) as overview from 3500 to 500 cm^{-1} and (bottom) with the relevant C=C stretching region from 1800 to 1300 cm^{-1} which was used for the subsequent SERS studies. It is important, that the signal at 1600 cm^{-1} does not interfere with the solvent signals from the water/acetone mixture (Fig. S7 in ESI†).

over the first 10 minutes and then remained stable for 17 h (Fig. 5). This suggests agglomeration of the Au-NPs after the addition of acetone.

The agglomeration of the Au-NPs in the H₂O/acetone dispersion was not evident in TEM images in comparison to TEM images from the aqueous Au-NP dispersion (compare Fig. S1 and S4 in ESI†) as the preparation of the TEM grids involved drying of the deposited dispersion, which will already have led to some inherent aggregation.

Initial SERS studies on the PD@Au-NP mixtures showed no phenothiazine signals due to the difference between the Au-NP LSPR (528 nm) and the excitation wavelength of the near-infrared (NIR) laser (1064 nm). We decided to only show Raman measurements after the induced agglomeration of the nanoparticles with KCl, because of the higher SERS enhancements. Since the results were reproducible, we used this method with all phenothiazine dyes.

To excite the LSPR of the nanoparticles for obtaining the SERS effect, the laser excitation wavelength should be as close as possible to the LSPR. Instead of changing to a lower



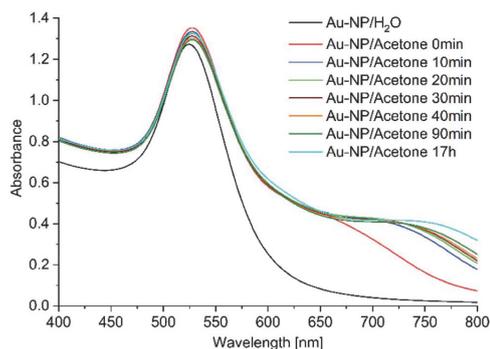


Fig. 5 Time-dependent UV/Vis study of aqueous Au-NP after the addition of acetone (to a 1 : 1 v/v mixture).

excitation wavelength like 785 nm or below, we decided to stay at an excitation wavelength of 1064 nm, because the phenothiazine dyes showed intense fluorescence in the range between 600–800 nm. This could lead to strong fluorescence background scattering in the Raman spectra.

To adjust the plasmon resonance of gold nanoparticles towards the excitation wavelength of 1064 nm we induced Au-NP agglomeration with potassium chloride, which is well known for liquid state SERS measurements.⁴⁴ The Au-NP/KCl dispersion was stable for at least 30 min, underwent precipitation after 45 min and the plasmon resonance shifted to higher wavelengths. After the addition of 10 mg KCl to 3 mL of the Au-NP water–acetone mixture the LSPR at 528 nm shifted to a broad band around 800 nm (Fig. 6), but at over 1000 nm there is still a significant absorption due to the LSPR of the spherical particles. To verify the absorption of the Au-NPs in the near-infrared, additional absorption spectra were measured (Fig. S3 bottom in ESI†). The NIR spectrum still shows an absorption at 1064 nm, indicating that the Au-NPs are useable for SERS excitation. The peak for the LSPR of remaining non-aggregated spherical particles decreased in intensity and shifted slightly from 528 to 535 nm. The TEM image shows significant agglomeration (compare to Fig. S1 or S4 in ESI†). The primary particles retained their spherical morphology and did not change their size (average diameter 36 ± 7 nm). In the agglomerates small holes and gaps are apparent with a width between 2 nm and 14 nm. These gap sizes match with the sizes for previously reported “hot spots” in SERS measurements.⁴⁰

Nanoparticle agglomeration can be used to adjust the plasmon resonance of nanoparticles, and was applied in SERS measurements before.⁴⁹

SERS results with spherical gold nanoparticles (Au-NP)

Phenothiazine dyes 1 and 2. Both PD 1 and 2 showed intense Raman signals at around 1561 and 1590 cm^{-1} in the presence of Au-NPs/KCl (Fig. 7 and S8 in ESI† for PD 2). These Raman signals could be assigned to the C=C stretching vibrations (*cf.*

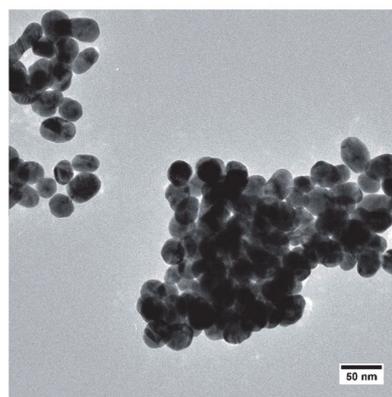
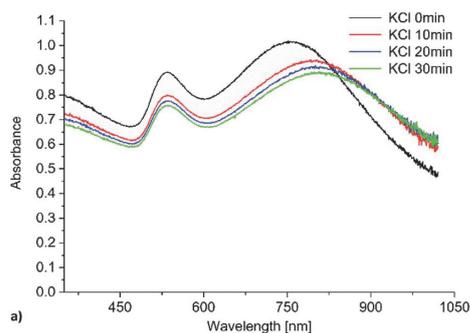


Fig. 6 (a) Time dependent UV/Vis absorption and (b) TEM image of Au-NPs in water/acetone (1 : 1 v/v) with KCl added.

Fig. 4). In the absence of Au-NPs no dye related Raman signals were seen at the concentrations of 3.24, 1.11 and 0.11 μM . To excite Raman signals at around 1500 cm^{-1} with a 1064 nm laser, the Au-NPs need to have an absorption at around 1260 nm,

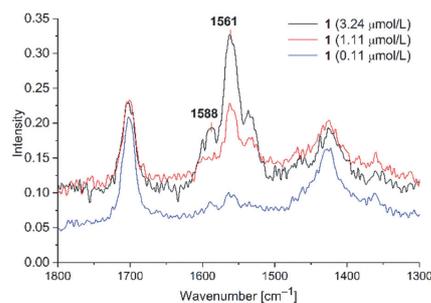


Fig. 7 SERS studies (200 mW) for PD 1@Au-NP at concentrations of 3.24, 1.11 and 0.11 μM in H_2O /acetone (1 : 1 v/v) and KCl added (see Fig. S8 in ESI† for PD 2).

which was achieved for the KCl-agglomerated Au-NPs (*cf.* Fig. S3, bottom in ESI†). For PD 1 at the concentration of 1.11 μM the C=C vibration at 1588 cm^{-1} appears only as a shoulder, while it is a small peak for PD 2 (*cf.* Fig. S8 in ESI†). We think that this is caused by variations of the signal intensities for liquid state Raman spectroscopy due to the Brownian motion of molecules in the laser beam. For PD 1 and 2 the limit of detection (LOD) was reached at a concentration of 0.11 μM . Both rhodanine based dyes show strong SERS signals with spherical gold nanoparticles, leading to a very low LOD of 0.11 μM , which can be correlated to the known affinity and bond formation between gold and sulfur⁵⁰ of the *S*-thiocarbamate functionality of the rhodanine group. For PD 2 the SERS enhancement was slightly smaller than for PD 1, so enhancement of the laser power to 700 mW was needed for clear identification of Raman signals at 0.11 μM . Since it would be possible to see SERS enhancements for all three concentrations at a laser power of 700 mW, we decided, that 0.11 μM can be taken as the LOD. At lower concentrations we were not able to identify any PD related Raman signals at laser intensities up to 1000 mW.

The signal to noise ratio appears to be low for the measured SERS spectra, which is caused by several reasons. We only show sections of the whole Raman spectra to depict the interesting signals of the spectra. The dye signals in the presented spectra are much smaller than the solvent signals because of their low concentrations. In this time-dependent measurement we were limited by the stability of the nanoparticle dispersions. In all SERS spectra the identified SERS signals are clearly stronger than the background noise. Also, we can note, that in Raman spectroscopy the intensity of Raman signals decreases with higher excitation wavelength, leading to lower S/N ratios.

Phenothiazines 3 and 4. PD 3 and 4 with the 1,3-indanedione functionality could be detected at concentrations of 3.24 and 1.11 μM (Fig. 8 and S10 for compound 4 in ESI†) with an enhanced laser power of 500 to 700 mW, which was necessary because of a lower SERS enhancement compared to PD 1,2.

Peak positions are matching with the solid state C=C signals. For both dyes 3 and 4 we observed the SERS effect, albeit only at a higher laser power in comparison to PD 1 and 2. Also, the signal enhancement was smaller than for the rhodanine dyes 1 and 2. The detection limit was 1.11 μM for PD 3 and 4, indicating a weaker interaction of 3 and 4, which lack a sulfur donor group, with the gold nanoparticles. At this concentration, only the stronger C=C vibration at 1561 cm^{-1} appears as a clearly discernible Raman signal, while the C=C vibration at 1589 cm^{-1} is only visible as a small shoulder.

Phenothiazines 5 and 6. PD 5 and 6 containing a cyanoacrylic acid group could not be detected at concentrations below 3.24 μM (Fig. 9, and S11 for PD 6 in ESI†) and a laser intensity of 500 mW.

Even at a concentration of 3.24 μM only very small signal intensities were observed at wavenumbers matching with the solid state spectra of PD 5. In addition to the Raman spectra fluorescence spectra for all phenothiazines were measured upon the addition of water and gold nanoparticle dispersion. PD 1–4 showed fluorescence quenching after addition of water and nanoparticles (see Fig. S12, S13, S15 and S16 in ESI†). The emission spectra for phenothiazines 5 and 6 showed a different behaviour (Fig. 10).

The addition of an aqueous nanoparticle dispersion caused a hypsochromic shift in the emission spectrum of 5 from 608 nm to 535 nm with an isosbestic point at 601 nm upon increasing the amount of nanoparticle dispersion (Fig. 10; see Fig. S14 in ESI† for the fluorescence spectra of 6). We assume the formation of H-aggregates as the origin of the hypsochromic shift and the fluorescence attenuation.⁵¹ H-aggregates can be plausibly rationalized by replacement of the head-to-tail hydrogen bonding of the carboxylic acid group in acetone by hydrogen bonding to water with the increasing addition of aqueous Au-NP dispersion.⁵² Comparable studies with stepwise addition of water showed a similar hypsochromic shift due to the formation of H-aggregates in the fluorescence spectrum from 608 nm to 550 nm without an isosbestic point for 5 (see Fig. S17 for 5 and Fig. S18 for 6†). This

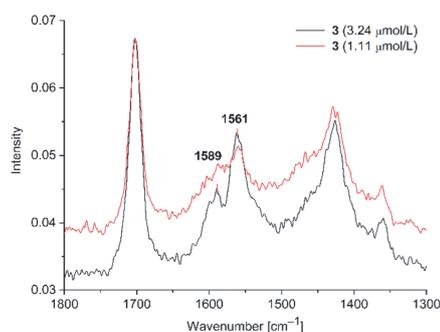


Fig. 8 SERS studies for PD 3@Au-NP at 3.24 μM (500 mW) and 1.11 μM (700 mW) in H_2O /acetone (1 : 1 v/v) with KCl added. (see S10 in ESI† for PD 4).

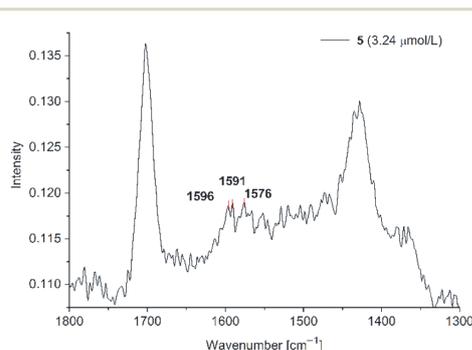


Fig. 9 SERS studies for PD 5@Au-NP at 3.24 μM (500 mW) in H_2O /acetone (1 : 1 v/v) in the presence of KCl (see Fig. S11 in ESI† for PD 6).



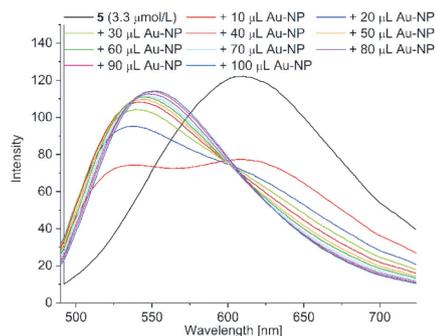


Fig. 10 Fluorescence spectra of acetone solutions of PD 5 ($c = 3.3 \mu\text{M}$) with the stepwise addition of $10 \mu\text{L}$ aliquots of the aqueous Au-NP dispersion up to a total of $100 \mu\text{L}$ (excitation wavelength = 428 nm) (see Fig. S14 in ESI† for the fluorescence spectra of PD 6).

hydration of the carboxyl group presumably also prevents the cyanoacrylic carboxyl coordination to the gold nanoparticles, which has to occur in competition to the present citrate capping ligand. Consequently, this leads to much smaller SERS enhancements for PD 5 and 6.

We observed no effects due to the used trisodium citrate in our SERS spectra. There are numerous publications, which use trisodium citrate as a reducing and stabilizing agent in the synthesis of plasmonic particles for SERS experiments. In principle, it should be possible to detect the surfactant *via* SERS enhancement, but we assume that the interactions between the phenothiazine dyes and the Au-NP are stronger than the weak electrostatic interactions between trisodium citrate and gold. It is known that the citrate surfactant can be replaced easily by stronger bound surfactants with *e.g.* thiol groups.⁵⁰ We also noticed no effects or signals on the SERS studies, which we correlated with trisodium citrate.

Gold nanorods. In addition to spherical gold nanoparticles, gold nanorods (Au-NRs) were also prepared for SERS experiments, because the LSPR of Au-NRs is tuneable through their length and their aspect ratio value.^{46,53,54} Therefore, the nanorod dispersion did not require induced agglomeration (by KCl addition) to approach the excitation wavelength of 1064 nm . Thus, the nanorods did not precipitate, but formed a stable dispersion throughout the measurements. Gold nanorods were synthesized using a seedless synthesis⁵³ with dopamine as reducing agent. We synthesised gold nanorods with a size distribution of $89 \pm 13 \text{ nm}$ for the nanorod length and $21 \pm 6 \text{ nm}$ for the nanorod width as analyzed by TEM and UV/Vis spectroscopy (see Fig. S5 and S6 in ESI†). There are three broad absorption bands for the LSPR in the UV/Vis spectrum of Au-NRs. The band at 542 nm originates from the transverse axis (or thickness) and the band at 937 nm a peak from the longitudinal axis. At 779 nm we detected a small peak for gold nanoprisms (see Fig. S5 in ESI†), where the reaction was not completed to nanorods. At $600\text{--}700 \text{ nm}$ there were sharp bands in the spectrum, which were reproducible and may have been

caused by the surfactant CTAB or impurities from the synthesis. These signals can also be found in the literature for seedless synthesis methods, but were not explained.^{53a}

For the Au-NRs in an acetone/water mixture (1 : 1), the band at 540 nm did not change its position, while the band at 778 nm shifted to 693 nm and the one 936 nm to 978 nm (see Fig. S19 in ESI†). The shifts of the latter two bands could be explained by agglomeration of the nanorods. Addition of KCl led only to rapid precipitation of the nanorods and was not investigated further.

Initial SERS experiments with Au-NRs led to no SERS enhancement, because the high amounts of the structure forming and stabilizing agent CTAB on the NR surface interfered with SERS measurements. The surfactant CTAB is strongly bound to the metal surface, competing with the phenothiazine analytes for binding sites.⁵⁵ CTAB stabilizes the Au-NR by formation of a bilayer. In the growth phase of the nanorods positively charged CTAB headgroups interact with the metal surface. In the second layer the headgroups orient themselves towards the solvent. This leads to a hydrophobic plenum between the layers comparable to a cellular membrane.⁵⁶ Reduction of the amount of CTAB during the Au-NR synthesis was not possible, because the surfactant is indispensable for the formation of Au-NRs. CTAB forms micelles where nanorods are grown.⁵⁵ Their length correspond to the CTAB concentration.^{53,53a} Removing the CTAB with HCl by a protocol published by Cui *et al.*⁵⁷ was successful, but led to fast Au-NR agglomeration and precipitation, which made it impossible to record Raman spectra. Instead, excessive CTAB was removed *via* centrifugation. The nanorod dispersion was centrifuged, washed and redispersed two times for 15 minutes at 8000 RPM and then redispersed in ultrapure water to decrease the amount of CTAB in the dispersion.

SERS results with gold nanorods (Au-NR)

Phenothiazines 1 and 2. When the rhodanine functionalized PD 1 and 2 were exposed to gold nanorods, the signals at 1565

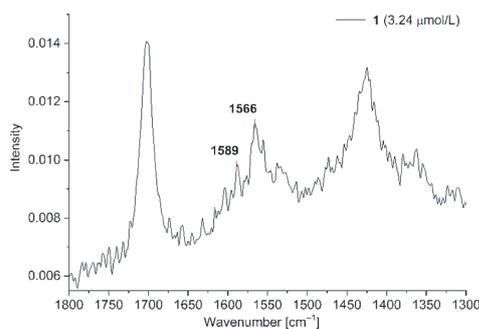


Fig. 11 SERS studies (200 mW) for PD 1@Au-NR at $3.24 \mu\text{M}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{acetone}$ (1 : 1 v/v). See Fig. S20 for PD 2 in ESI†.



and 1588 cm^{-1} indicated a SERS enhancement (Fig. 11, for PD 2 see Fig. S20 in ESI†).

Signal intensities were not as high as for agglomerated spherical nanoparticles, but the Au-NR dispersions were stable for over 2 h instead of 45 min. The signal intensity was lower because no hot-spots between the nanorods were formed. Furthermore, the remaining CTAB capping ligands are reducing the signal intensity through blocking binding sites at the nanorods. A brief test after the removal of CTAB showed more intense SERS signals, but with highly destabilized dispersions. When the concentration of **1** was lowered to $1.11\text{ }\mu\text{M}$ after the removal of excess CTAB (Fig. 12, for compound **2** see ESI Fig. S21†) the two characteristic phenothiazine signals at 1563 and 1586 cm^{-1} were still clearly visible. CTAB shows no Raman signals in the range of $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. For CTAB there should be Raman signals at around 1400 cm^{-1} which, however, overlap with the solvent signals, which are far more intensive. The overall signal background increased in all CTAB stabilized samples compared to the spherical nanoparticles. Such an increased background is sometimes seen in the literature for gold nanorods without explanation.⁵⁸ We believe that the background noise in the Au-NR measurements is due to the cationic surfactant and not by fluorescence excitation. It was not possible to detect SERS enhancements of **1** and **2** at concentrations lower than $1.11\text{ }\mu\text{M}$.

Phenothiazines 3 and 4. The 1,3-indanedione based phenothiazine dyes showed barely visible SERS enhancements at $3.24\text{ }\mu\text{M}$ (PD **3** in Fig. 13 and PD **4** see ESI S22†).

Phenothiazines 5 and 6. For those phenothiazine derivatives, containing a cyanoacrylic acid group, we were not able to detect SERS enhancements even at high laser intensities of 700 mW (as an example see PD **6** in Fig. S23 in the ESI†). Alternatively, fluorescence spectra show a shift in the signal for PD **5** after the addition of $100\text{ }\mu\text{L}$ nanorod dispersion (Fig. 14, see Fig. S26† for PD **6**).

After the addition of nanorods, the hypsochromic signal shift is not as pronounced as after the addition of spherical gold nanoparticles (*cf.* Fig. 9). Again, this shift could be due to the H-

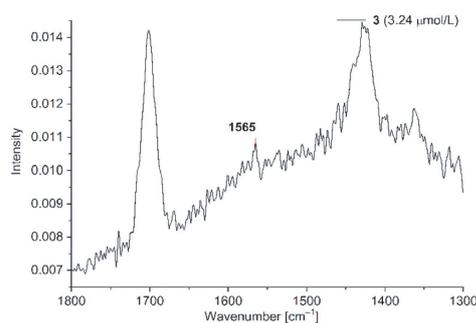


Fig. 13 SERS studies (200 mW) for PD **3**@Au-NR at $3.24\text{ }\mu\text{M}$ in H_2O /acetone (1 : 1 v/v) (section between $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$). See Fig. S22 for PD **4** in ESI.†

aggregate formation of hydrogen bonds between carboxylic acid and water or carboxylic acid with itself. The effect is not as strong as seen with the spherical particles. We assume that the presence of CTAB, a cationic tenside, in the dispersion hampers the formation of hydrogen bonds as a consequence of its surfactant function. CTAB on the surface of the nanorods forms a bilayer with a hydrophobic plenum, which expels the hydrophilic carboxylic acid leading to no SERS enhancement. We also assume that the hydrophilic groups of the surfactant interact with water and the carboxylic acids of **5** and **6**, minimizing the formation of H-aggregates.

We were able to measure the LODs of all dyes with Au-NPs and PD **1–4** with Au-NR (Table 1).

Since all six phenothiazine dyes are novel it is not possible to compare the detection sensitivity to other reported studies. Compared to SERS measurements of other phenothiazine dyes like methylene blue, there are reports with comparable LODs. Trindade *et al.* measured concentrations of 10^{-4} M of dye adsorbed in fibers.⁵⁹ Jang *et al.* measured methylene blue

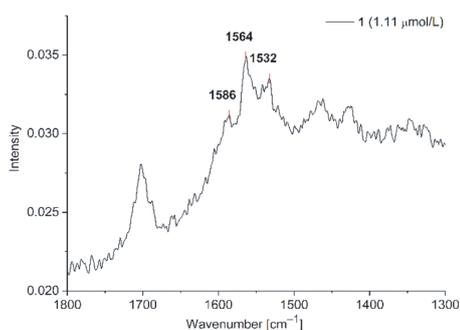


Fig. 12 SERS studies (200 mW) for PD **1**@Au-NR at $1.11\text{ }\mu\text{M}$ in H_2O /acetone (1 : 1 v/v) (section between $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$). See Fig. S21 for PD **2** in ESI.†

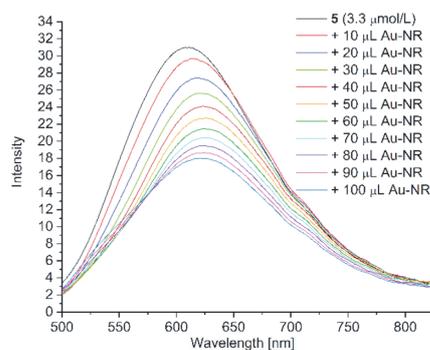


Fig. 14 Fluorescence spectra of PD **5** ($c = 3.3\text{ }\mu\text{M}$) with the stepwise addition of $100\text{ }\mu\text{L}$ Au-NR (excitation wavelength = 428 nm).



Table 1 Comparison of the measured LODs of PD 1–6 with Au-NP and Au-NR

PD	LOD [μM] Au-NP	LOD [μM] Au-NR
1	0.11	1.11
2	0.11	1.11
3	1.11	3.24
4	1.11	3.24
5	3.24	—
6	3.24	—

with Au-NRs surrounded by a SiO_2 shell with an LOD of 10.4 μM and 3.6 μM .⁶⁰ Camacho-López *et al.* were able to measure methylene blue using a Raman microscope at concentrations of 10^{-10} M on Au/Ag nanoparticles after evaporation of a dye solution for depositing and fixing the dye on the particle surface.⁶¹ These works show the wide range of LODs for dyes depending on the used plasmonic material and the measuring method. In our experiments we measured the dyes in the solution state as an easy and fast way to prepare SERS samples.

Conclusions

We were able to obtain SERS spectra with all six phenothiazine dyes after the addition of citrate-stabilized spherical gold nanoparticles, albeit only after the KCl-induced formation of hot spots, thereby providing evidence of interactions between gold nanoparticles and the phenothiazine dyes. Differences in SERS signal enhancement vary with the different functional groups of the dyes. PD 1 and 2 showed the lowest level of detection indicating strong interactions with the gold nanoparticles. We assume the formation of Au-S bonds lead to these intense contacts of nanoparticles and dyes. 1,3-indanedione containing PD 3 and 4 showed lower SERS intensities than the sulphur-containing PD 1,2. This indicates a weaker contact with the gold nanoparticles through adsorption, lacking the sustained contact to the nanoparticles through a chemical bond like for the rhodanine group. For the cyanoacrylic acid containing PD 5,6 only weak enhancements in the SERS spectra at a LOD of 3.24 $\mu\text{mol L}^{-1}$ were apparent, leading to the conclusion that these dyes could not bond or adsorb to the surface of the gold nanoparticles.

In addition to SERS studies, fluorescence studies were conducted to determine the utility of gold nanoparticles for use in Grätzel type solar cells. For rhodanine and 1,3-indanedione based phenothiazines 1–4, fluorescence attenuation was not observed after the addition of the aqueous nanoparticle dispersion in comparison to the addition of water alone which led to fluorescence quenching. We assume that these dyes interact with the LSPR of the gold nanoparticles and show no enhanced fluorescence quenching through the gold nanoparticles and nanorods. For these dyes, an enhancement of photocurrents by the addition of gold nanoparticles can be possible.

For 5 and 6 only weak enhancements in the SERS spectra were apparent. At the same time a strong hypsochromic shift by ~ 70 nm is seen in fluorescence spectra. We assume that this is caused by the formation of H-aggregates in the presence of water. Since citrate stabilized gold nanoparticles are not very stable in organic solvents, we were not able to carry out studies without the addition of water. We conclude, that the possible formation of H-aggregate inhibits the use of these dyes in dye-sensitive solar cells.

For CTAB-stabilized gold nanorods, we were also able to record SERS spectra for PD 1–4. The detection limits were not as low as for the spherical gold particles due to the necessary presence and resulting surface-shielding effect of CTAB and missing SERS hot spots. Thus, SERS enhancements with gold nanorods were weaker than with gold nanoparticles and showed less hypsochromic shifts in the fluorescence spectra. One advantage of gold nanorods is the control of the LSPR through size control during the synthesis.

The order of SERS intensity for the PDs was rhodanine PD 1,2 > 1,3-indanedione PD 3,4 > cyanoacrylic acid PD 5,6. This order was the same with the gold nanoparticles and the gold nanorods. Overall, gold nanostructures could be suitable for enhancing photocurrents of the presented phenothiazine dyes in Grätzel type solar cells. In particular, easier to synthesize spherical nanoparticles allow for stronger interactions due to formation of “hot spots” and the absence of the strongly-bound surfactant CTAB.

We conclude that phenothiazine-merocyanine dyes 1–4 show potential for the usage in Grätzel type DSSCs with incorporated gold nanostructures. The spherical nanoparticles induced no enhanced fluorescence quenching and showed strong SERS signals depending on the interactions with the functional groups. Since SERS and photocurrent enhancement both use the nanoantennae effect of the LSPR, we can assume, that the dyes PD 1–4 should show photocurrent enhancement in the presence of gold nanostructures in DSSCs. Spherical nanoparticles are favoured against gold nanorods because of their easy and fast synthesis and their ability to produce hot spot regions due to induced agglomeration. PD 5,6 showed great sensitivity against the presence of even small amounts of water, leading to drastic decreases in fluorescence intensity and prevention of interactions with plasmonic nanoparticles and therefore should not be considered for further use in photocurrent enhanced DSSCs.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank Dr J. Barthel and the Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, 52425 Jülich (Germany) for the possibility to measure TEM images.



References

- 1 R. A. Aitken and K. M. Aitken, 1,4-Thiazines and their Benzo Derivatives, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2008, vol. 8, ch. 8.09, pp. 607–675.
- 2 S. P. Massie, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 797–833.
- 3 J. F. Casey, J. J. Lasky, C. J. Klett and L. E. Hollister, *Am. J. Psychiatry*, 1960, **117**, 97–105.
- 4 S. H. Snyder, S. P. Banerjee, H. I. Yamamura and D. Greenberg, *Science*, 1974, **184**, 1243–1253.
- 5 M. J. Ohlow and B. Moosmann, *Drug Discovery Today*, 2011, **16**, 119–131.
- 6 K. Hochgräfe, A. Sydow, D. Matenia, D. Cadinu, S. Könen, O. Petrova, M. Pickhardt, P. Goll, F. Morellini, E. Mandelkow and E.-M. Mandelkow, *Acta Neuropathol. Commun.*, 2015, **3**(25), 1–22.
- 7 (a) F. L. Campbell, W. N. Sullivan, L. E. Smith and H. L. Haller, *J. Econ. Entomol.*, 1934, **27**, 1176–1185; (b) N. F. Howard, L. W. Brannon and H. C. Mason, *J. Econ. Entomol.*, 1935, **28**, 444–448.
- 8 F. Deeds, A. B. Stockton and J. O. Thomas, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 1939, **65**, 353–371.
- 9 (a) M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H. G. Kuball and T. J. J. Müller, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 9984–9998; (b) C. S. Krämer, K. Zeitler and T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 8619–8624; (c) D. Urselmann, B. Mayer and T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2016, **12**, 2055–2064; (d) M. Sailer, A. W. Franz and T. J. J. Müller, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 2602–2614; (e) M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser and T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, **2**, 423–435.
- 10 (a) A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon and S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 19584–19594; (b) T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns and T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 3704–3715.
- 11 (a) N. Bucci and T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 8323–8327; (b) N. Bucci and T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 8329–8332; (c) S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch and T. J. J. Müller, *ChemPlusChem*, 2013, **78**, 137–141.
- 12 (a) T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 6563–6566; (b) C. S. Krämer and T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, **18**, 3534–3548.
- 13 (a) C. S. Barkschat, S. Stoycheva, M. Himmelhaus and T. J. J. Müller, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 52–63; (b) A. W. Franz, S. Stoycheva, M. Himmelhaus and T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, **6**, 72.
- 14 J. Rechmann, A. Sarfraz, A. C. Götzinger, E. Dirksen, T. J. J. Müller and A. Erbe, *Langmuir*, 2015, **31**, 7306–7316.
- 15 C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A288–A294.
- 16 M. Notarianni, K. Vernon, A. Chou, M. Aljada, J. Liu and N. Motta, *Sol. Energy*, 2014, **106**, 23–37.
- 17 B. O'Reagan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737–739.
- 18 M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2003, **4**, 145–153.
- 19 J. Gong, J. Liang and K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2012, **16**, 5848–5860.
- 20 M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382–6390.
- 21 S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. Satish Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu and S. Prasanna, *Int. J. Energy Res.*, 2016, **40**, 1303–1320.
- 22 (a) A. S. Hart, K. C. Chandra Bikram, N. K. Subbaiyan, P. A. Karr and F. D'Souza, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 5813–5820; (b) Z.-S. Huang, H. Mcicir and D. Cao, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2404–2426.
- 23 A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595–6663.
- 24 (a) M. D. Brown, T. Suteewong, R. Sai Santosh Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 438–445; (b) D. H. Song, H.-Y. Kim, H.-S. Kim, J. Sang Suh, B.-H. Jun and W.-Y. Rho, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **687**, 152–157.
- 25 (a) B. Törngren, S. Sandén, J. O. Nyman, A. Tiitonen, H. Jiang, J. Ruokolainen, J. Halme, R. Österbacka and J.-H. Smätt, *J. Nanopart. Res.*, 2017, **19**, 365–376; (b) S. Chang, Q. Li, X. Xiao, K. Y. Wong and T. Chao, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9444–9448.
- 26 T. Kawawaki, Y. Takahashi and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 5901–5907.
- 27 T. Kawawaki, Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Nanoscale*, 2011, **3**, 2865–2867.
- 28 M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, 163–166.
- 29 S. Nie and S. R. Emory, *Science*, 1997, **275**, 1102–1106.
- 30 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1667–1670.
- 31 I. Freitag, C. Beleites, S. Dochow, J. H. Clement, C. Krafft and J. Popp, *Analyst*, 2016, **141**, 5986–5989.
- 32 L. A. Austin, S. Osseiran and C. L. Evans, *Analyst*, 2016, **141**, 476–503.
- 33 S. K. Jha, Y. Ekinici, M. Agio and J. F. Löffler, *Analyst*, 2015, **140**, 5671–5677.
- 34 S. Poliseti, A. N. Bible, J. L. Morrell-Falvey and P. W. Bohn, *Analyst*, 2016, **141**, 2175–2182.
- 35 O. Alharbi, Y. Xu and R. Goodacre, *Analyst*, 2015, **140**, 5965–5970.
- 36 J. P. Smith, O. B. Sutcliffe and C. E. Banks, *Analyst*, 2015, **140**, 4932–4948.
- 37 W. Xie and S. Schlücker, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 2326–2336.
- 38 B. H. Loo, Y. Tse, K. Parsons, C. Adelman, A. El-Hage and Y. G. Lee, *J. Raman Spectrosc.*, 2006, **37**, 299–304.
- 39 E. del Puerto, A. Cuesta, S. Sanchez-Cortes, J. V. Garcia-Ramos and C. Domingo, *Analyst*, 2013, **138**, 4670–4676.
- 40 S. Schlücker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 4756–4795.
- 41 P. G. Etchegoin and E. C. Le Ru, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* ed. S. Schlücker, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, pp. 1–37.



- 42 L. Song, E. J. Hennink, I. T. Young and H. J. Tanke, *Biophys. J.*, 1995, **68**, 2588–2600.
- 43 E. V. Efremov, F. Ariese and C. Gooijer, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **606**, 119–134.
- 44 (a) N. Carl, S. Prèvorst, J. P. S. Fitzgerald and M. Karg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 16348–16357; (b) P. G. Etchegoin and E. C. Le Ru, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, ed. S. Schlücker, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, pp. 1–37; (c) L. Tian, M. Su, F. Yu, Y. Xu, X. Li, L. Li, H. Liu and W. Tan, *Nat. Commun.*, 2018, **9**(1), 3642; (d) I. Bruzas, W. Lum, Z. Gorunmcz and L. Sagie, *Analyst*, 2018, **143**, 3990–4008.
- 45 S. Becht, S. Ernst, R. Bappert and C. Feldmann, *Chem. Unserer Zeit*, 2010, **44**, 14–23.
- 46 A. Liopo, S. Wang, P. J. Derry, A. A. Oraevsky and E. R. Zubarev, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 91587–91593.
- 47 D. Pan and D.-L. Phillips, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4737–4743.
- 48 Y. Sun and Y. Xia, *Analyst*, 2003, **128**, 686–691.
- 49 (a) M. W. Meyer and E. A. Smith, *Analyst*, 2011, **136**, 3542–3549; (b) P. G. Etchegoin and E. C. Le Ru, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* ed. S. Schlücker, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, pp. 47 – 50.
- 50 (a) M. K. Corbierre and R. B. Lennox, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5691–5696; (b) Á. I. López-Lorente, M. Laura Soriano and M. Valcárcel, *Microchim. Acta*, 2014, **181**, 1789–1796.
- 51 (a) U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann and F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7026–7030; (b) L. Zhang and J. M. Cole, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 19541–19559.
- 52 G. Ruderman, E. R. Caffarena, I. G. Mogilner and E. J. Tolosa, *J. Solution Chem.*, 1998, **27**, 935–948.
- 53 (a) M. R. K. Ali, B. Snyder and M. A. El-Sayed, *Langmuir*, 2012, **28**, 9807–9815; (b) R. Parveen, J. F. Gomes, S. Ullah, J. J. S. Acuña and G. Tremiliosi-Filho, *J. Nanopart. Res.*, 2015, **17**, 418.
- 54 X. Ma, M.-C. Wang, F. You, J. Feng and X. Zhao, *J. Alloys Compd.*, 2015, **649**, 617–624.
- 55 B. Saute, R. Premasiri, L. Ziegler and R. Narayanan, *Analyst*, 2012, **137**, 5082–5087.
- 56 E. Locatelli, I. Monaco and M. Comes Franchini, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 21681–21699.
- 57 Z. Wang, S. Zong, J. Yang, C. Song, J. Li and Y. Cui, *Biosens. Bioelectron.*, 2010, **26**, 241–247.
- 58 A. Zoppi, S. Trigari, G. Margheri, M. Muniz-Miranda and E. Giorgetti, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 8523–8532.
- 59 S. Fateixa, M. Wilhelm, A. M. Jorge, H. I. S. Nogueira and T. Trindade, *J. Raman Spectrosc.*, 2017, **48**, 795–802.
- 60 K. D. Shim and E.-S. Jang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2018, **39**, 936–940.
- 61 O. Olea-Mejía, M. Fernández-Mondragón, G. Rodríguez-de la Concha and M. Camacho-López, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **348**, 66–70.



Electronic Supplementary Information (ESI) for

Near-infrared (NIR) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) study of novel functional phenothiazines for potential use in dye sensitized solar cells (DSSC)

Bastian Moll,^{a*} Thomas Tichelkamp,^{b*} Susann Wegner,^a Biju Francis,^a Thomas J. J. Müller^{b*} and Christoph Janiak^{a*}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany.

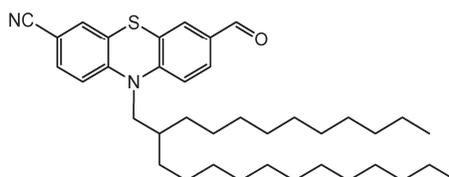
^b Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany.

Email addresses: bastian.moll@hhu.de, thomas.tichelkamp@gmail.com, Susann.Wegner@uni-duesseldorf.de, bijufrancis85@gmail.com, ThomasJJ.Mueller@uni-duesseldorf.de, Janiak@hhu.de

Experimental part

1) Syntheses

10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazin-3-carbonitrile (A)¹



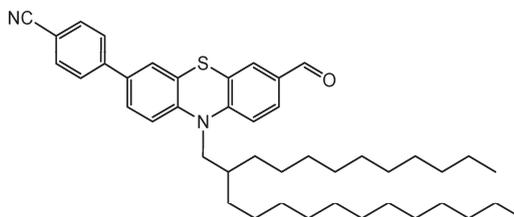
7
C₃₈H₅₆N₂OS
[588.93]

7-Bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl carbaldehyde¹ (3.01 g, 4.68 mmol) was dissolved in *N*-methylpyrrolidone (12 mL) in a Schlenk tube under nitrogen. Then, sodium carbonate (496 mg, 4.68 mmol), freshly dried potassium hexacyanoferrate(II) (431 mg, 1.17 mmol), palladium(II)acetate (10.55 mg, 47.00 μmol), and 1,1'-bis(diphenylphosphano)ferrocene (51.9 mg, 94.0 μmol) were successively added to the reaction mixture under nitrogen. The reaction mixture was heated to 125 °C (oil bath) for 20 h. After cooling to room temp a saturated aqueous solution of sodium sulfite was added to the reaction mixture. After extraction of the aqueous layer with dichloromethane (3 x 50 mL) the combined organic layer were dried with anhydrous magnesium sulfate and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (*n*-hexanes/ethyl acetate, *R_f* = 0.1-0.2) to furnish the product as a yellow oil (2.04 g, 74%).

¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆) δ = 0.79 (t, *J* = 6.7 Hz, 6 H), 1.25 (m, 40 H), 1.87 (m, 1 H), 3.89 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.41 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.48 (dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 1 H), 7.54 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.66 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1 H), 9.75 (s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆) δ = 14.4 (CH₃)*, 23.4 (CH₂)*, 26.7 (CH₂)*, 30.1 (CH₂)*, 30.3 (CH₂)*, 30.35 (CH₂), 30.39 (CH₂)*, 30.42 (CH₂), 30.6 (CH₂)*, 31.85 (CH₂)*, 32.66 (CH₂)*, 35.4 (CH), 52.6 (CH₂), 107.4 (C_{quat}), 118.0 (CH), 118.3 (CH), 118.9 (C_{quat}), 125.74 (C_{quat}), 126.73 (C_{quat}), 129.1 (CH), 130.9 (CH), 131.4 (CH), 133.0 (CH), 133.5 (C_{quat}), 149.4 (C_{quat}), 150.6 (C_{quat}), 190.5 (CHO). *broadened signal by superposition. MS

(MALDI-TOF) calcd. for $C_{38}H_{56}N_2OS$ (m/z): 588.4; Found: 588.4 ($[M^+]$). IR $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 2922 (s), 2850 (m), 2224 (w), 1690 (m), 1578 (m), 1462 (s), 1339 (s), 1196 (m), 885 (w), 817 (m), 721 (w). UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 258 (15000), 282 (46000), 384 (10000).

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzonitrile (B)



8
 $C_{44}H_{60}N_2OS$
 [665.03]

7-Bromo-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl carbaldehyde¹ (2.70 g, 4.20 mmol) were dissolved in dimethoxymethane (30 mL) and distilled water (15 mL) in a Schlenk tube. The solution was deaerated with nitrogen for 1 h. Then pinacoly 4-cyanophenyl boronate (1.16 g, 5.04 mmol), potassium carbonate (4.18 g, 30.2 mmol), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (130 mg, 113 μmol) were added and the mixture was stirred at 100 °C under reflux for 20 h. After cooling to room temp brine was added and the solution was extracted with diethylether. The combined ethereal phases were dried with anhydrous magnesium sulfate and the solvents were removed under vacuo to give 2.46 g (88 %) of a yellow waxy product, Mp 50-54 °C.

¹H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ = 0.73 (t, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.08-1.33 (m, 40 H), 1.90 (m, 1 H), 3.86 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.09 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.41 (d, J = 2.2 Hz, 1 H), 7.49 (dd, J = 8.5, 2.2 Hz, 1 H), 7.51 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.63 (dd, J = 8.4, 1.9 Hz, 1 H), 7.70 (m, 4 H), 9.72 (s, CHO). ¹³C NMR (75 MHz, acetone- d_6) δ = 14.4 (CH_3)*, 23.4 (CH_2)*, 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 30.30 (CH_2)*, 30.31 (CH_2), 30.33 (CH_2), 30.36 (CH_2), 30.39 (CH_2)*, 30.43 (CH_2), 30.58 (CH_2), 30.60 (CH_2), 31.9 (CH_2)*, 32.7 (CH_2)*, 35.4 (CH), 52.5 (CH_2), 111.5 (C_{quat}), 117.2 (CH), 118.4 (CH), 119.4 (C_{quat}), 126.2 (C_{quat}), 126.4 (C_{quat}), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (2 CH), 128.9 (CH), 130.8 (CH), 132.8 (C_{quat}), 133.5 (CH), 135.0 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 145.6 (C_{quat}), 151.6 (C_{quat}), 190.5 (CHO). *broadened signal by superposition. MALDI-TOF MS calcd. for $C_{44}H_{60}N_2OS$ (m/z): 664.4; Found: 664.4 ($[M^+]$). Anal. calcd. for $C_{44}H_{60}N_2OS$ (665.0): C 79.47; H 9.09; N 4.21; Found: C 79.62; H 8.86; N 4.26. IR (neat) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 2920 (s), 2851(m), 2224 (w), 1686 (m), 1603 (m), 1578 (m), 1466 (s), 1350 (w), 1281 (w), 1250 (w), 1196 (s), 920 (w), 820 (m), 812 (m), 719 (w). UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 293 (40000), 394 (12000).

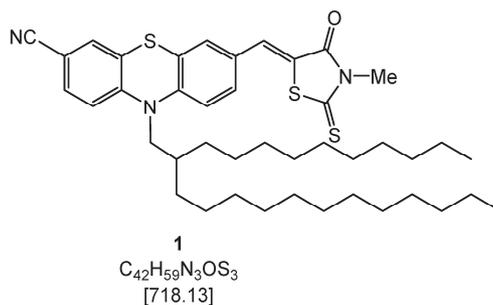
General Procedure for the synthesis of the phenothiazine chromophores 1-6

The corresponding aldehyde **A** or **B**, ammonium acetate and the methylene active compound **10-12** were placed in a 10 mL Schlenk tube and dichloromethane (1 mL) and acetic acid were added (for experimental details, see Table S1). The reaction mixture was then heated to reflux (oil bath temperature of 100 °C) for the times indicated. After cooling to room temp dichloromethane (10 mL) was added and the organic layer was extracted several times with brine until the pH of the washing solution was higher than 5. The combined aqueous layers were extracted once with dichloromethane (10 mL). The combined organic phases were dried (anhydrous magnesium sulfate), the solvents were removed in vacuo and the crude product was adsorbed on celite® and purified by flash chromatography on silica gel (*n*-hexane/acetone) (compounds **1-4**). Compounds **5** and **6** were purified by adsorptive filtration on silica with dichloromethane/acetic acid after removal of all soluble organic compounds with dichloromethane. All compounds were dried under high vacuum for 18 h.

Table S1: Experimental details of the syntheses of compounds **1-6**.

aldehyde [mg] (mmol)	methylene active compound [mg] (mmol)	ammonium acetate [mg] (mmol)	conditions (<i>T</i> , <i>t</i>)	yield [mg] (%)
300 (0.510) of A	82.6 (0.560) of 3-methylrhodanine	39 (0.51)	100 °C, 7 h	287 (78) of 1
310 (0.472) of B	77.3 (0.519) of 3-methylrhodanine	98 (0.47)	95 °C, 3 h 80 °C, 16 h	319 (85) of 2
205 (0.349) of A	66.4 (0.454) of 1,3-indandione	33 (0.42)	100 °C, 7 h	80 (32) of 3
214 (0.320) of B	73.6 (0.500) of 1,3-indandione	41 (0.53)	100 °C, 4 h	71 (28) of 4
226 (0.380) of A	83.0 (0.98) of cyano acetic acid	70 (0.91)	100 °C, 4 h	195 (78) of 5
228 (0.340) of B	54.7 (0.640) of cyano acetic acid	45 (0.58)	RT, 14 h 100 °C, 3 h	190 (76) of 6

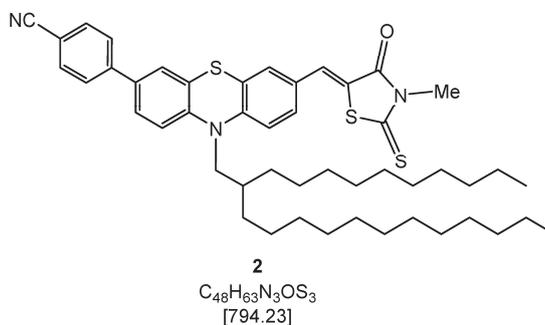
(*Z*)-10-(2-decyltetradecyl)-7-((3-methyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-ylidene)methyl)-10H-phenothiazine-3-carbonitrile (**1**)



According to the GP and after flash chromatography (*n*-hexane/acetone) compound **1** (287 mg, 78%) was obtained as a red amorphous solid, Mp 80-81 °C.

^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ = 0.74 (t, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.09 – 1.35 (m, 40 H), 1.88 (m, 1 H), 2.67 (s, J = 9.7 Hz, 1 H), 3.34 (s, 3 H), 3.86 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.10 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.12 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.24 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.36 (dd, J = 8.6, 2.1 Hz, 1 H), 7.40 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.48 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1 H), 7.51 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6) δ = 14.4 (CH₃)*, 23.4 (CH₂)*, 26.6 (CH₂)*, 26.7 (CH₂)*, 30.1 (CH₂)*, 30.31 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.38 (CH₂), 30.42 (CH₂)*, 30.5 (CH₂), 30.55 (CH₂), 30.58 (CH₂), 31.6 (CH₃), 31.8 (CH₂)*, 32.7 (CH₂), 35.4 (CH), 52.4 (CH₂), 107.2 (C_{quat}), 118.1 (C_{quat}), 118.5 (CH), 118.9 (CN), 122.2 (C_{quat}), 126.1 (C_{quat}), 126.4 (C_{quat}), 129.8 (C_{quat}), 130.4 (CH), 131.4 (CH), 131.6 (CH), 132.1 (CH), 133.0 (CH), 147.3 (CH), 149.5 (C_{quat}), 168.0 (C_{quat}), 194.1 (C_{quat}). *broadened signal by superposition. MS (MALDI-TOF) calcd. for C₄₂H₅₉N₃OS₃ (m/z): 717.4; Found: 717.5 ([M⁺]). IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (m), 2228 (w), 1711 (m), 1570 (m), 1464 (s), 1402 (m), 1344 (m), 1285 (s), 1254 (m), 1124 (m), 1101 (s), 912 (w), 820 (m), 806 (m). UV/VIS (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 264 (20000), 295 (28000), 359 (20000), 456 (29000).

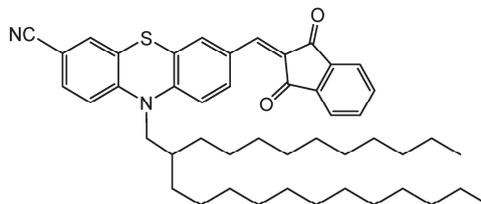
(Z)-4-(10-(2-decyltetradecyl)-7-((3-methyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-ylidene)methyl)-10H-phenothiazin-3-yl)benzonitrile (2)



According to the GP and after flash chromatography (*n*-hexane/acetone) compound **2** (319 mg, 85%) was obtained as a violet amorphous solid, Mp 121-122 °C.

^1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 0.79 (t, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.09 – 1.35 (m, 40 H), 1.91 (m, 1 H), 3.40 (s, 3 H), 3.74 (d, J = 7.1 Hz, 2 H), 6.90 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.91 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 7.20 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.27 (dd, J = 8.6, 2.1 Hz, 1 H), 7.33 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.39 (dd, J = 8.4, 2.2 Hz, 1 H), 7.53 (s, 1 H), 7.60 (m, 4 H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 14.3 (CH₃)*, 23.1 (CH₂)*, 26.5 (CH₂)*, 29.75 (CH₂)*, 29.81 (CH₂)*, 29.99 (CH₂)*, 30.01 (CH₂), 30.05 (CH₂)*, 30.09 (CH₂), 30.3 (CH₂)*, 31.5 (CH₃), 31.7 (CH₂), 32.3 (CH₂)*, 35.1 (CH), 52.2 (CH₂), 111.0 (C_{quat}), 116.8 (CH), 117.3 (CH), 119.2 (C_{quat}), 120.9 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.35 (CH), 126.43 (C_{quat}), 126.8 (CH), 127.3 (C_{quat}), 128.3 (C_{quat}), 129.7 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 133.0 (CH), 134.5 (CH), 144.3 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}), 168.1 (C_{quat}), 193.7 (C_{quat}). *broadened signal by superposition. MS (MALDI-TOF) calcd. for C₄₈H₆₃N₃OS₃ (m/z): 793.4; Found: 793.4 ([M⁺]). Anal. calcd. for C₄₈H₆₃N₃OS₃ [794.2]: C 72.59, H 8.00, N 5.29; Found: C 72.38, H 7.78, N 5.27. IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (w), 2226 (w), 1705 (m), 1566 (m), 1475 (m), 1398 (m), 1356 (w), 1279 (s), 1223 (m), 1126 (m), 1099 (s), 835 (m), 795 (m), 713 (w). UV/VIS (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 280 (27000), 307 (28000), 358 (26000), 473 (28000).

10-(2-Decyltetradecyl)-7-((1,3-dioxo-1,3-dihydro-2H-inden-2-ylidene)methyl)-10H-phenothiazine-3-carbonitrile (3)

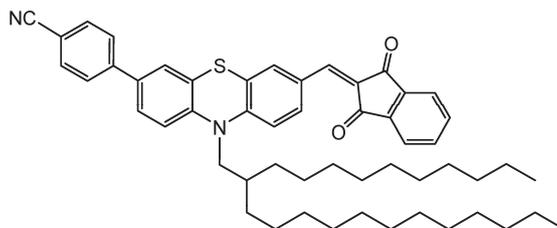


3
 $C_{47}H_{60}N_2O_2S$
[717.06]

According to the GP and after flash chromatography (*n*-hexane/acetone) compound **3** (80 mg, 32%) was obtained as a red amorphous solid, Mp 91-94 °C.

1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ = 0.71 (t, J = 6,7 Hz, 6 H), 1.08 – 1.29 (m, 40 H), 1.88 (m, 1 H), 3.88 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.09 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 7.12 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 7.41 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.48 (dd, J = 8.5, 1.9 Hz, 1 H), 7.55 (s, 1 H), 7.81 (m, 4 H), 8.24 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 1 H), 8.48 (d, J = 2.0 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6) δ = 14.4 (CH₃)*, 23.4 (CH₂)*, 26.6 (CH₂)*, 26.7 (CH₂)*, 30.1 (CH₂)*, 30.31 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.38 (CH₂), 30.41 (CH₂)*, 30.55 (CH₂), 30.58 (CH₂), 31.77 (CH₂), 31.79 (CH₂), 32.7 (CH₂)*, 35.5 (CH), 52.5 (CH₂), 107.5 (C_{quat}), 117.7 (CH), 118.3 (CH), 118.9 (C_{quat}), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 124.8 (C_{quat}), 126.7 (C_{quat}), 128.5 (C_{quat}), 130.0 (C_{quat}), 131.4 (CH), 132.9 (CH), 133.6 (CH), 136.2 (CH), 136.3 (CH), 136.5 (CH), 140.9 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 145.0 (CH), 149.0 (C_{quat}), 149.7 (C_{quat}), 189.8 C_{quat}), 190.2 (C_{quat}). *broadened signal by superposition. MS (MALDI-TOF) calcd. for $C_{47}H_{60}N_2O_2S$ (m/z): 716.4; Found: 716.5 ([M⁺]). Anal. calcd. for $C_{47}H_{60}N_2O_2S$ [717.1]: C 78.73, H 8.43, N 3.91; Found: C 78.46; H 8.10, N 3.72. IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (m), 2220 (m), 1722 (w), 1676 (m), 1557 (m), 1458 (s), 1412 (m), 1329 (m), 1252 (w), 1200 (s), 1155 (m), 1080 (m), 995 (m), 908 (w), 929 (w), 743 (m). UV/VIS (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 269 (38000), 303 (23000), 347 (19000), 478 (24000).

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-((1,3-dioxo-1,3-dihydro-2H-inden-2-ylidene)methyl)-10H-phenothiazin-3-yl)benzonitrile (4)



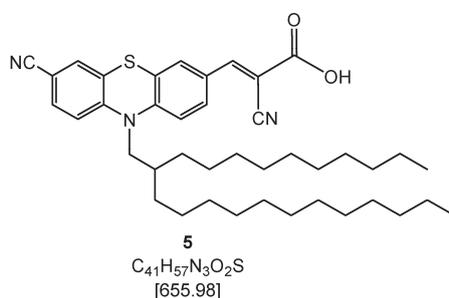
4
 $C_{53}H_{64}N_2O_2S$
[793.15]

According to the GP and after flash chromatography (*n* hexane/acetone) compound **4** (71 mg, 28%) was obtained as violet oil.

1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ = 0.69 (t, J = 6.7 Hz, 6 H), 0.95 – 1.29 (m, 40 H), 1.88 (m, 1 H), 3.82 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.36 (d, J = 2.2 Hz, 1 H), 7.47 (dd, J = 8.5, 2.2 Hz, 1 H), 7.53 (s, 1

H), 7.64 – 7.75 (m, 4 H), 7.75 – 7.84 (m, 4 H), 8.21 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 1 H), 8.47 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H). ^{13}C NMR (150 MHz, acetone- d_6) $\delta = 14.4$ (CH_3)*, 23.4 (CH_2)*, 26.65 (CH_2), 26.73 (CH_2), 30.10 (CH_2), 30.14 (CH_2)*, 30.3 (CH_2), 30.38 (CH_2), 30.42 (CH_2)*, 30.5 (CH_2)*, 30.56 (CH_2), 30.61 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.7 (CH_2)*, 35.5 (CH), 66.1 (CH_2), 111.5 (C_{quat}), 117.0 (CH), 118.4 (CH), 119.4 (C_{quat}), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 125.2 (C_{quat}), 126.3 (C_{quat}), 126.7 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (C_{quat}), 127.9 (CH), 129.2 (C_{quat}), 133.5 (2 CH), 133.6 (CH), 135.0 (C_{quat}), 136.1 (CH), 136.2 (CH), 136.6 (CH), 140.8 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 145.1 (C_{quat}), 145.4 (CH), 150.8 (C_{quat}), 189.9 (C_{quat}), 190.4 (C_{quat}). *broadened signal by superposition. MS (MALDI-TOF) calcd. for $\text{C}_{47}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (m/z): 792.5; Found: 792.6 ($[\text{M}^+]$). Anal. calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ [793.1]: C 80.26, H 8.13, N 3.53; Found: C 80.02, H 8.01, N 3.59. IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (m), 2851 (w), 2226 (w), 1722 (w), 1678 (m), 1597 (w), 1562 (m), 1462 (s), 1411 (w), 1337 (m), 1198 (s), 1153 (m), 1083 (w), 997 (m), 812 (m), 735 (m). UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 270 (34000), 316 (27000), 504 (25000).

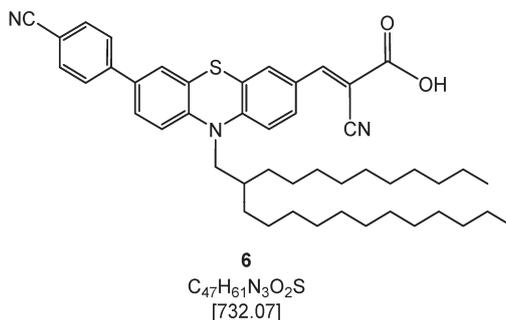
(E)-2-cyano-3-(7-cyano-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylic acid (5)



According to the GP and after flash chromatography (dichloromethane/acetic acid) compound 5 (195 mg, 78%) was obtained as a red amorphous solid, Mp 91-103 °C.

^1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) $\delta = 0.74$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H), 1.10 – 1.43 (m, 40 H), 1.89 (m, 1 H), 3.90 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 7.14 (d, $J = 8.6$, 1 H), 7.16 (d, $J = 8.7$, 1 H), 7.41 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.49 (dd, $J = 8.5, 1.9$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.91 (dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz, 1 H), 8.06 (s, 1 H). ^{13}C NMR (150 MHz, acetone- d_6) $\delta = 14.4$ (CH_3)*, 23.4 (CH_2)*, 26.7 (CH_2)*, 30.10 (CH_2), 30.11 (CH_2), 30.13 (CH_2)*, 30.31 (CH_2), 30.33 (CH_2), 30.37 (CH_2), 30.41 (CH_2), 30.42 (CH_2), 30.5 (CH_2), 30.6 (CH_2)*, 31.8 (CH_2)*, 32.7 (CH_2)*, 35.5 (CH), 52.5 (CH_2), 101.7 (C_{quat}), 107.6 (C_{quat}), 116.8 (C_{quat}), 118.2 (CH), 118.3 (CH), 118.8 (C_{quat}), 125.6 (C_{quat}), 126.4 (C_{quat}), 128.2 (C_{quat}), 130.8 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 133.0 (CH), 149.1 (C_{quat}), 149.6 (C_{quat}), 153.5 (CH), 163.8 (C_{quat}). *broadened signal by superposition. MS (MALDI-TOF) calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (m/z): 655.4; Found: 655.4 ($[\text{M}^+]$). Anal. calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ [656.0]: C 75.07, H 8.76, N 6.41; Found: C 75.35, H 9.04, N 6.19. IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (m), 2851 (w), 2224 (w), 1730 (w), 1690 (m), 1560 (m), 1464 (m), 1258 (m), 1258 (m), 1198 (m), 1090 (m), 1016 (s), 878 (w), 797 (s). UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 265 (19000), 299 (28000), 443 (19000).

(E)-2-cyano-3-(7-(4-cyanophenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylic acid (6)



According to the GP and after flash chromatography (dichloromethane/acetic acid) compound 5 (190 mg, 76%) was obtained as violet-black crystals, Mp 82 °C.

1H NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ = 0.73 (t, J = 6,7 Hz, 6 H), 1.08 – 1.35 (m, 40 H), 1.89 (m, 1 H), 3.84 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 7.06 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.38 (d, J = 2.0, 1 H), 7.49 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1 H), 7.67 – 7.73 (m, 4 H), 7.76 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.86 (dd, J = 8.6, 1.9 Hz, 1 H), 8.03 (s, 1 H). ^{13}C NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ = 14.4 (CH₃)*, 23.4 (CH₂)*, 26.70 (CH₂), 26.72 (CH₂), 30.11 (CH₂), 30.13 (CH₂)*, 30.3 (CH₂)*, 30.36 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.42 (CH₂)*, 30.5 (CH₂), 30.60 (CH₂), 30.62 (CH₂), 31.9 (CH₂)*, 32.7 (CH₂)*, 35.5 (CH), 52.3 (CH₂), 100.7 (C_{quat}), 111.5 (C_{quat}), 117.1 (C_{quat}), 117.4 (CH), 118.4 (CH), 119.4 (C_{quat}), 125.98 (C_{quat}), 126.04 (C_{quat}), 126.8 (CH), 127.3 (C_{quat}), 127.5 (CH), 127.9 (2 CH), 130.6 (CH), 132.5 (CH), 133.6 (2 CH), 135.1 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 150.7 (C_{quat}), 153.7 (CH), 164.0 (C_{quat}). *broadened signal by superposition. MS (MALDI-TOF) calcd. for $C_{47}H_{61}N_3O_2S$ (m/z): 731.5; Found: 732.5 ([M+H]⁺). Anal. calcd. for $C_{47}H_{61}N_3O_2S$ [732.1]: C 77.11, H 8.40, N 5.74; Found: C 77.28; H 8.70; N 5.64. IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2851 (m), 2224 (w), 1684 (m), 1568 (m), 1464 (m), 1406 (w), 1343 (w), 1296 (w), 1276 (m), 1204 (s), 1173 (m), 883 (w), 814 (m), 718 (w), 694 (w). UV/VIS (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 265 (41000), 314 (66000), 462 (36000).

Synthesis of spherical gold nanoparticles ^[2]

Spherical gold nanoparticles were synthesized via a modified Turkevich route from KAuCl₄ (8 mg, 21.2 μ mol) and trisodium citrate (10 mg, 38.8 μ mol, molar ratio KAuCl₄: trisodium citrate = 1:1.8), which were dissolved in 40 mL Millipore water under vigorous stirring. The solution was heated in a microwave at 700 W for 2 min. The color changed from pale yellow to blue to red as the dispersion cooled to room temperature. The nanoparticles were characterized by TEM images which showed an average size of 36 \pm 7 nm for the discrete gold nanoparticles (Fig. S1 in Supp. Info.). Besides gold, the elements C, Cu and O were detected in the accompanying EDX spectrum (Fig. S2 in Supp. Info.). Carbon and copper are stemming from the carbon-coated copper TEM-Grid, also carbon and oxygen originate from the citrate capping ligands around the nanoparticles. UV/Vis-spectroscopy confirmed the presence of the LSPR for the gold nanoparticles (Fig. S3 in Supp. Info.).

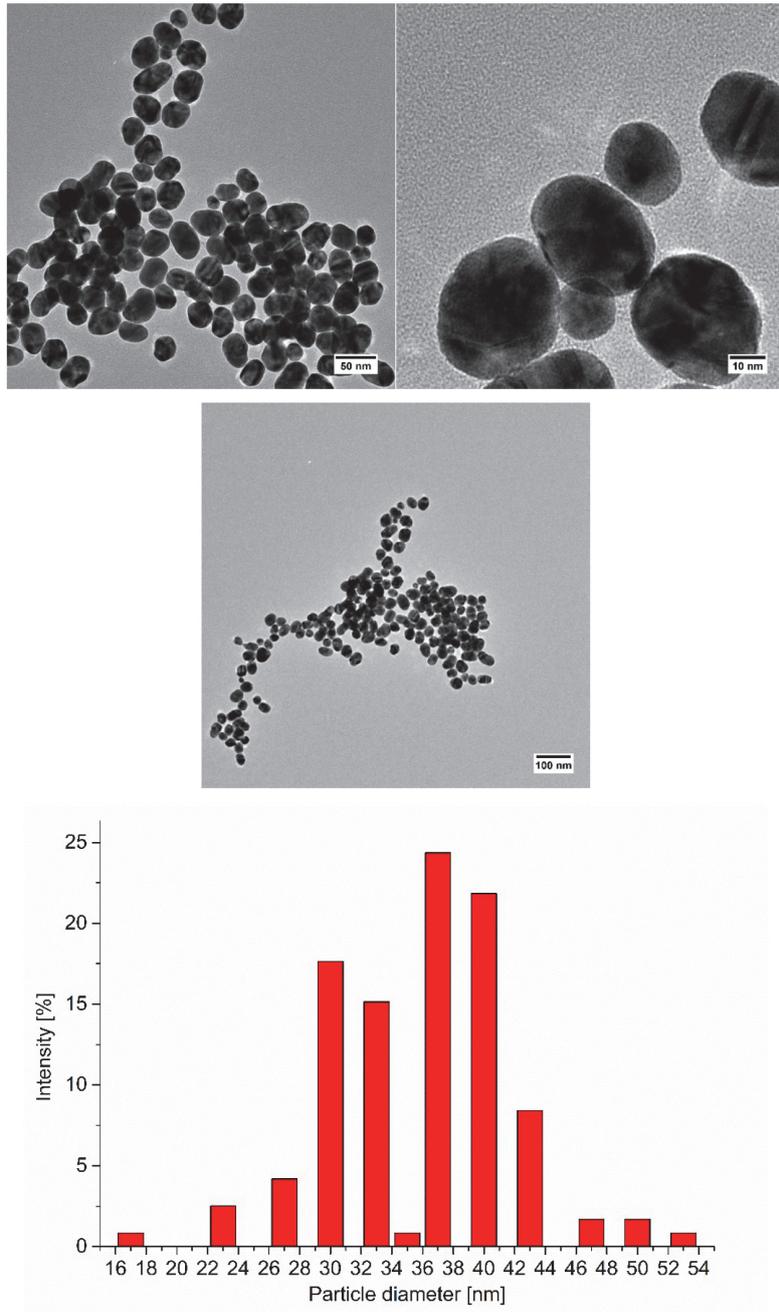


Figure S1 TEM images and size histogram of the synthesized Au-NPs. The size of 119 particles was measured by hand.

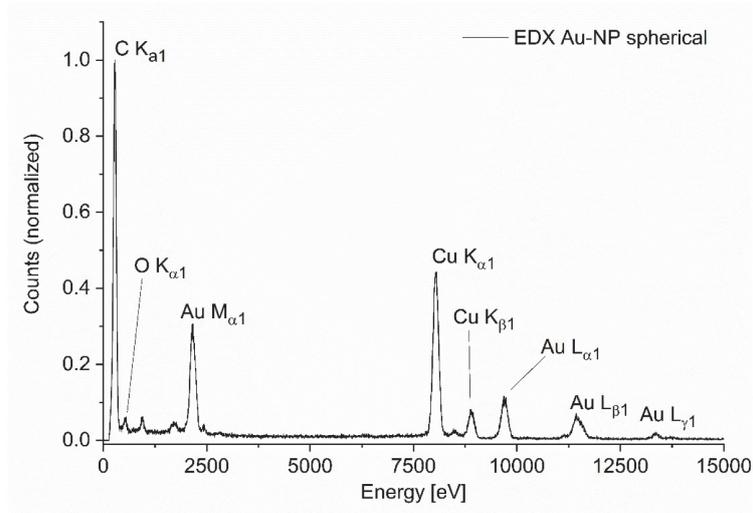
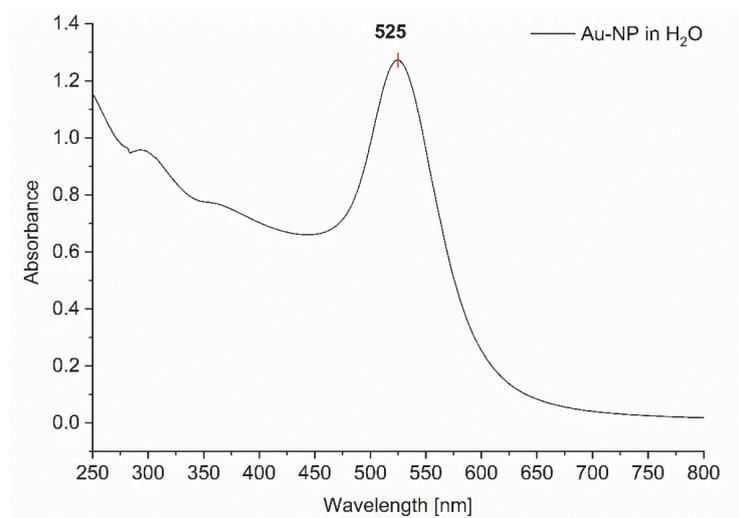


Figure S2 EDX spectrum of synthesized Au-NPs



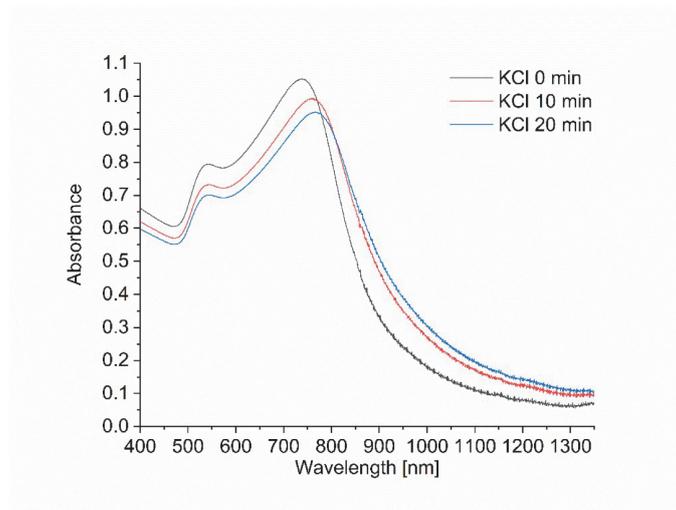
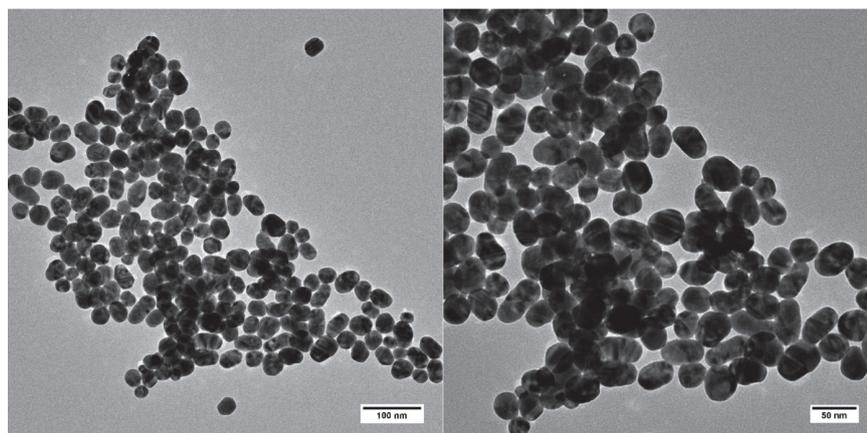


Figure S3 Top UV/vis spectrum of Au-NP/water dispersion. The band at 525 nm corresponds to the localized surface plasmon resonance (LSPR) band of the spherical gold nanoparticles ^[3]. **Bottom** Time dependent UV/vis/NIR absorption of Au-NPs in water/acetone (1:1 v:v) with KCl added.



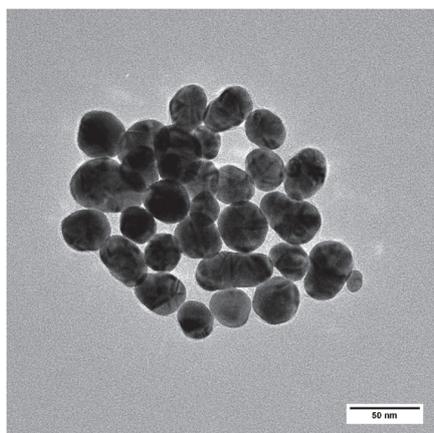


Figure S4 TEM images of the synthesized Au-NPs after the addition of acetone (to a 1:1 v:v mixture) to the of aqueous Au-NP dispersion.

Synthesis of gold nanorods ⁴

Gold nanorods were prepared using a seedless synthesis with dopamine as a reducing agent. 5 mL of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 50 mmol/L in water) were mixed in a 25 mL beaker with 500 μ L of an aqueous dopamine solution (500 mmol/L) and stirred for 10 min. After that, 5 mL of an aqueous KAuCl₄ solution (1 mmol/L) was added and the resulting solution stirred for 10 minutes. After this time 100 μ L of AgNO₃ (200 mmol/L) and 500 μ L of an aqueous dopamine solution (500 mmol/L) were added. In the last step the stirring rate was set to 1200 RPM and 10 μ L of an ice-cold NaBH₄ solution (10 mmol/L) was added in one step. The stirring was stopped and the reaction solution kept for several hours at room temperature. The solution changed colour from white over pale red to deep red. For purification, the solution was filtered and then centrifuged two times (10 min, 8000 RPM) and re-dispersed in 11 mL water. The Au-concentration of the dispersion were $c = 0.53$ mmol/L.

We would also like to mention, that literature states, that the amount of silver nitrate has an important influence on the aspect ratio of gold nanorods (see Fig. 9 in ref. ⁵). Since we wanted to shift the LSPR near the excitation wavelength of the used Raman laser, it was necessary to use higher amounts of AgNO₃ and CTAB.

The particles were characterized by TEM images which showed an average size of 89 ± 13 nm for the nanorod length and 21 ± 6 nm for the nanorod width (Fig. S5 in Supp. Info.)

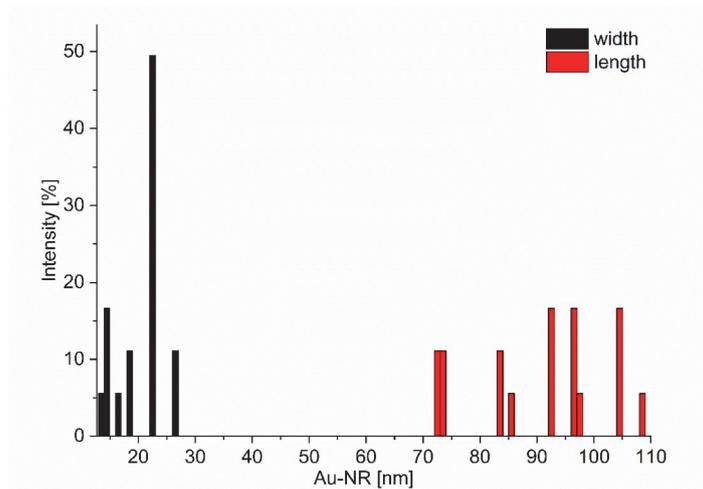
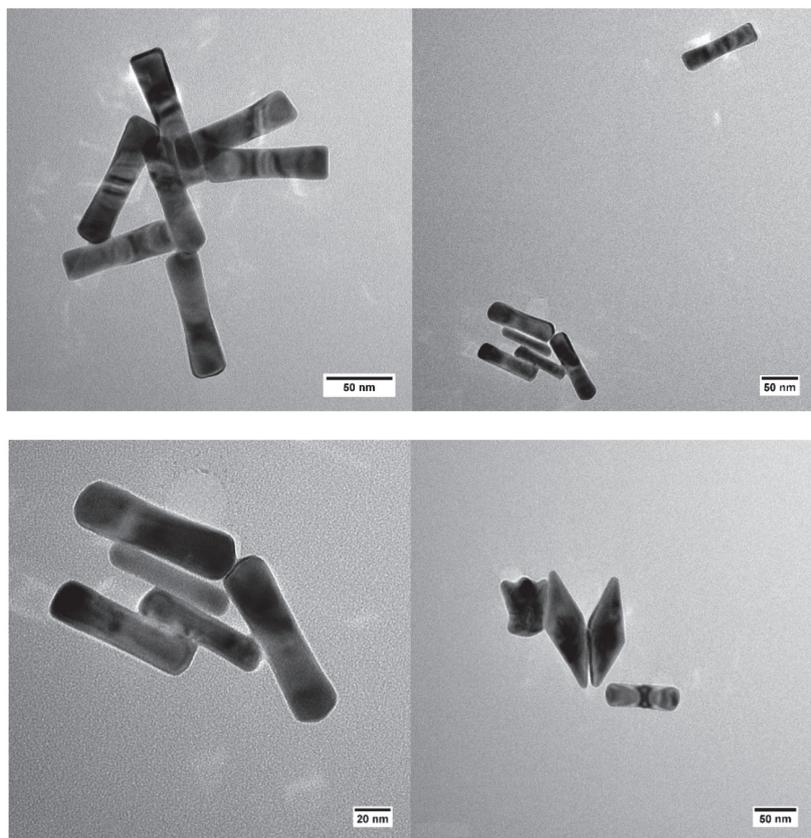


Figure S5 TEM images and size histogram of the synthesized Au-NRs. TEM images show nanorods from three different spots on the TEM grid. The size of 18 particles was measured by hand.

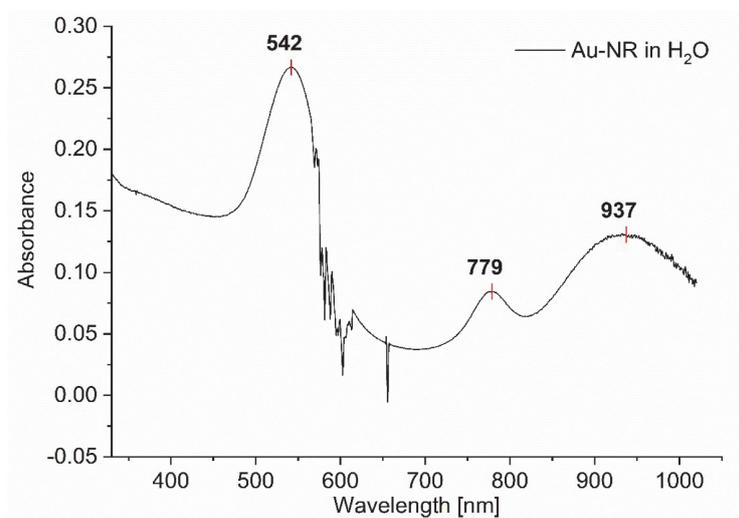


Figure S6 UV/Vis spectrum of Au-NR/water dispersion. The peak at 542 nm refers to the transverse axis, the peak at 937 nm a peak to the longitudinal axis. At 779 nm a small peak for gold nanoprisms occurred (see Fig. S5), where the reaction was not completed to nanorods.

We would like to mention, that the form and the size distribution of the Au-NRs are in good accordance to a report by Zubarev *et al.*⁴ who prepared different sizes for shifting the Au-SPR. Zubarev *et al.* reported for their largest Au-NRs a length of 97 ± 16 nm and a width of 20 ± 5 nm. A comparison of our TEM images with the ones by Zubarev *et al.* shows similar shaped Au-NRs with a high aspect ratio and with the same slight bone shape for our and his nanorods. In comparison to the literature on bone shaped nanorods, our synthesized nanorods are clearly more rod than bone shaped.⁶

Comparison Raman spectra solvent/ Raman spectra solvent and phenothiazine dye (PD) 1

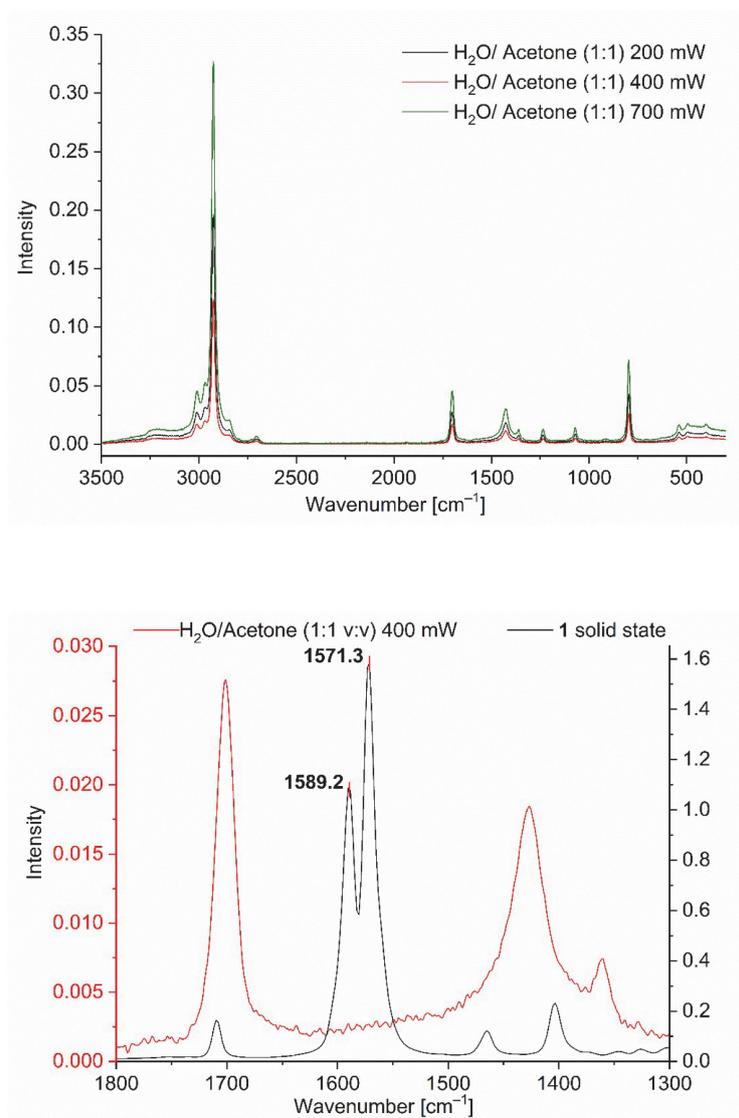


Figure S7 Top Raman spectrum of an H₂O/acetone (1:1 v:v) mixture at 200, 400, 700 mW Laser output. **Bottom** Comparative overlay of the Raman spectrum of PD 1 (solid state, black) and of the H₂O/acetone (1:1 v:v) mixture in the spectral region between 1800-1300 cm⁻¹

SERS studies with spherical gold nanoparticles and KCl

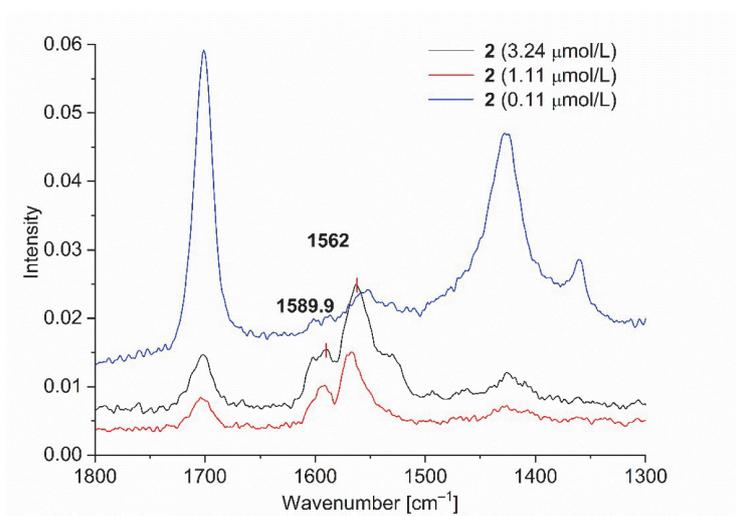


Figure S8 SERS studies (200 mW) for PD 2@Au-NP at 3.24, 1.11 (both 200 mW) and 0.11 $\mu\text{mol/L}$ (700 mW) in $\text{H}_2\text{O}/\text{acetone}$ (1:1 v:v) + 10 mg KCl added to 3 mL of the dispersion.

In SERS measurement the reproducibility and uniformity of SERS signals is an aspect which is often discussed. Literature defines uniformity of SERS signals as the absence of variation in signal intensity.⁷ In the liquid state Raman spectral uniformity is a critical aspect since it strongly depends on the Brownian motion of the molecules.

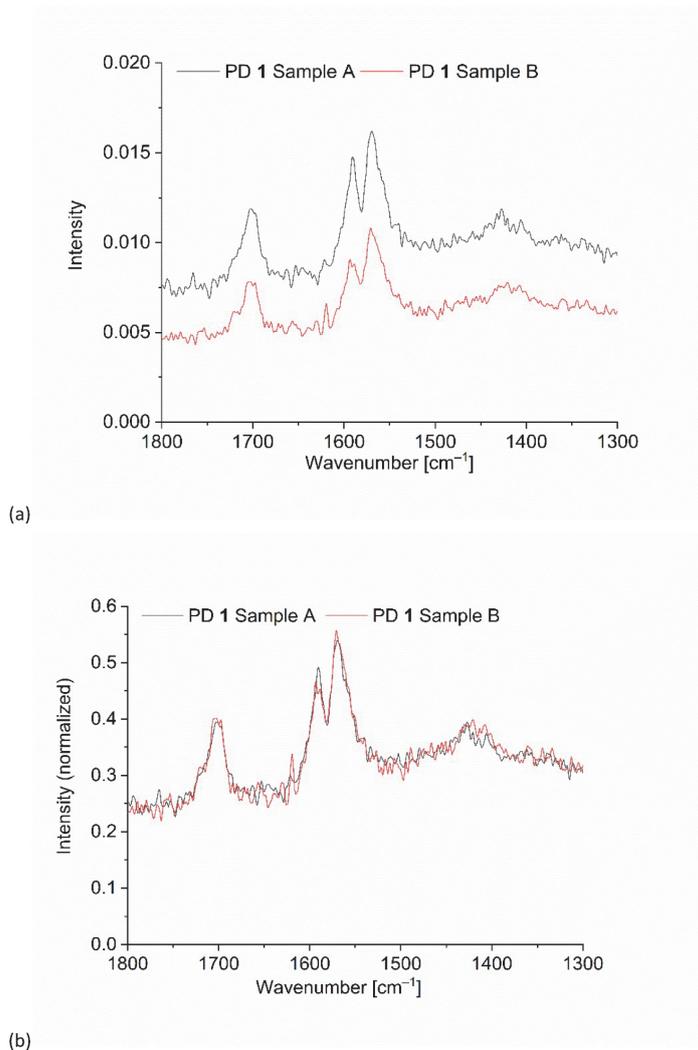


Figure S9: PD **1** ($c = 1.11 \mu\text{M}$) measured twice with the same settings in the presence of Au-NPs after KCl induced agglomeration (same conditions as in all other SERS measurements). a) not normalized b) normalized (highest solvent signal set to 1)

Normalizing both spectra negates the intensity differences through the Brownian motion and shows, that the measurements were reproducible and that the SERS signals are uniform. It also shows, that the molecule movement and movement of the agglomerating Au-NP has an influence on the overall signal intensities. SERS signal enhancements are reproducible.

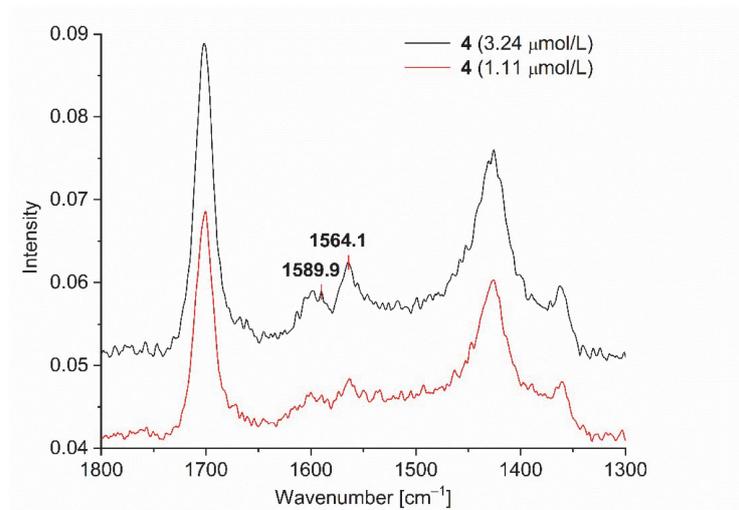


Figure S10 SERS studies for PD 4@Au-NP at 3.24 (500 mW), 1.11 (700 mW) μmol/L in H₂O/acetone (1:1 v:v) + 10 mg KCl added to 3 mL of the dispersion.

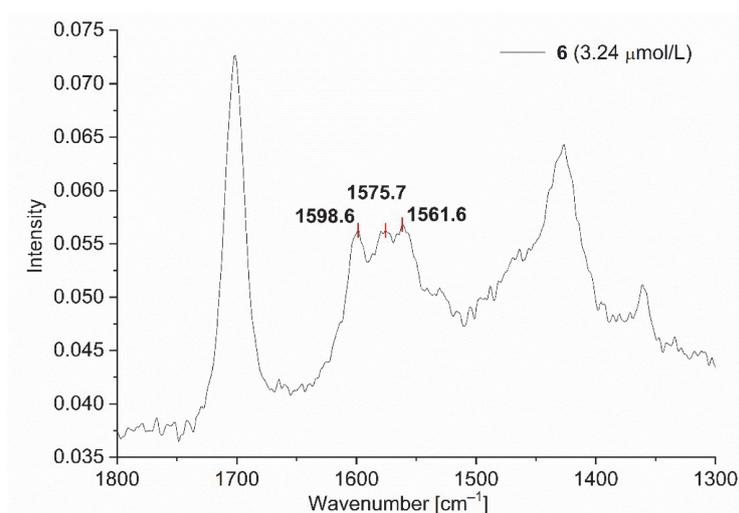


Figure S11 SERS studies for PD 6@Au-NP at 3.24 μmol/L (500mW) in H₂O/acetone (1:1 v:v) + 10 mg KCl added to 3 mL of the dispersion.

Fluorescence studies after the addition of Au-NP dispersion

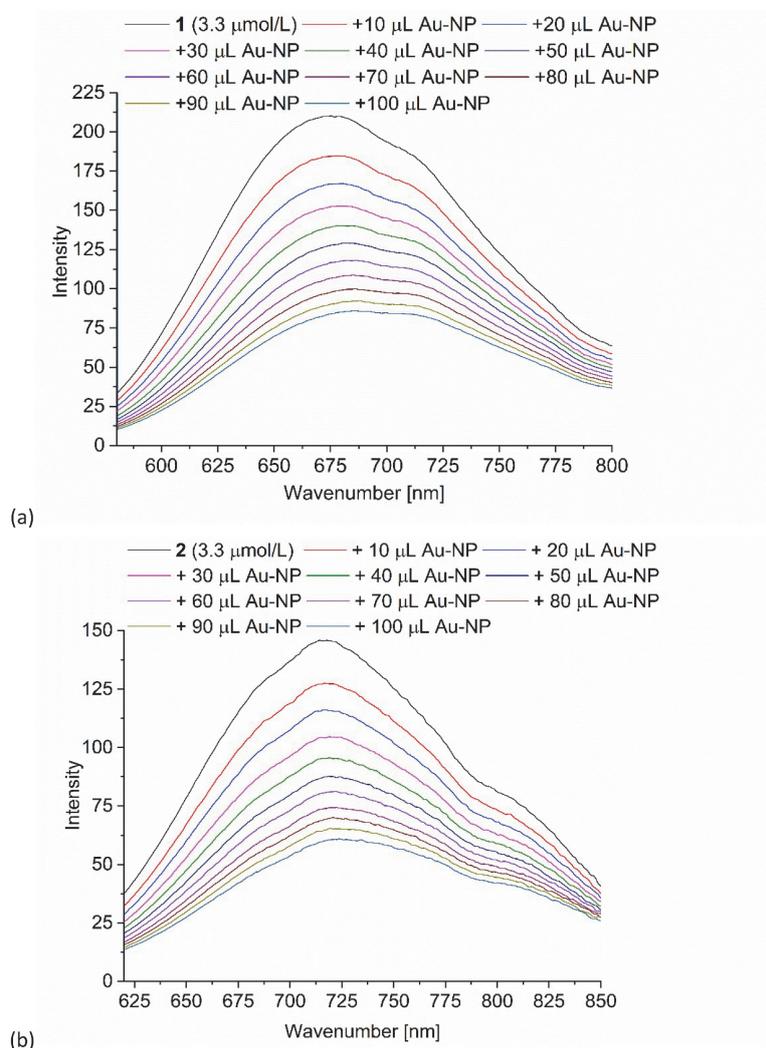
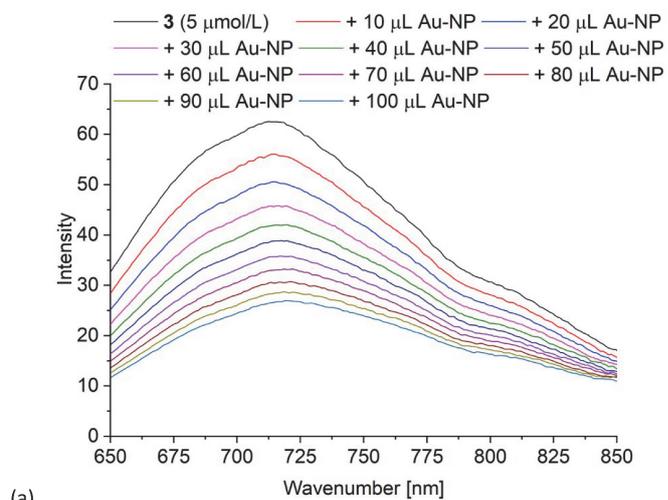
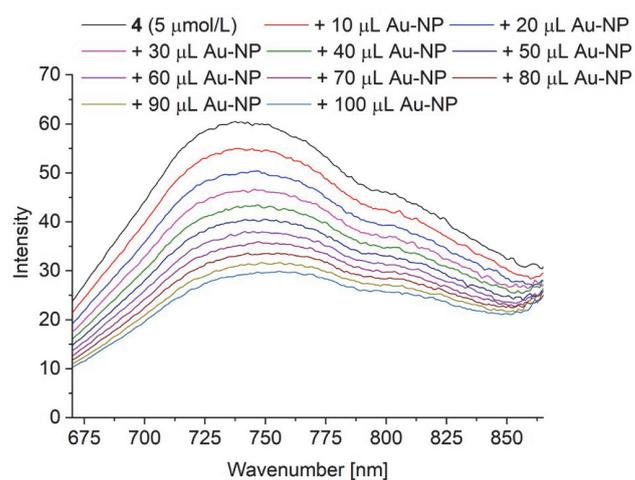


Figure S12 a)-b) Fluorescence spectra of PD 1 and PD 2 ($c = 3.3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 μL Au-NP dispersion (excitation wavelength a) 450 nm b) 465 nm).



(a)



(b)

Figure S13 a)-b) Fluorescence spectra of PD **3** and PD **4** ($c = 5 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of $100 \mu\text{L Au-NP}$ dispersion (excitation wavelength a) 466 nm b) 494 nm). Concentrations were higher than for PD **1** and **2** and **5** and **6** due to lower fluorescence intensities.

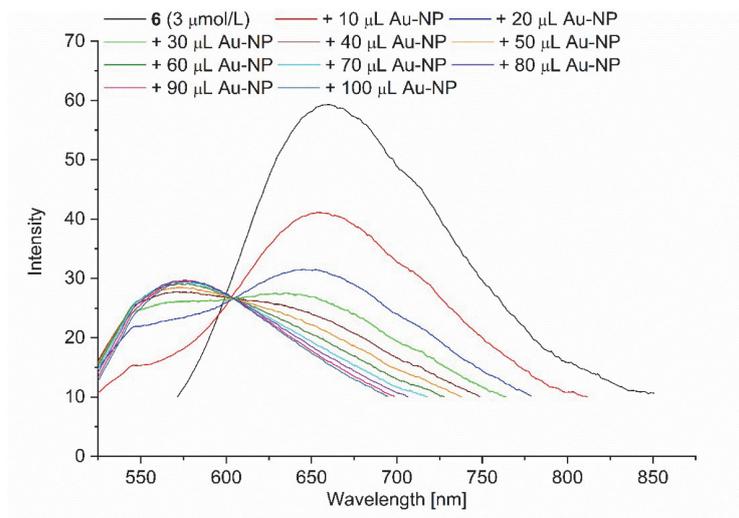


Figure S14 Fluorescence spectra of PD 6 ($c = 3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 μL Au-NP dispersion (excitation wavelength = 470 nm).

Fluorescence studies after the addition of water

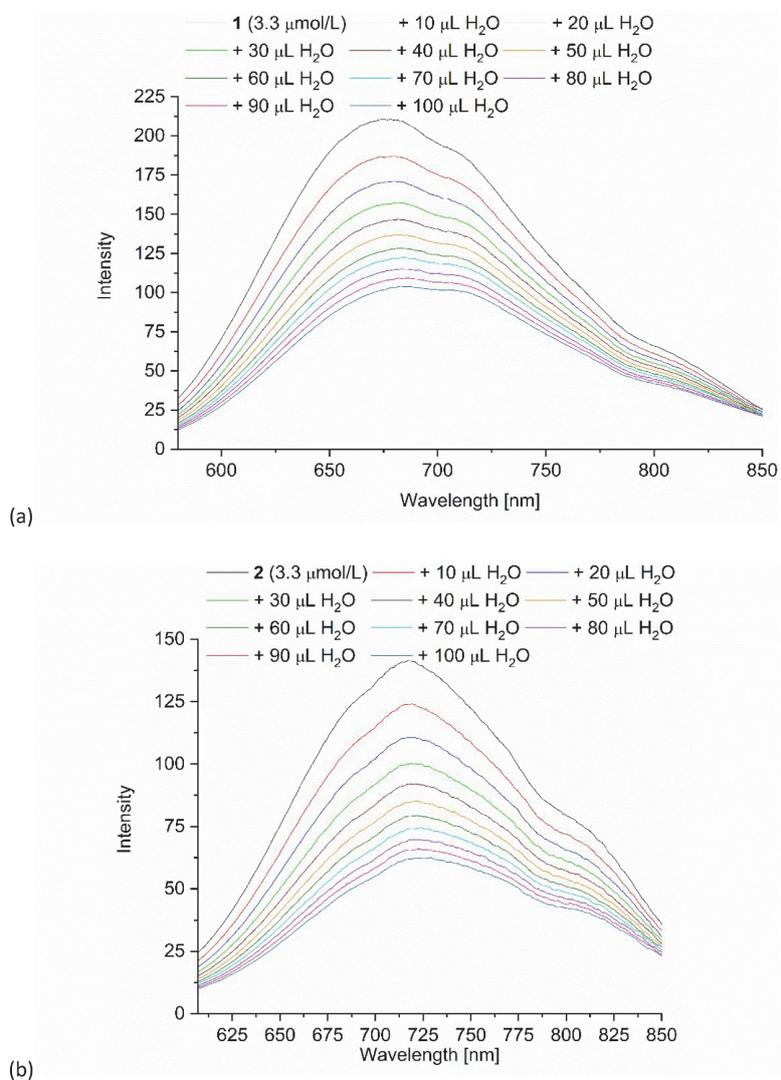


Figure S15 a)-b) Fluorescence spectra of PD 1 and PD 2 ($c = 3.3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 $\mu\text{L H}_2\text{O}$ (excitation wavelength a) 450 nm b) 465 nm).

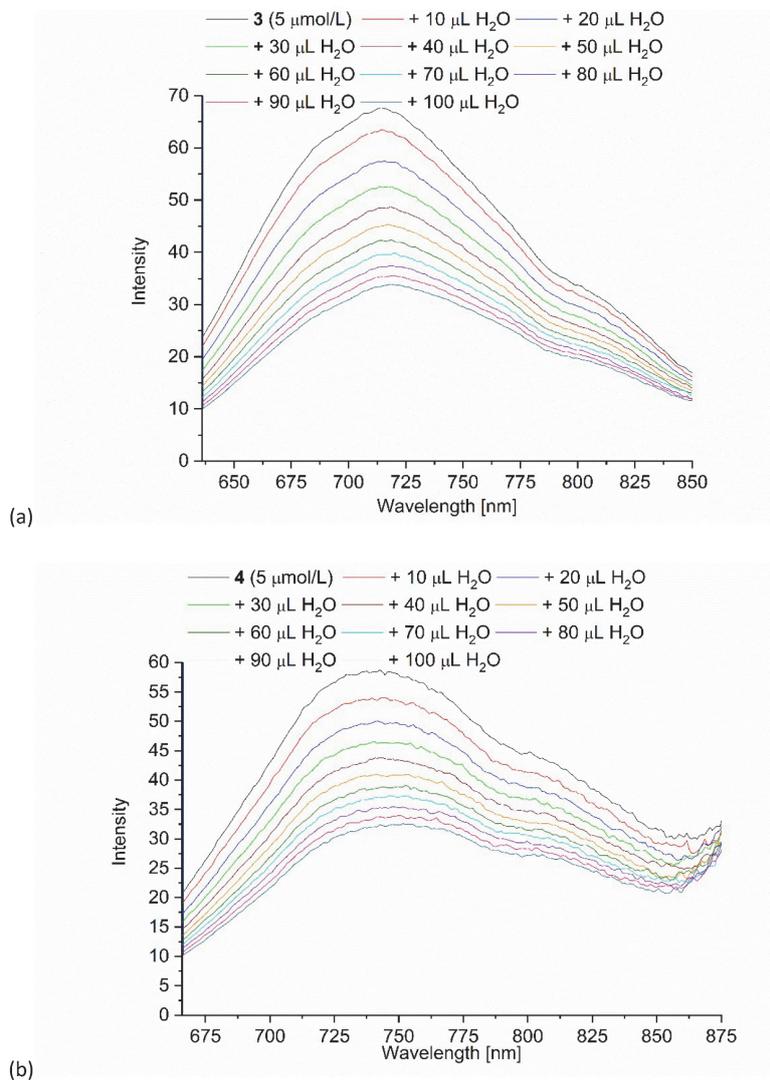


Figure S16 a)-b) Fluorescence spectra of PD **3** and **4** ($c = 5 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of $100 \mu\text{L H}_2\text{O}$ (excitation wavelength a) 466 nm b) 494 nm). Concentrations were higher than for PD **1** and **2** and **5** and **6** due to lower fluorescence intensities.

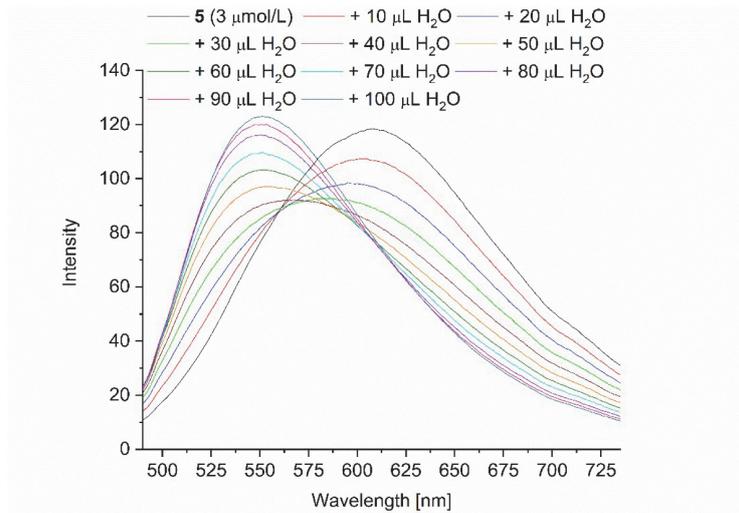


Figure S17 Fluorescence spectra of PD 5 ($c = 3.3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 μL H₂O (excitation wavelength = 428 nm).

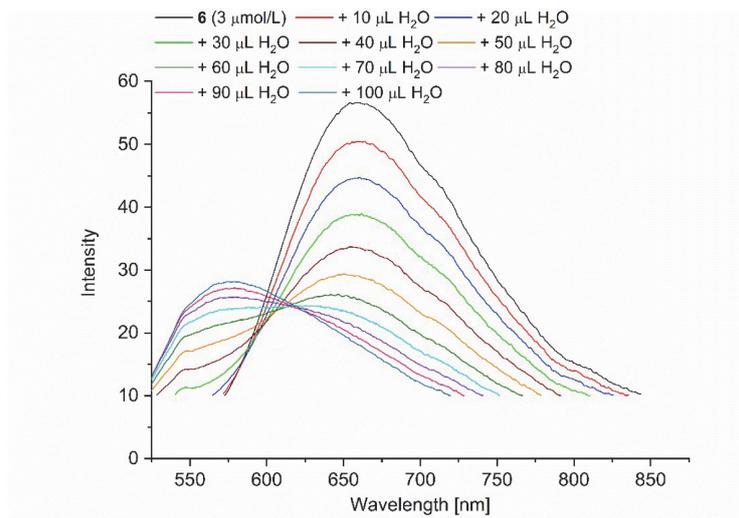


Figure S18 Fluorescence spectra of PD 6 ($c = 3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 μL H₂O (excitation wavelength = 470 nm).

SERS studies with gold nanorods

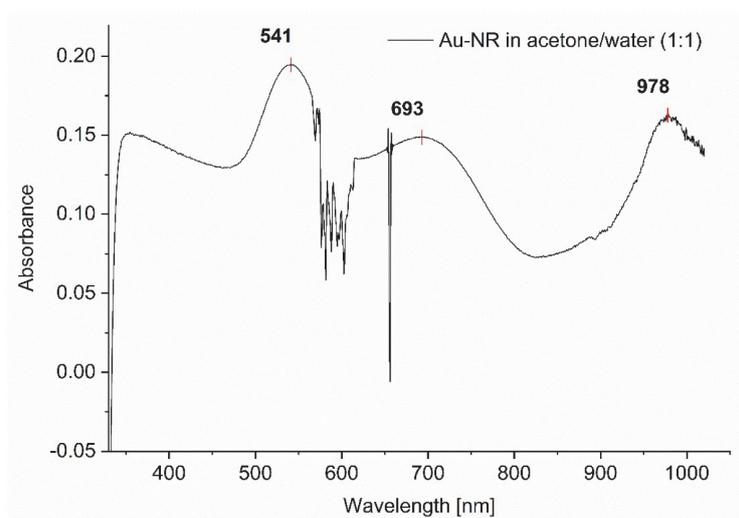


Figure S19 UV/Vis spectrum of Au-NRs in water/acetone (1:1 v:v)

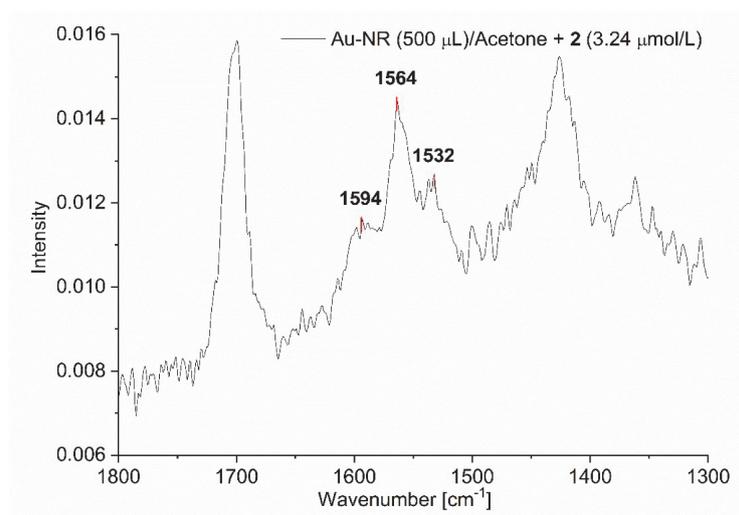


Figure S20 SERS studies (200 mW) for PD 2@Au-NR at 3.24 μmol/L in H₂O/acetone (1:1 v:v) (section between 1800-1300 cm⁻¹).

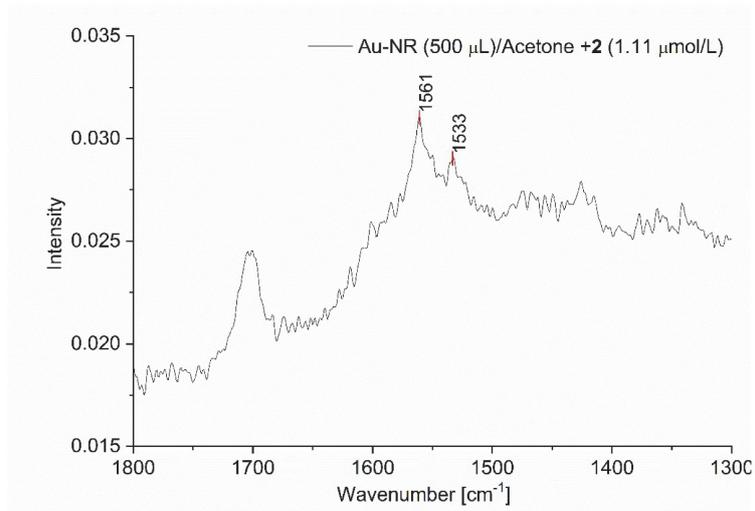


Figure S21 SERS studies (200 mW) for PD 2@Au-NR at 1.11 μmol/L in H₂O/acetone (1:1 v:v) (section between 1800-1300 cm⁻¹).

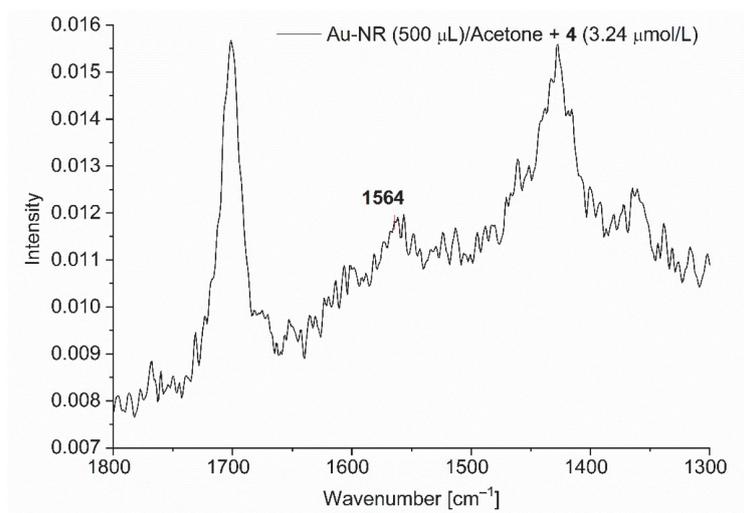


Figure S22 SERS studies (200 mW) for PD 4@Au-NR at 3.24 μmol/L in H₂O/acetone (1:1 v:v) (section between 1800-1300 cm⁻¹).

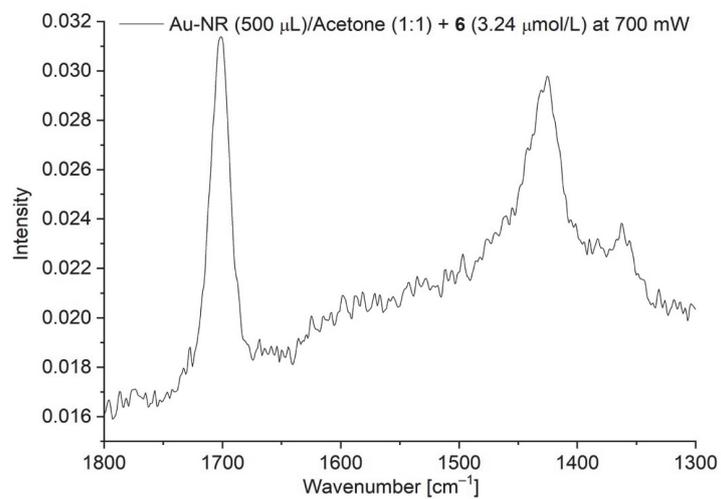


Figure S23 SERS studies (700 mW) for PD **6**@Au-NR at 3.24 $\mu\text{mol/L}$ in H_2O /acetone (1:1 v:v) (section between 1800-1300 cm^{-1}).

Fluorescence studies after the addition of Au-NR dispersion

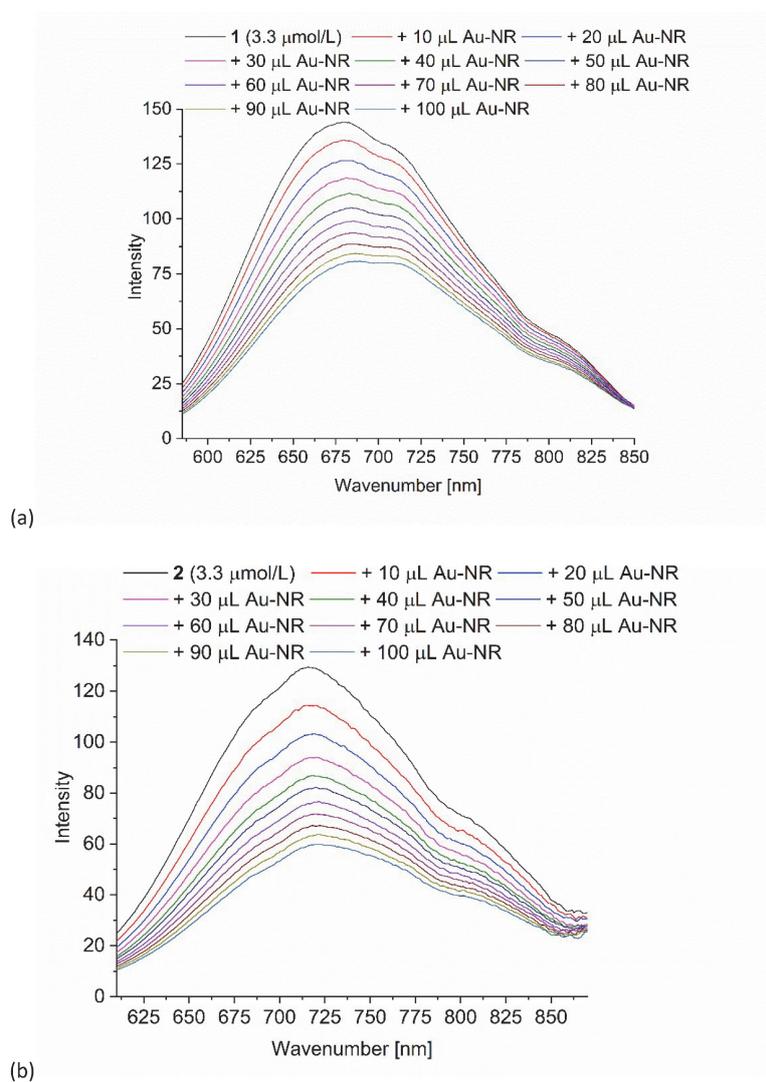


Figure S24 a)-b) Fluorescence spectra of PD 1 and 2 ($c = 3.3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 μL Au-NR dispersion (excitation wavelength a) 450 nm b) 465 nm).

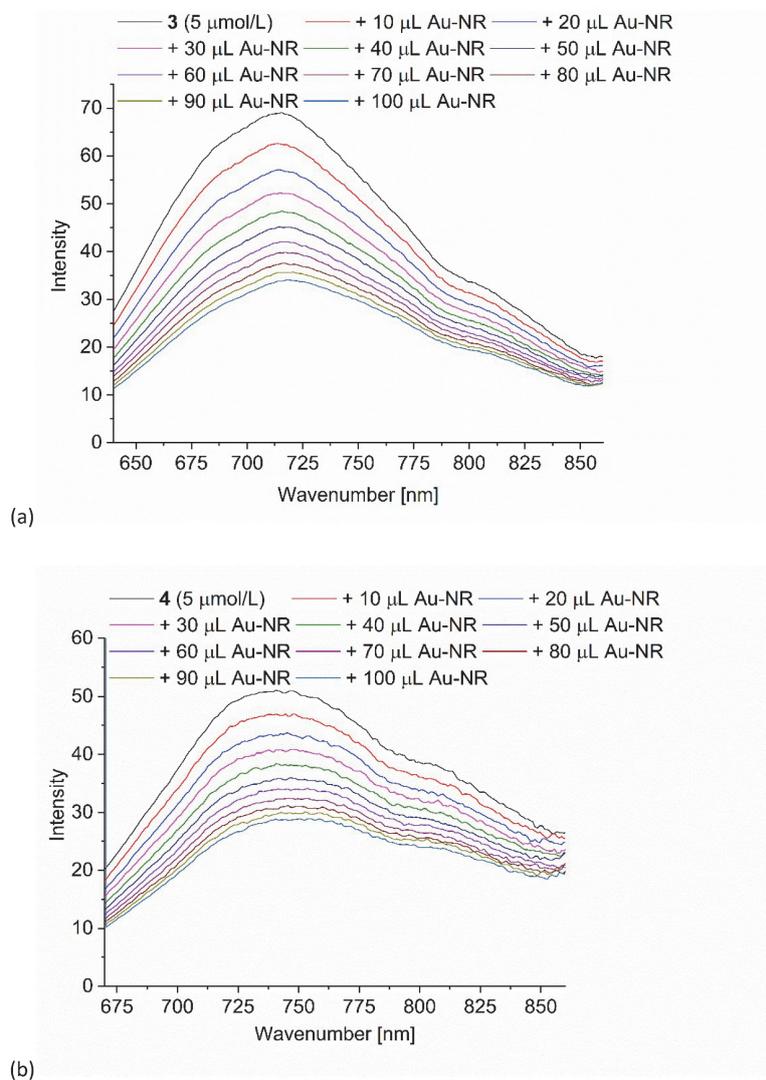


Figure S25 a)-b) Fluorescence spectra of PD **3** and **4** ($c = 5 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of $100 \mu\text{L}$ Au-NR dispersion (excitation wavelength a) 466 nm b) 494 nm). Concentrations were higher than for PD **1** and **2** and **5** and **6** due to lower fluorescence intensities.

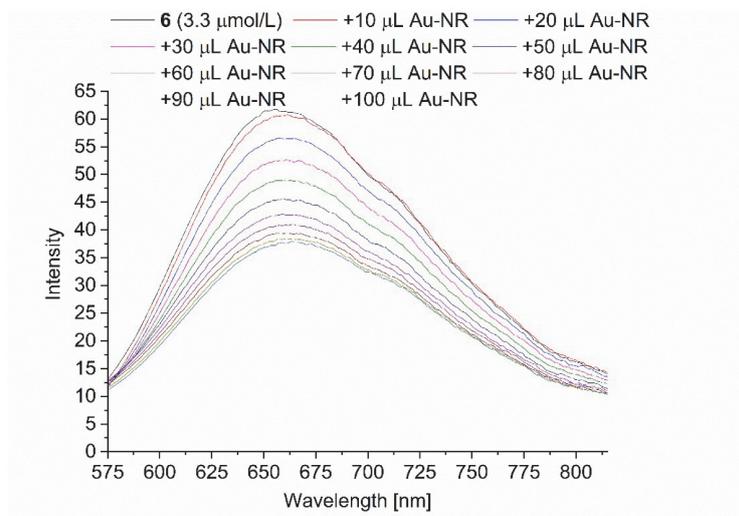


Figure S26 Fluorescence spectra of PD **6** ($c = 3 \mu\text{mol/L}$) with the stepwise addition of 100 μL Au-NR dispersion (excitation wavelength = 470 nm).

References

- 1 T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns and T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 3704-3715.
- 2 S. Becht, S. Ernst, R. Bappert and C. Feldmann, *Chem. Unserer Zeit*, 2010, **44**, 14-23.
- 3 Y. Sun and Y. Xia, *Analyst*, 2003, **128**, 686-691.
- 4 A. Liopo, S. Wang, P.J. Derry, A. A. Oraevsky and E. R. Zubarev, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 91587-91593.
- 5 X. Huang, S. Neretina and M. A. El-Sayed, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4880-4910.
- 6 L. Gou and C. J. Murphy, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3668-3672. (b) X. Xu and M. B. Cortie, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 2170-2176.
- 7 S. Cong, Z. Wang, W. Gong, Z. Chen, W. Lu, J. R. Lombardi and Z. Zhao, *Nat. Commun.*, 2019, **10:678**, 1-10.

3.1.2 Modulated synthesis of thiol-functionalized fcu and hcp zirconium MOF UiO-66(Zr) for the removal of silver(I) ions from water

Bastian Moll, Tim Müller, Carsten Schlüsener, Alexa Schmitz, Philipp Brandt, Christoph Janiak.²⁰⁸

Mater. Adv. **2020**, submitted.

DOI: [...], Referenz [208]

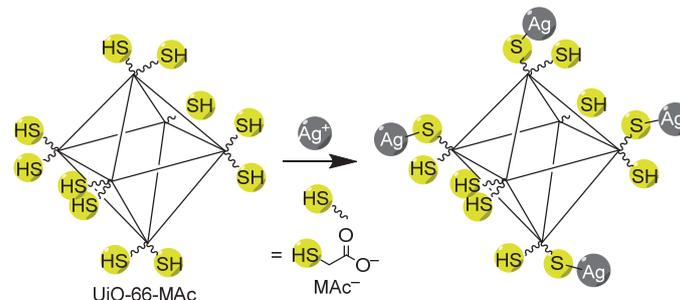


Abbildung 25 Schematische Darstellung der Chemisorption von Silber(I)-Ionen mit Thiol-funktionalisierten UiO-66 (UiO-66-MAc). Nachdruck aus Ref. 208.

In dieser Arbeit wurde Mercaptoessigsäure als Modulator in die Metall-organische Gerüstverbindung UiO-66 eingebracht. Die Produkte wurden nach dem Schema UiO-66-MAc-Xeq benannt, mit MAc als Mercaptoacetat und X als in der Synthese eingesetzte Äquivalent an Modulator, in Bezug auf das Metallsalz. Die Thiol-funktionalisierung von Metall-organischen Gerüstverbindungen ist von Interesse für Anwendungen in der Abwasseraufbereitung, da Thiolgruppen gemäß des HSAB-Prinzipes gut mit weichen Metallen interagieren können. Viele Schwermetalle wie Quecksilber, Cadmium oder auch die Münzmetalle Gold und Silber gelten gemäß der HSAB-Theorie als weiche Säuren.

Silber-Ionen und Silber-Nanopartikel werden in neuerer Zeit in vielen industriellen Prozessen eingesetzt, da sie in vielen Studien antimikrobielle Wirkungen zeigten. So werden diese unter anderem in Kleidungsstücken, Kosmetika oder Waschmaschinen verwendet. Auch in der Medizin werden Silber-Ionen bzw.-Nanopartikel eingesetzt. Durch diese Anwendungsgebiete kommt es aber auch zu einer vermehrten Freisetzung von Silber in die Umwelt.

Mittlerweile wird immer intensiver an den Folgen dieser Belastungen für die Umwelt, und für Menschen im Besonderen, geforscht. *In vitro* Experimente konnten zeigen, dass Silber-Nanopartikel sich in menschlichem Gewebe und Organen ansammeln kann. In Zelllinien-Experimenten wurde die Toxizität von Silber untersucht.

UiO-66 bietet sich durch seine Beständigkeit gegenüber Wasser und Chemikalien als Plattform-MOF für eine Thiol-Modifizierung an. In der vorliegenden Arbeit wurde Mercaptoessigsäure als Thiol-haltiger Modulator eingesetzt. Modulatoren können in UiO-66 zugegeben werden und haben starken Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden MOFs. Häufig werden dafür Monocarbonsäuren eingesetzt. Sie erzeugen Defektstellen im MOF und somit freie Koordinationsstellen, an welche Sie dann koordinieren können.

Es wurden 10, 30, 50 und 100 Äquivalente Modulator in Bezug auf das Metallsalz Zirconiumchlorid $ZrCl_4$ eingesetzt. Die entstandenen MOFs wurden eingehend charakterisiert. Bei modulierten Synthesen ist die tatsächlich eingebaute Menge an Modulator geringer als die während der Synthese eingesetzte Menge. Die Menge an eingebautem Modulator wurde mittels 1H -NMR, Elementaranalyse, Thermogravimetrischer (TGA) Untersuchungen, und mittels Bestimmung der Menge an Defektstellen durch TGA, intensiv untersucht. Dabei wurde ein maximales Linker-zu-Modulator-Verhältnis von 1: 0.8 ermittelt. Es konnten also in einer schnellen und kostengünstigen Eintopfsynthese hohe Mengen an Modulator ins Gerüst von UiO-66 eingebaut werden. Weiterhin blieb die hohe Porosität von UiO-66 auch nach dem Einbau der Mercaptoessigsäure erhalten.

Bei der Verwendung von 10-50 Äquivalenten an Modulator in der Synthese wurde die für UiO-66 typische kubisch-flächenzentrierte Struktur (**fcu**) erhalten. Bei der Verwendung von 100 Äquivalenten Mercaptoessigsäure wurde dabei die seltene **hcp** UiO-66 MOF.

Zwei der hergestellten MOFs wurden im Anschluss auf Ihre Fähigkeit, Silber(I)-Ionen aus wässriger Lösung aufzunehmen, untersucht. UiO-66-MAc-50eq zeigte eine maximale Aufnahme von 84 mg/g und UiO-66-MAc-100eq eine maximale Aufnahme von 36 mg/g. Bei beiden Materialien folgte die Aufnahme dem Langmuir-Modell. Die Kinetik der Aufnahme wurde untersucht. Bei beiden MOFs folgte die Aufnahme Anfangs einer Kinetik Pseudo-2. Ordnung und ging dann in eine Kinetik Pseudo-1. Ordnung über.

Beide MOFs zeigten nach der Chemisorption von Silber einen starken Abfall der Kristallinität in den Pulverröntgendiffraktogrammen. Es wurde versucht die MOFs mit Kaliumcyanid zu regenerieren. Dabei konnte das Silber aus den MOFs extrahiert, die Kristallinität jedoch nicht wiederhergestellt werden.

Es wurden erfolgreich vier mit Mercaptoessigsäure modulierte UiO-66 Typ MOFs synthetisiert. Dabei wurde für drei MOFs die **fcu** und für ein MOF die seltene **hcp** Topologie gefunden. Die Thiolgruppen waren nach der Synthese noch intakt und die eingebaute Menge an Modulator konnte erfolgreich bestimmt werden. Die Materialien wurden erfolgreich für die Aufnahme von Silber(I)-Ionen aus wässriger Lösung benutzt.

Eigenanteil an der Publikation:

- 1) Erste Synthesen zur Machbarkeit des Einbaus von Mercaptoessigsäure als Modulator in UiO-66 in einer Eintopfsynthese.
- 2) Synthese der modulierten UiO-66-MAc-Xeq MOFs zusammen mit *Herrn Tim Müller* im Rahmen seiner Bachelorarbeit.
- 3) Charakterisierung der MOFs und Bestimmung der tatsächlich eingebauten Menge an Modulator.
- 4) Auswertung der aufgenommenen REM-Bilder.
- 5) Stabilitätstests der Materialien vor der Chemisorption von Silber(I)-Ionen.

- 6) Experimente zur Aufnahme von Silber(I)-Ionen und der Kinetik der Aufnahme mit UiO-66-MAC-50eq und UiO-66-MAC-100eq mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).
- 7) Untersuchung der MOFs nach der Aufnahme von Silber(I)-Ionen.
- 8) Regeneration der MOFs nach der Silber(I)-Aufnahme mit Kaliumcyanid.
- 9) Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und der theoretischen Zusammenhänge, inklusive umfassender Literaturrecherche, in Form des Manuskriptes einer wissenschaftlichen Publikation.
- 10) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie durch *Herrn Carsten Schlüsener*.
- 11) Aufnahme der thermogravimetrischen Analysen durch *Frau Alexa Schmitz*.
- 12) Messungen und Auswertung der Physisorptions-Experimente mit Argon durch
- 13) Einreichen des Papers in dem internationalen Journal „*Materials Advances*“ und finale Überarbeitungen des Manuskriptes erfolgten in Zusammenarbeit mit *Herrn Prof. Christoph Janiak*.

Article

Modulated synthesis of thiol-functionalized *fcu* and *hcp* UiO-66(Zr) for the removal of silver(I) ions from water†

Bastian Moll, Tim Müller, Carsten Schlüsener, Alexa Schmitz, Philipp Brandt and Christoph Janiak*[‡]

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

In recent years there is a developing interest in the capture of Ag(I) ions from wastewater. In this work we present the synthesis and characterization of two modified thio-containing UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) capable of removing Ag(I) from aqueous solution. Mercaptoacetic acid (HMAc) was used as modifier and incorporated as mercaptoacetate into the MOFs. The modulation of the UiO-66 synthesis with HMAc represents an easy and low-cost method for the introduction of thiol groups into the UiO-66 framework while preserving general UiO-66 properties like porosity and stability. The usage of very high equivalents of HMAc in relation to ZrCl₄ led to reproducible formation of the rare hexagonal close packed (**hcp**) topology of UiO-66 instead of its common face-centered cubic (**fcu**) packing. The materials showed a maximum uptake for Ag(I) from aqueous solution of over 84 mg/g for the **fcu** structure and 36 mg/g for the **hcp** structure. The uptake follows a Langmuir type behavior for both topologies. Uptake kinetics indicate a pseudo second-order rate law for the initial uptake before diffusion control takes over.

Introduction

Metal-organic frameworks (MOF) are potentially porous materials built by organic ligands connected to metal nodes.^{1,2} Zirconium(IV)-based MOFs are widely studied³ and show relatively high chemical⁴ and hydrothermal stability.⁵ They are promising materials for applications in catalysis,⁶ gas storage/separation⁷ and for drug delivery.⁸ Functionalized zirconium MOFs (Zr-MOFs), especially UiO-66,^{9,10} a relatively water-stable MOF with the organic linker benzene-1,4-dicarboxylate (BDC²⁻),⁴ showed a promising potential for wastewater treatment as it is capable of removing heavy metal ions of mercury^{11,12} and chromium¹³ or other impurities.^{14,15,16,17,24} In addition UiO-66 is regarded as non-toxic which is of great importance for the purification of water.^{18,19,20} Thiol-modified Zr-MOFs should be useful for the uptake or removal of soft Lewis-acid metal cations like Hg²⁺ and Ag⁺ from water. To this day few thiol modifications of UiO-66 are reported in the literature and were synthesized from thiol-functionalized linkers,^{12,13,21} through postsynthetic linker exchange or linker modification.¹² Yee *et al.* described the synthesis with 2,5-dimercapto-1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂DMBD), yielding UiO-66 type MOF which they tested for the removal of Hg²⁺. Their MOF had 15 wt% sulfur incorporated. However, they observed very high amounts of disulfide groups via thiol oxidation. The BET surface area was 513 m²/g which is around half the BET surface area of unmodified UiO-66.²¹ H₂DMBD as the obvious thiol-functionalized common linker terephthalate, would guarantee a high sulfur content, but is not

commercially available and has to be synthesized in a complex 3-step organic synthesis under protective gas.^{21,22,23}

Yang *et al.* reported two UiO-type MOFs with the organic linkers mercaptosuccinic acid (MSA) and dimercaptosuccinic acid (DMSA) forming zirconium fumarate analogs Zr-MSA and Zr-DMSA with ~12 wt% sulfur for Zr-MSA and surface areas of 513 m²/g and 275 m²/g, respectively.¹³ Just recently Ding *et al.* postsynthetically introduced rhodanine into UiO-66 (UiO-66-Rd) and amino-functionalized UiO-66-NH₂ (UiO-66-NH₂-Rd). The functionalized MOFs showed BET surface areas of 518-606 m²/g, sulfur contents of less than 5 wt%, and achieved high uptakes of silver from aqueous solution but at the expense of a decrease of crystallinity in PXRD and BET surface area.²⁴ Silver ions (Ag⁺) and colloidal silver (silver nanoparticles Ag-NP) are known for their microbiological toxicity.^{25,26} The toxicity of silver nanoparticles seems to be associated with their release of silver ions into the surrounding media.^{27,28} This antimicrobial effect led to numerous applications of silver ions or nanoparticles in consumer goods,^{29,30,31} and in medical applications.^{32,27} The massive amount of silver used for such applications leads to an increasing release of silver nanoparticles and silver ions into wastewaters^{29,33} and a drastically increased exposure of living organisms and the environment to silver(I) ions and silver nanoparticles. The effects of silver on the human organism are still a widely researched topic. *In vitro* studies showed the accumulation of silver nanoparticles in human tissue and organs.³⁴ Several *in vitro* studies concentrate on the toxicity of silver sources on cell lines.^{35,36} Therefore strategies for the removal of silver sources become more and more important. Until now several materials have been evaluated for the removal of silver including mercapto-functionalized polymers,^{37,38} coffee grounds³⁹ or inorganic materials like layered hydroxides⁴⁰ and mercapto-functionalized nanosized TiO₂.⁴¹ In 2016 Conde-González *et al.* demonstrated the promising properties of MOFs for silver

^{*}Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany. E-Mail: janiak@uni-duesseldorf.de

[†] Electronic Supplementary Information (ESI) available: Synthesis details, SEM-EDX, NMR, TGA, IR and Raman, Ar sorption, UiO structure description, stability tests, adsorption and kinetic modelling. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

removal by using the MOF HKUST-1 to adsorb silver nanoparticles from water.⁴²

We note that literature often uses the terms “filtration” or “adsorption” for the metal-thiolate binding in porous materials. Adsorption refers to physisorption while metal-thiolate binding is chemisorption. To avoid ambiguity, we will use the terms “uptake” or “removal” here. The thiophilic character of silver and mercury metal cations is well-known in the literature and can be explained by the HSAB concept (HSAB = hard and soft acids and bases) where interactions of soft Lewis bases (like thiol or thiolate) and soft Lewis acids are preferred.⁴³

It is well established that the addition of monocarboxylic acid modulators, like benzoic acid or acetic acid,³ can enhance the formation of defects in UiO-MOFs,^{44,45} which in turn can improve porosity,⁴⁶ stability⁴⁷ and even catalytic activity.^{6a} In this work we used mercaptoacetic acid (HMAc, Scheme 1) to modulate the synthesis of UiO-66, opening the potential of an easy and low-cost method for the introduction of thiol groups into the UiO-66 framework while preserving general UiO-66 properties like porosity and stability. The mercaptoacetic acid modulator should be incorporated as mercaptoacetate (MAc⁻) into the framework to enhance the uptake capacities of UiO-66 in the removal of silver ions.



Scheme 1 Structure of mercaptoacetic acid (HMAc)

When using high amounts HMAc (100 eq) versus ZrCl₄ we identified a change in the structure from the usual UiO-66 face-centered cubic (fcc)⁴⁸ to a hexagonal close packed (hcp) structure, which was rarely described in literature after the first observation in 2018.⁴⁹ To the best of our knowledge we herein present the first functionalized structure of a hcp UiO-66 MOF. We tested two of the synthesized MOFs in the removal capacities of silver(I) from aqueous solution.

Experimental

Materials and methods

Zirconium(IV) chloride (ZrCl₄, purity ≥ 98%) and potassium cyanide (KCN, purity ≥ 97%) were obtained from Alfa Aesar, benzene-1,4-dicarboxylic acid (H₂BDC, purity 98%) was obtained from Sigma Aldrich and mercaptoacetic acid (HMAc, purity 98%) from PanReac AppliChem. All solvents were analysis grade. All chemicals and solvents were used without further purification. AAS standard solution for silver (AgNO₃, with Ag(I) concentration = 1000 mg/L, stabilized by HNO₃) was obtained from Sigma Aldrich. Ultrapure water was produced with a Merck Millipore Synergy © system.

Powder X-ray diffraction (PXRD) were acquired with a Bruker D2 Phaser diffractometer using Cu Kα1/α2 radiation with λ = 1.5418 Å at 30 kV. All diffractograms were obtained by employing a “low-background sample holder” at 2θ angles from 5–50 ° at a scan rate 0.125 °/s. Diffractograms for hcp UiO-66-MAc-100eq were additionally obtained by a Rigaku Miniflex 600

and Cu Kα1/α2 radiation (λ = 1.5418 Å at 40 kV). The samples were measured at 2θ angles from 2–50 °.

FT-Infrared (FT-IR) spectra were obtained on a Bruker FT-IR Tensor 37 spectrometer with a resolution of 2 cm⁻¹ in the 4000–550 cm⁻¹ region. All samples were measured as KBr disks.

Raman spectra were acquired using a Bruker MultiRAM-FT Raman spectrometer equipped with an Nd:YAG-laser. Excitation wavelength of the laser was 1064 nm. All spectra were measured for at least 2500 scans (up to 5000) at a laser intensity of at least 50 mW (up to 700 mW).

Nitrogen (purity 99.9990%) physisorption isotherms were measured on a Quantachrome Autosorb-6 at 77 K. All samples were activated under vacuum (1 × 10⁻³ mbar) and enhanced temperature of 393 K for 3 h before every sorption measurement. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area was calculated from the measured nitrogen physisorption isotherms. Multipoint-BET surface areas were determined at relative pressures p/p₀ between 0.01 and 0.05.

Argon (Ar) (purity 99.999%) physisorption experiments were carried out at 87 K using a Quantachrome Autosorb iQ MP equipped with a Quantachrome cryocooler to adjust the temperature. Total pore volumes were calculated from the Ar-isotherms at p/p₀ = 0.8. Pore size distribution were calculated with QSDFT calculations using the “Ar at 87 K Carbon QSDFT, slit pore, QSDFT equilibrium” model.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a Netzsch Thermo-Microbalance Apparatus TG 209 F3 Tarsus, at a ramp rate of 5 K/min under a synthetic air flow. All samples were previously dried at 60 °C under vacuum for at least 12 h.

Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained by a Jeol JSM-6510LV QSEM advanced electron microscope equipped with a LaB₆ cathode at 5–20 kV. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector for energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The samples were previously dried at 60 °C under vacuum for at least 12 h. All samples were coated with gold (Au) using a Jeol JFC 1200 finecoater (20 mA for 25 s) before the measurements.

UV/Vis spectra were recorded on an Analytik Jena Specord S 600 (190–1100 nm) in a quartz glass cuvette.

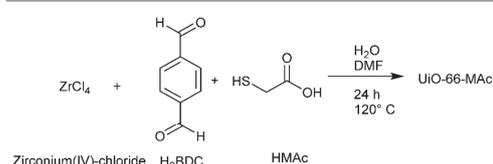
Elemental analysis (CHNS) were carried out using an Elementar Analysensysteme vario MICRO cube. All samples were previously dried at 60 °C under vacuum for at least 12 h.

Atomic absorption spectroscopy (AAS) was carried out on a Perkin-Elmer PinAAcle 900T equipped with a multi element silver and gold hollow cathode lamp and a 10 cm acetylene-air burner.

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III-600. All samples were dissolved in 1 mol/L NaOD/D₂O by mixing 20 mg of dried MOF sample with 600 μL of NaOD/D₂O and ultrasonication for 2 h. After the samples were shaken for 4 h (VWR® Mini Shaker at 200 RPM), the samples were again ultrasonicated for 4 h to ensure maximum digestion. Excess MOF and residual ZrO₂ were removed by ultracentrifugation (10 min, 30000 RPM). During the measurements, the d1 relaxation time was set to 20 s and the samples were measured for 128 scans to ensure reliable integrals.

Synthesis

All materials were synthesized using a protocol for the synthesis of acetic acid modulated UiO-66,³ by employing mercaptoacetic instead of acetic acid (Scheme 2)



Scheme 2 Reaction scheme for the mercaptoacetic acid (HMAc) modulated synthesis of UiO-66-MAC

In a typical synthesis, 1 mmol of ZrCl_4 (229 mg) and 1 mmol (170 mg) of terephthalic acid (benzene-1,4-dicarboxylic acid, H_2BDC) were mixed with 25 mL of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and 5 mL of water in a Pyrex bottle with a screw-cap. Mercaptoacetic acid (10–100 eq in relation to ZrCl_4), were added and dissolved under ultrasonification for 10 minutes (for used weights and exact molar ratios see Table S1, ESI[†]). Afterwards the bottle was placed in an oven and heated to 120 °C for 24 h (ramp time 3 h for heating and 3 h for cooling). The solid product was separated by centrifugation, decanting the supernatant, and washed three times with 35 mL of methanol (MeOH) for 24 h each. Finally, the colorless solid was centrifuged and dried at 60 °C under vacuum. Obtained yields were between 234 and 249 mg. Products are denoted as UiO-66-MAC-X, with X = 10, 30, 50 or 100 of used equivalents of HMAc versus ZrCl_4 in the synthesis. Importantly, the amount of incorporated MAC^- is only between 0.37–0.81 eq. However, in the literature it is common to name the samples according to the equivalents of modulator used during the synthesis in relation to the metal salt.³

MOF stability tests were conducted by shaking the samples on a VWR[®] Mini Shaker at 200 RPM for 24 h in ultrapure water (Merck Millipore Synergy[®]) or in a buffered solution with pH 4 or pH 10. The samples were washed twice with methanol (10 mL each) and dried at 70 °C under air after centrifugation. The products were subsequently examined with PXRD to determine whether decomposition had taken place.

Silver ion removal studies were conducted as follows: A commercial silver(I) nitrate AAS standard solution (1000 mg/L, stabilized by HNO_3) was diluted with ultrapure water (Merck Millipore Synergy[®]) to 2, 10, 50, 100, 250 and 500 mg/L. Then 10 mg of the dried MOF was mixed with 10 mL of the diluted silver-containing solutions and shaken over night for 12 h under exclusion of light to prevent possible photoreduction of silver. The MOF was separated from the dispersions by centrifugation and decantation and the decanted solution diluted to 1 mg/L based on their initial concentrations. Silver ion uptake was quantified through AAS determination of the supernatant solution. All silver uptake experiments were carried out twice and the remaining concentration of each batch was determined in triplicate.

Silver ion removal kinetics were followed through AAS. For this purpose, 10 mg of the dried MOF samples were shaken

under exclusion of light with 20 mL of a 10 mg/L silver solution (VWR[®] Mini Shaker at 200 RPM). After 2, 5, 10, 30, 60 and 120 minutes samples were taken as described above, diluted to 1 mg/L based on their initial concentration and measured by AAS. All uptake-kinetic experiments were carried out twice. For further information on the analysis of the silver uptake and the uptake-kinetic studies see Section S9 and S10, ESI[†].

Regeneration studies of the MOFs after Ag(I) uptake were conducted by soaking the Ag-loaded MOFs after the 12 h silver uptake experiments in a freshly prepared aqueous solution of 10 mL of potassium cyanide (500 g/L) for 24 h on a shaking plate (VWR[®] Mini Shaker at 200 RPM). All samples were kept under exclusion of light. After decanting the potassium cyanide solution, samples were washed twice with ultrapure water and dried at 60 °C under vacuum. Samples were investigated by SEM-EDX mapping and PXRD measurements.

Results and discussion

Synthesis and characterization

The synthesis of UiO-66-MAC-X from ZrCl_4 and terephthalic acid with different equivalents of mercaptoacetic acid as modulator yielded colorless solids after drying (Fig. S1, ESI[†]).³ The products form as small primary particles, which are highly agglomerated (Fig. S2–S5, ESI[†]), possibly due to the formation of interparticle S–S disulfide bonds on the MOF surface through air oxidation of the thiol groups. The designation of the products as UiO-66-MAC-X with X = 10, 30, 50 or 100 used equivalents of HMAc in the synthesis followed the general principle of modulated UiOs used in the literature, where the synthesis equivalents of the modulator are indicated, even if the actually incorporated amount is much lower. In our work here, the amount of MAC^- incorporated is only between 0.30 to 0.77 eq in relation to the organic linker. However, a large excess of modulator can have additional, for example, morphology effects. When Shearer *et al.* investigated the influence of different modulators in the synthesis of UiO-66, the amount of incorporated modulator was only between 0.1–0.8 eq in relation to the organic linker. Yet, an increased amount of modulator (6 to 100 eq) during the synthesis led to the additional effect of a stepwise phase change from the *fcu* phase of UiO-66 to a primitive cubic *reo* phase.³ Zhao *et al.* synthesized nano-sized MIL-101(Cr) through the addition of up to 17 eq of acetic acid (vs. Cr and H_2BDC).⁵⁰ With increasing equivalents of benzoic acid as modulator (from 3–10 eq) under otherwise similar hydrothermal synthetic conditions instead of nanocrystals of MIL-101(Cr) the microparticulated MIL-88B(Cr) product was formed.⁵¹ In 2019 Yang *et al.* had briefly noted the idea of using mercaptoacetic acid as a modulator for the synthesis of a thiol-modified UiO-66 but concentrated on the use of thiol-modified mercaptosuccinate and dimercaptosuccinate linkers for the removal of chromates.¹³

The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of UiO-66-MAC-X match the simulated pattern of *fcu* UiO-66 for X = 10, 30, 50 (Fig. 1).⁵² The broadening of the reflexes can be explained through the formation of very small crystallites (Fig. S2–S5, ESI[†]).

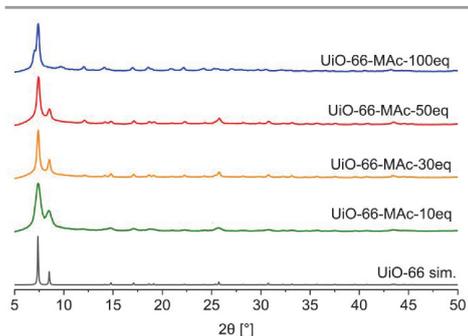


Figure 1 PXRD patterns of UiO-66-MAC with different HMAc equivalents used in the synthesis and simulated diffractogram of UiO-66 (from cif file CCDC837796).⁵²

When conducting the synthesis in the presence of 100 eq HMAc there was a reproducible change in the powder pattern indicating the presence of a different phase (see UiO-66-MAC-100eq, Fig. 1). A powder pattern with higher resolution and measured to lower angles of $2\theta < 5^\circ$ (Fig. 2) was in good accordance with the simulated PXRD of the hexagonal close packed (**hcp**) phase of UiO-66, first reported in 2018 by Ermer *et al.*⁴⁹

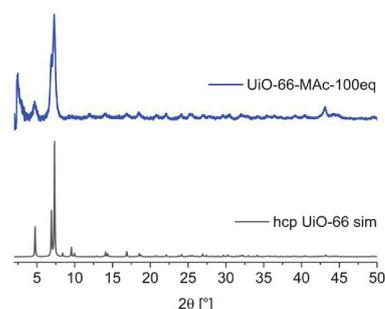


Figure 2 PXRD pattern of UiO-66-MAC-100eq and simulated diffractogram of hcp UiO-66 (from cif file CSD-Refcode: KINGUM).⁴⁹

A brief structural description of **fcu** and **hcp** UiO-66 is provided in Section S7, ESI[†]. **hcp** UiO-66 was, so far, obtained by either using a terephthalate-containing ionic liquid or poly(ethylene terephthalate) as linker or by using large amounts of hydrochloric acid or acetic acid modulators.^{49,53,54,55} To the best of our knowledge there is no functionalized **hcp** UiO-66 known. The amount of incorporated MAC⁻ in UiO-66-MAC was determined by ¹H NMR digestion NMR, (details in Section S3, ESI[†]), and by TGA (details in Section S4, ESI[†]). All samples were dried before the measurements to ensure a minimal presence of residual solvent. From digestion ¹H-NMR and from TGA analysis the molar BDC²⁻:MAC⁻ ratios are directly obtained (Table 1). Elemental CHNS analysis (Table S4, ESI[†]) shows the presence of significant amounts of sulfur but does not provide the possibility to derive a sum formulae or linker to modulator

ratio because of the undefinable solvent residues. With the sum formulae derived from NMR and TGA, the found wt% sulfur matches the calculated values reasonably well.

In the ideal UiO-66 formula of [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆] the molar Zr: BDC ratio is 1:1. However, UiO-66 is subject to linker defects, which are the basis for the MAC incorporation.

The number of linker defects can be calculated from TGA analysis (details Section S4, ESI[†]) by a procedure from Shearer *et al.*³ This method is, however, not suitable for the **hcp**-structured UiO-66-MAC-100eq because the decomposition does not lead to pure ZrO₂.⁴⁹ The comparison of the sulfur contents derived from the linker defect analysis and from CHNS analysis

is presented in Section S4 and Table S5, ESI[†]. When the BDC²⁻-linker defects are assumed to be replaced by two MAC⁻ equivalents a BDC²⁻:MAC⁻ ratio is obtained.

The three BDC²⁻:MAC⁻ ratios from NMR, TGA and linker-defect analysis agree within experimental error and the average BDC²⁻:MAC⁻ ratio was taken as the basis for a sum formula (Table 1). In addition, SEM-EDX with element mapping allowed to estimate the Zr:S ratio (Section S2, ESI[†]). The wt% sulfur from elemental CHNS analysis (Table S5, ESI[†]) as well as

The Zr- and S-EDX mapping show a uniform and concomitant distribution of Zr and S over the entire particles (Section S2, ESI[†]). The amount of introduced modulator MAC⁻ increased with the amount of used modulator during the synthesis for **fcu** structured UiO-66-MAC-10eq to -50eq. At 100 eq modulator the UiO-66 phase changed from **fcu** to **hcp**.

At the same time a lower incorporated modulator content was found for the **hcp** structured UiO-66-MAC-100eq. This correlates with a decreased Zr-BDC-linker ratio of 1:0.75 for the **hcp** phase compared to 1:1 for the **fcu** structure (see structural information for **fcu** and **hcp** UiO-66 in Section S7, ESI[†]).

The FT-IR spectra of UiO-66-MAC showed no visible vibrations which can be assigned to the MAC⁻ modulator (Section S5, ESI[†]). Slight differences in the intensities of the -CO₂ linker vibrations between **fcu** structured UiO-66 and the **hcp** phase can be explained by the differences between the SBUs.

However, -SH and C-S vibrations are Raman active and in general show stronger vibration bands compared to the intensities in IR-spectroscopy. In the Raman spectra (Section S5, ESI[†]) for the 50eq and 100eq modulated UiOs, signals at 2580 cm⁻¹ can be assigned to -SH vibrations (Section S5, ESI[†]) and were reproducibly visible after enhancing the laser power up to 700 mW and with longer measurements.

The strong agglomeration of primary particles may be due to the formation of interparticle S-S disulfide bonds on the MOF surface after thiol oxidation through oxygen from air. Yee *et al.* reported the formation of disulfide bonds in their 2,5-dimercapto-1,4-benzenedicarboxylate UiO-MOF.²¹ There were, however, no characteristic S-S vibrational signals visible in IR- or Raman-spectroscopy in UiO-66-MAC-X (Section S5, ESI[†]) which indicates that the amount of such S-S bonds, if any, will be very low.

Table 1 Determination of incorporated modulator amount in UiO-66-MAC-x.

UiO-66-MAC-	BDC ²⁻ :MAC ⁻ ¹ H-NMR ^a	BDC ²⁻ :MAC ⁻ TGA ^b	BDC ²⁻ :MAC ⁻ from defect calc. ^c	BDC ²⁻ :MAC ⁻ average	Sum formula ^d
10eq	1: 0.30	1: 0.29	1: 0.35	1: 0.31	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) _{2.38} (MAC) _{1.42}
30eq	1: 0.62	1: 0.55	1: 0.50	1: 0.56	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) _{3.85} (MAC) _{2.15}
50eq	1: 0.77	1: 0.85	1: 0.79	1: 0.80	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) _{3.33} (MAC) _{2.67}
100eq	1: 0.64	1: 0.50	Method not suitable	1: 0.57	[(Zr ₆ O ₄ (OH) ₄) ₂ (OH) ₆](BDC) _{5.73} (MAC) _{3.27}

^a Detailed calculation presented in Section S3, ESI†. ^b Molar ratios directly determined from weight loss steps. Further details in Section S4, ESI†. ^c Sum formula calculated from linker-defect calculations presented in Table S5, ESI†. For further details see Section S4, ESI†. ^d Sum formula calculated from the average linker to modulator ratios under the assumption that one BDC²⁻ linker in ideal **fcu** UiO-66 with the formula [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆] and in ideal **hcp** UiO-66 with the formula [(Zr₆O₄(OH)₄)₂(OH)₆](BDC)₆] is replaced by two MAC⁻ molecules.

Nitrogen sorption measurements at 77 K of the 10 to 50 eq **fcu** materials showed a Type IV isotherm with an H2 hysteresis (Fig. 4), indicating that the samples are micro- to mesoporous.⁵⁶ The mesoporosity can be caused by the linker defects and/or by the aggregation of the nano-sized MOF crystallites, forming meso- (and macroporous) cavities.⁵⁷ This aggregation could also be induced by S-S bonds between the crystallites. An H2 hysteresis can be attributed to pore-blocking/percolation in a narrow (H2a) or wider (H2b) range of pore necks or to cavitation-induced evaporation. The hysteresis decreased with increasing amounts of modulator. For **hcp** UiO-66-100eq the sorption isotherm is a combination of Type I (for the microporosity at low p/p₀) and Type II (at high p/p₀, given by macroporous adsorbents) as the adsorbed multilayer appears to increase without limit when p/p₀ = 1. There is only a small hysteresis loop for the **hcp** sample.

The total BET surface area decreased with increasing modulator content (Table 2). BET surface areas of the MAC⁻ modulated **fcu** MOFs with 1290-1070 m²/g compare well with the surface areas of unmodulated UiO-66 of 1100 m²/g,⁵² and modulated UiO-66 ranging from 700 up to 1600 m²/g.^{3,52,58} Also, the BET surface area of **hcp** UiO-66-MAC-100eq is in good accordance with the literature.^{49,53,54,55}

The total surface area was differentiated in the internal micropore surface area (A_{int}) and the external surface area (A_{ext}) by the t-plot and V-t-method (Table 2). The external surface area refers to all non-microporous areas and includes the surface area originating from meso- and macropores, i.e. pores with diameters larger than 2 nm. Interestingly, A_{int} with 825-896 m²/g did not change much for the **fcu** UiOs when considering

typical error margins or ±20 to 50 m²/g. Yet, the smaller the amount of MAC modulator the higher the external surface area (A_{ext}) or the lower the ratio of A_{int} to A_{ext}. The increased meso/macroporosity for smaller modulator amounts in the **fcu** UiOs is evident from the enhanced hysteresis when going from 50 over 30 to the 10eq sample (Fig. 3). The total pore volume V_{total} corresponds to the literature of small sized **fcu** UiO-66 particles,⁵⁹ which ranges from 0.3 to 0.6 cm³/g⁶⁰ and to the **hcp** UiO-66, for which V_{total} values of 0.32 and 0.45 cm³/g were found.^{53,54,55}

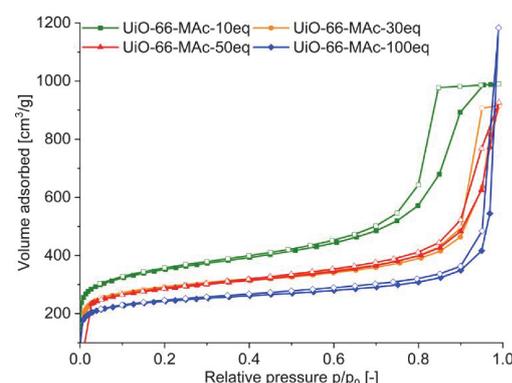


Figure 3 N₂ sorption isotherm of UiO-66-MAC-10eq, 30eq, 50eq and 100eq at 77 K. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

Table 2 Porosity characteristics of UiO-66-MAC.

Material	S _{BET} ^a [m ² /g]	A _{int} ^b [m ² /g]	A _{ext} ^c [m ² /g]	V _{total} ^d [cm ³ /g]	Pore sizes ^e [Å]
10eq	1289	830	459	0.85	11, 29, 54, 89, 106
30eq	1253	896	357	0.65	14, 29, 50, 110
50eq	1072	825	247	0.39	7, 10, 27, 48, 103
100eq	912	708	204	0.35	7, 11, 26, 100, 154

^a Multi-Point BET between p/p₀ = 0.01 - 0.05. ^b Internal micropore surface area determined from t-plot and V-t method. ^c External surface area, i.e., the surface area from meso- and macropores, determined from t-plot and V-t method. ^d Total pore volume at p/p₀ = 0.8. ^e Pore size distribution for UiO-66-10eq and -30eq determined from nitrogen sorption, for -50eq and -100eq by Ar sorption, see Section S6, ESI†.

Pore size distributions (using QSDFT method) and total pore volumes were calculated from nitrogen or argon (Ar) physisorption isotherms (Table 2, Fig. S36 to Fig. S41, ESI†).

Pore size distributions by Ar sorption isotherms showed micropores of the same size as the triangular pore window (~6 Å), the tetrahedral pore (~8 Å) and the octahedral cage of

for UiO-66 (at around 11 Å).⁶¹ In defect rich UiO-type structures the tetrahedral pore size is often increased from 8 Å to 10–12 Å, which is consistent with the presented data.⁶² Also, for the hcp UiO the micropores of 7 and 10 Å are in good accordance with the literature.⁵³ For all samples, additional mesopores above 2 nm (Table 2, Fig. S37 and Fig. S39, S40 and S41, ESI[†]), can be due to linker defects or formed through agglomeration of small MOF particles by dithiol-bonds (see SEM images in Fig. S4 and S5, ESI[†]).

Removal of silver(I)-ions from aqueous solution

The above determined UiO pore sizes should allow hydrated silver(I) ions to fit inside the pores of the thiol-functionalized MOFs for sorption from aqueous solutions. Literature states the diameter of a hydrated AgNO_3 ion pair in aqueous solution as 6.3 Å and for hydrated Ag^+ in solution as 4.8 Å. Both values refer to the distance from silver to the oxygen atoms of water in the first hydration shell.⁶³ Stability tests were carried out at pH 4, 7 and 10 with UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq to determine the potential pH range for the silver uptake experiments. Powder X-ray diffractograms show that UiO-66-MAC-50eq (Fig. S45, ESI[†]) is stable in water at pH 7 but loses crystallinity at pH 4 and decomposes at pH 10. Literature reported that UiO-66 is stable under acidic conditions up to pH 1 for extended periods,⁵ while decomposing under basic conditions. For hcp UiO-66-MAC-100eq (Fig. S46, ESI[†]) the results show a preservation of the structure at pH 7 and 4 whereas at basic conditions (pH 10) the material loses crystallinity. Ermer *et al.*⁴⁹ had shown a stability for hcp UiO-66 from pH 0 to pH 12 over a period of three days. The lower pH-stability of the thiol-modified UiO-66 MOFs is reasoned by the high number of defects. Hence, the silver uptake experiments and the kinetic studies were carried out at pH 7, at which both MOFs tended to be stable for at least 24 h.

Removal of silver(I) from water was tested with UiO-66-MAC-50eq, because of its high amount of incorporated sulfur-containing modulator. Additionally, hcp UiO-66-MAC-100eq was also tested for the removal of silver to check how the different structure influences the behavior for the silver uptake. Both UiO-66-MAC-materials exhibit a steep uptake of silver ions with increasing Ag-concentration, akin to a Type I isotherm. A plateau is reached at a concentration of 164 mg/L with an Ag^+ uptake of 84 mg/g for UiO-66-MAC-50eq, and at a concentration of 216 mg/L with an Ag^+ uptake of 32 mg/g for UiO-66-MAC-100eq (Fig. 4). Both isotherms could be best fitted by a Langmuir adsorption isotherms model (Fig. 4b, details in Section S9, ESI[†]). Therefore, it corresponds well to previous reported uptake behaviors for the capture of Ag(I) and other heavy metal ions like Hg(II) with MOFs.^{24,11,13}

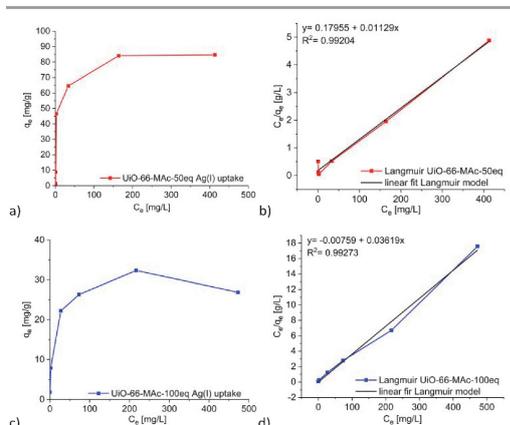


Figure 4 Isotherm of the Ag(I) removal with UiO-66-MAC-50eq (a) and UiO-66-MAC-100eq (c) (q_e = uptake at equilibrium; c_e = concentration at equilibrium). (b, d) Correlated fitted equilibrium data by linearized Langmuir adsorption model.

The uptake depends on the incorporated sulfur amount, which is around 1.5 times higher in UiO-66-MAC-50eq over -100eq as determined in the CHNS analysis.

If the uptake of silver takes place at the thiol group of the MAC modulator then 38 mol% of the sulfur atoms in UiO-66-MAC-50eq become occupied by silver and 21 mol% in UiO-66-MAC-100eq. SEM-EDX mappings after the uptake experiments for 12 h in 500 mg/L silver solution showed Ag to be evenly distributed over the MOF particle together with zirconium and sulfur (Fig. S50 and S51, ESI[†]). There are no significant silver EDX signals observed outside of the MOF particles, so it is verified that the decrease of silver concentration is solely due to the uptake in the MOF.

For comparison Ding *et al.* were able to reach a maximum uptake of 163 mg/g for their post-functionalized rhodanine-UiO-66-NH₂,²⁴ where each rhodanine moiety contains two accessible sulfur atoms. Conde-González *et al.* reached a silver nanoparticle uptake of around 80 mg/g with HKUST-1.⁴² Other materials show uptakes between 9 mg/g for expanded perlite which is an volcanic glass,⁶⁴ 35 mg/g for $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP⁶⁵ (IIP = ion imprinted polymer) and up to nearly 227 mg/g for a magnetite, thiourea and glutaraldehyde modified chitosan resin.⁶⁶

Ding *et al.* observed a comparatively small Ag^+ uptake of 15 to 20 mg/g at a silver equilibrium concentration of 500 mg/L in pure UiO-66 which increases gradually with rising concentration.²⁴ While UiO-66-MAC-50eq reached the maximum uptake at a concentration of 200 mg/L Ag^+ pure UiO-66 reached the maximum of 20 mg/g at ~ 500 mg/L.²⁴ Therefore, the incorporation of thiol-groups into the framework enhances the sorbent-sorptive interactions, that is the affinity for silver, resulting in pore filling at very low concentrations. Ding *et al.* noticed the same effect for their rhodanine-modified UiO-66 derivatives.²⁴ The introduced MAC modulator enhances the maximum specific uptake up to 4 times for UiO-66-Mac-50eq

and around 1.5 times for **hcp** UiO-66-Mac-100eq compared to unfunctionalized UiO-66.

The kinetic silver uptake curves for UiO-66-Mac-50eq and -100eq (Fig. 5) were fitted to a pseudo second-order model until 30 minutes, when a change to pseudo first-order seemed to occur (Fig. 5, Fig. S48, equations in Section S10, ESI†). Both models are often described for the removal of heavy metals from aqueous solution with solid sorbents, including MOFs.^{24,11,13,67}

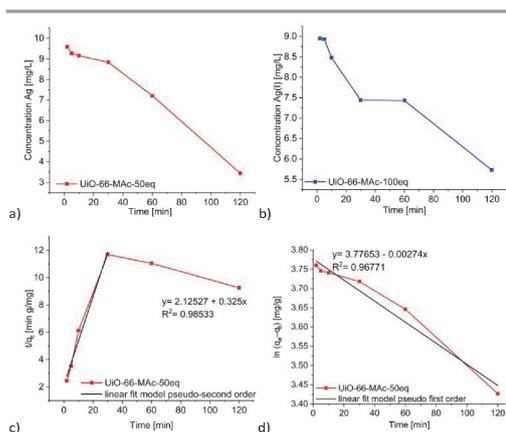


Figure 5 Time-dependent removal of Ag(I) by UiO-66-Mac-50eq (a) and UiO-66-Mac-100eq (b) from a starting Ag⁺ concentration of 10 mg/L. Linear fit for pseudo second-order kinetic (c) and for pseudo first-order kinetic (d) for the uptake in UiO-66-Mac-50eq. See Fig. S48, ESI† for the linear fits for the uptake in UiO-66-Mac-100eq.

We suggest that for the second-order kinetics both the silver and thiol concentration determine the chemisorption of silver on easily accessible thiol groups, for example, at the outside of the particles and near the pore mouths. The chemisorption is then followed by the thiol groups inside the MOF pores which is most likely diffusion controlled.^{68,69}

At the same time, the crystallinity of the UiO samples decreases in the presence of increasing silver concentration concomitant with the uptake (Fig. S49, ESI†). This behavior, was also reported by Ding *et al.* for their rhodanine-UiO-66-NH₂.²⁴ A possible regeneration of the Ag@UiO-66 samples was investigated through the silver extraction with potassium cyanide (KCN),⁷⁰ by formation of the dicyanoargentate(I) complex [Ag(CN)₂]⁻. SEM-EDX verified the successful extraction of silver with KCN as only background noise was detected for silver at the MOF particles, yet the previous crystallinity of the MOF samples was not reinstated according to PXRD (see Section S12, ESI†).

Conclusion

We were able to reproducibly synthesize UiO-66 with the usage of Mac⁻ as a modulator, yielding a highly porous, microcrystalline UiO-66 with evenly distributed modulator as seen in the SEM-EDX mappings. The amount of incorporated modulator was thoroughly determined by several analytical

techniques, whereas in the literature often only the defect characterization is used to quantify the amount of modulator. UiO-66-Mac MOFs showed high sulfur contents for a modulated UiO-MOF with very high BET surface areas in the range of typical UiO-66 BET surface areas. The PXRD data for the products which were synthesized with 10, 30 and 50 eq HMac exhibited the typical **fcc** topology associated with UiO-66, whereas the synthesis with 100 eq HMac reproducibly yielded **hcp** UiO-66. To the best of our knowledge this is the first functionalized **hcp** UiO-66.

The thiol-group was still intact after the synthesis as seen in the FT-Raman results. The presented synthesis route therefore offers a fast and cost efficient possibility for the in-situ functionalization of UiO-66 with thiol groups. Mercaptoacetic acid as modulator represents an affordable and easy way of introducing thiol groups into UiO-MOFs yielding high incorporated sulfur amounts of up to 7 wt%, while keeping the expected BET surface area of UiO-66.

The incorporation of Mac⁻ modulator ligands with free thiol groups led to enhanced uptake of Ag⁺ from aqueous solutions when compared to non-functionalized UiO-66, with a maximum uptake of up to 84 mg/g for UiO-66-Mac-50eq and of 32 mg/g for UiO-66-Mac-100eq. The uptake isotherms followed the Langmuir model and an initial pseudo second-order kinetic.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank Dr. T.-O. Knedel for his introduction to the atomic absorption spectrometer. We also thank Mrs. Birgit Tommes for IR measurements.

Notes and references

- C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366-2388.
- H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* 2012, **112**, 673-674.
- G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* 2016, **28**, 3749-3761.
- J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. Grant Glover, Y. Huang and K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5642-5650.
- K. Leus, T. Bogaerts, J. De Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. Van Speybroeck and P. Van Der Voort, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, **226**, 110-116.
- a) F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock and D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11465-11468; b) R. Limvorapitux, H. Chen, M. L. Mendonca, M. Liu, R. Q. Snurr and S. T. Nguyen, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 327-335.
- a) S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynsa, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud and S. Bordiga, *Phys Chem. Chem. Phys.*, 2012,

- 14, 1614-1626; b) M. Waqas Anjum, F. Vermoortele, A. Laeef Khan, B. Bueken, D. E. De Vos and I. F. J. Vankelecom, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 25193-25201.
- 8 a) S. Rojas, I. Colinet, D. Cunha, T. Hidalgo, F. Salles, C. Serre, N. Guillou and P. Horcajada, *ACS Omega*, 2018, **3**, 2994-3003. b) M. Nasrabadi, M. A. Ghasemzadeh and M. R. Z. Monfared, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 16033-16040.
- 9 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850-13851.
- 10 G. C. Shearer, J. G. Vitillo, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 7190-7193.
- 11 L. Huang, M. He, B. Chen and B. Hu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 11587-11595.
- 12 P. Yang, Y. Shu, Q. Zhuang, Y. Li and J. Gu, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 12972-12975.
- 13 P. Yang, Y. Shu, Y. Li and J. Gu, *Langmuir*, 2019, **35**, 16226-16233.
- 14 C. Wang, X. Liu, J. P. Chen and K. Li, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 16613.
- 15 Fang, L. Zhang, Q. Zhao, X. Wang and X. Jia, *Chem. Pap.*, 2019, **73**, 1401-1411.
- 16 M. R. Azhar, H. R. Abid, V. Periasamy, H. Sun, M. O. Tade and S. Wang, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2017, **500**, 88-95.
- 17 S. Zaboony, H. R. Abid, Z. Yao, R. Gubner, S. Wang and A. Barifcani, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2018, **523**, 75-85.
- 18 C. Orellana-Tavra, R. J. Marshall, E. F. Baxter, I. Abánades Lázaro, A. Tao, A. K. Cheetham, R. S. Forgan and D. Fairen-Jimenez, *J. Mater. Chem. B*, 2016, **4**, 7697-7707.
- 19 H-X. Zhao, Q. Zou, S.-K. Sun, C. Yu, X. Zhang, R.-J. Li and Y.-Y. Fu, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5294-5301.
- 20 H. Molavi, M. Zamani, M. Aghajanzadeh, H. K. Manjili, H. Danafar and A. Shojaei, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e4221, 1-10.
- 21 K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. Yiu, J. Weber, N. Stock and Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7795-7798.
- 22 L. Vial, R. F. Ludlow, J. Leclaire, R. Pérez-Fernández and S. Otto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10253-10257.
- 23 M.-Q. Li, Y.-L. Wong, T.-S. Lum, K. S.-Y. Leung, P. K. S. Lam and Z. Xu, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 14566-14570.
- 24 L. Ding, P. Shao, Y. Luo, X. Yin, S. Yu, L. Fang, L. Yang, J. Yang and X. Luo, *Chem. Eng. J.*, 2020, **382**, 123009.
- 25 J. C. McGreer, R. C. Playle, C. M. Wood and F. Galvez, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 4199-4207.
- 26 J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez and M. J. Yacaman, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2346-2353.
- 27 S. Kittler, C. Greulich, J. Diendorf, M. Köllner and M. Eppler, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4548-4554.
- 28 A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V. K. Sharma, T. Nevěčná and R. Zbořil, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16248-16253.
- 29 T. M. Benn and P. Westerhoff, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 4133-4139.
- 30 J. Farkas, H. Peter, P. Christian, J. A. G. Urrea, M. Hassellöv, J. Tuoriniemi, S. Gustafsson, E. Olsson, K. Hylland and K. V. Thomas, *Environ. Int.*, 2011, **37**, 1057-1062.
- 31 S. Chernousova and M. Eppler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 1636-1653.
- 32 D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins and J.-B. Roulet, *J. Antimicrob. Chemother.*, 2008, **61**, 869-876.
- 33 R. Kaegi, A. Voegelin, C. Ort, B. Sinnet, B. Thalmann, J. Krismer, H. Hagendorfer, M. Elumelu and E. Mueller, *Water Res.*, 2013, **47**, 3866-3877.
- 34 S. Takenaka, E. Karg, C. Roth, H. Schulz, A. Ziesenis, U. Heinzmann, P. Schramel and J. Heyder, *Environ. Health Persp.*, 2001, **109**, 547-551.
- 35 P. V. AshaRani, G. Low Kah Mun, M. P. Hande and S. Valiyaveetil, *ACS Nano*, 2009, **3**, 279-290.
- 36 H. Bouwmeester, J. Poortman, R. J. Peters, E. Wijma, E. Kramer, S. Makama, K. Puspitaningandita, H. J. P. Marvin, A. A. C. M. Peijnenburg and P. J. M. Hendriksen, *ACS Nano*, 2011, **5**, 4091-4103.
- 37 S. Wang, H. Li, X. Chen, M. Yang and Y. Qi, *J. Environ. Sci.*, 2012, **24**, 2166-2172.
- 38 B. Zhang, S. Wang, L. Fu, J. Zhao, L. Zhang and J. Peng, *Water Air Soil Pollut.*, 2018, **229**, 199.
- 39 C. Jeon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2017, **34**, 384-391.
- 40 L. Ma, Q. Wang, S. M. Islam, Y. Liu, S. Ma and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2858-2866.
- 41 N. Pourreza, S. Rastegarzadeh and A. Larki, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, **20**, 127-132.
- 42 J. E. Conde-González, E. M. Peña-Méndez, S. Rybáková, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez and J. Havel, *Chemosphere*, 2016, **160**, 659-666.
- 43 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533-3539.
- 44 R. Thür, N. Van Velthoven, V. Lemmens, M. Bastin, S. Smolders, D. De Vos and I. F. J. Vankelecom, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 44792-44801.
- 45 S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5370-5372.
- 46 H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim and W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10525-10532.
- 47 C. G. Piscopo, A. Polyzoidis, M. Schwarzer and S. Loebbecke, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2015, **208**, 30-35.
- 48 M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert and A. L. Goodwin, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4176.
- 49 M. Ermer, J. Mehler, M. Kriesten, Y. S. Avadhut, P. S. Schulz and M. Hartmann, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 14426-14430.
- 50 T. Zhao, L. Yang, P. Feng, I. Gruber, C. Janiak and Y.-J. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **471**, 440-445.
- 51 L. Yang, T. Zhao, I. Boldog, C. Janiak, X.-Y. Yang, Q. Li, Y.-J. Zhou, Y. Xia, D.-W. Lai and Y.-J. Liu, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 989-996.
- 52 L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1700-1718.
- 53 L. Zhou, S. Wang, Y. Chen and C. Serre, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2019, **290**, 109674.
- 54 C. A. Clark, K. N. Heck, C. D. Powell and S. Wong, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 6619-6628.
- 55 X. Chen, Y. Lyu, Z. Wang, X. Qiao, B. C. Gates and D. Yang, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 2906-2914.
- 56 M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051-1069.
- 57 S. Tai, W. Zhang, J. Zhang, G. Luo, Y. Jia, M. Deng and Y. Ling, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, **220**, 148-154.
- 58 C. Atzori, G. C. Shearer, L. Maschio, B. Civalieri, F. Bonino, C. Lamberti, S. Svelle, K. P. Lillerud and S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 9312-9324.
- 59 Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wie, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang and X. Guo, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 6434-6440.
- 60 C. G. Piscopo, F. Trapani, A. Polyzoidis, M. Schwarzer, A. Pace and S. Loebbecke, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 8220-8224.
- 61 M. Kim and S. M. Cohen, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4096-4104.
- 62 M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9449-9451.
- 63 Y. Marcus, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 1475-1498.

Journal Name

ARTICLE

- 64 H. Ghassabzadeh, A. Mohadespour, M. Torab-Mostaedi, P. Zaheer, M. G. Maragheh and H. Taheri, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**, 950-955.
- 65 X. Yin, J. Long, Y. Xi and X. Luo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 2090-2097.
- 66 A. M. Donia, A. A. Atia and K. Z. Elwakeel, *Hydrometallurgy*, 2007, **87**, 197-206.
- 67 F. Luo, K. L. Chen, L. L. Dang, W. N. Zhou, H. L. Lin, J. Q. Li, S. J. Liu and M. B. Luo, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 9616-9620.
- 68 J. P. Simonin, *Chem. Eng. J.*, 2016, **300**, 254-263.
- 69 D. Robati, *J. Nanostructure Chem.*, 2013, **3**, 55.
- 70 T.S. Ho, *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 1-20.

Electronic Supplementary Information (ESI[†]) for

Modulated synthesis of thiol-functionalized fcu- and hcp-UiO-66(Zr) for

the removal of silver(I) ions from water

Bastian Moll, Tim Müller, Carsten Schlüsener, Alexa Schmitz, Philipp Brandt, Christoph Janiak

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany

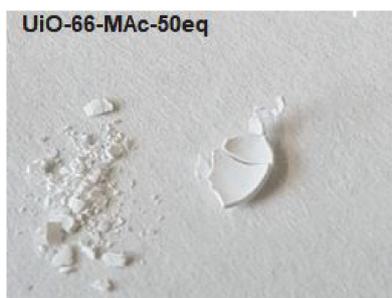
Email addresses: bastian.moll@hhu.de, T.Mueller@uni-duesseldorf.de, carsten.schluesener@uni-duesseldorf.de, alexa.schmitz@uni-duesseldorf.de, p.brandt@uni-duesseldorf.de, janiak@uni-duesseldorf.de

Table of content

Section	
S1	Synthesis parameters
S2	SEM-EDX
S3	Digestion NMR and elemental analysis (CHNS)
S4	Thermogravimetric studies
S5	FT-IR and FT-Raman spectroscopy
S6	Ar sorption isotherms and pore size distributions of UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq
S7	Structural information of UiO-66-MAC-100eq and fcu UiO-66
S8	Stability tests of UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq
S9	Adsorption models (Langmuir and Freundlich)
S10	Kinetic models (pseudo second order and pseudo first order)
S11	Freundlich adsorption model of UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq and kinetic studies for UiO-66-MAC-100eq.
S12	Analytical data of UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq after Ag(I) removal

S1 Synthesis parameters**Table S1** Molar ratios and mass for UiO-66-MAc-10eq, -30eq, -50eq and hcp UiO-66-MAc-100eq.

UiO-66-MAc-Xeq	m ZrCl ₄ [mg]	n ZrCl ₄ [mmol]	m H ₂ BDC [mg]	n H ₂ BDC [mmol]	ratio H ₂ BDC: ZrCl ₄	V HMAc [ml]	n HMAc [mmol]	ratio HMAc: ZrCl ₄
10eq	206.80	0.90	161.0	1.10	1.10	0.70	10.10	11.30
30eq	229.00	1.00	170.0	1.00	1.00	2.00	28.80	29.90
50eq	231.30	0.99	174.8	1.05	1.06	3.50	50.34	50.72
hcp 100eq	226.60	0.97	171.0	1.03	1.06	7.00	100.68	103.55

**Figure S1** Picture of the synthesized UiO-66 with 50 eq of mercaptoacetic acid after drying.

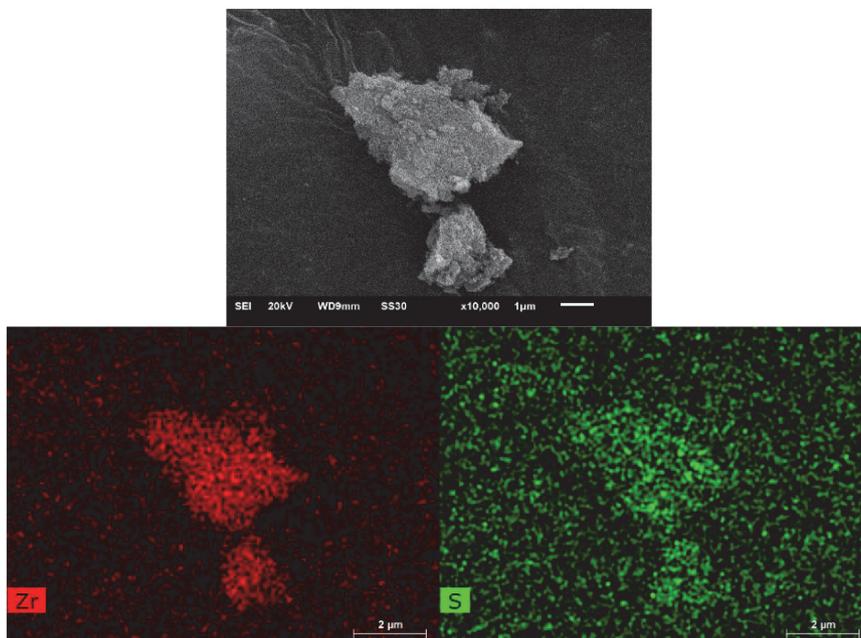
S2 SEM-EDX**2.1 SEM pictures and EDX element mapping (SEM-EDX)**

Figure S2 SEM image of agglomerated particles of UiO-66-MAC-10eq and its Zr (red) and S-(green) EDX element maps.

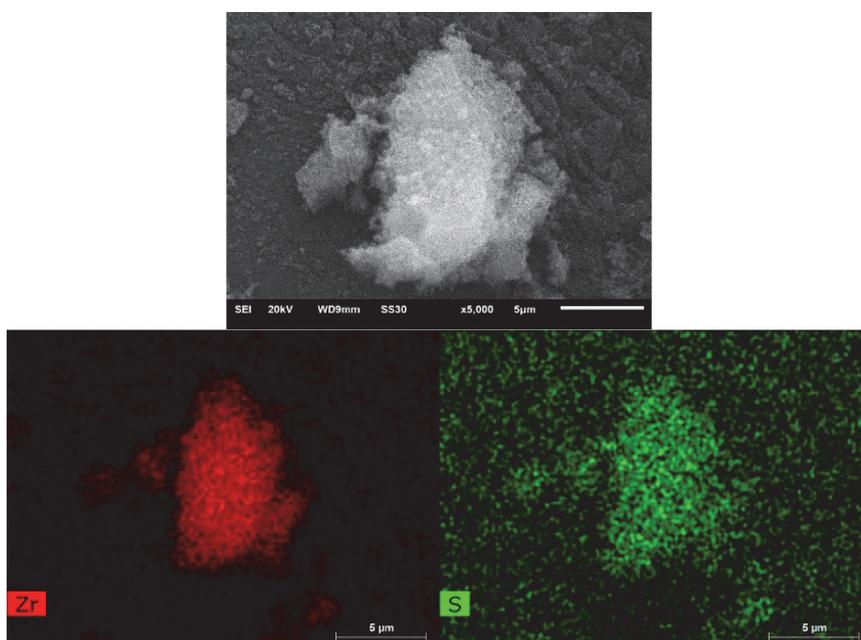


Figure S3 SEM image of agglomerated particles of UiO-66-MAC-30eq and its Zr (red) and S-(green) EDX element maps.

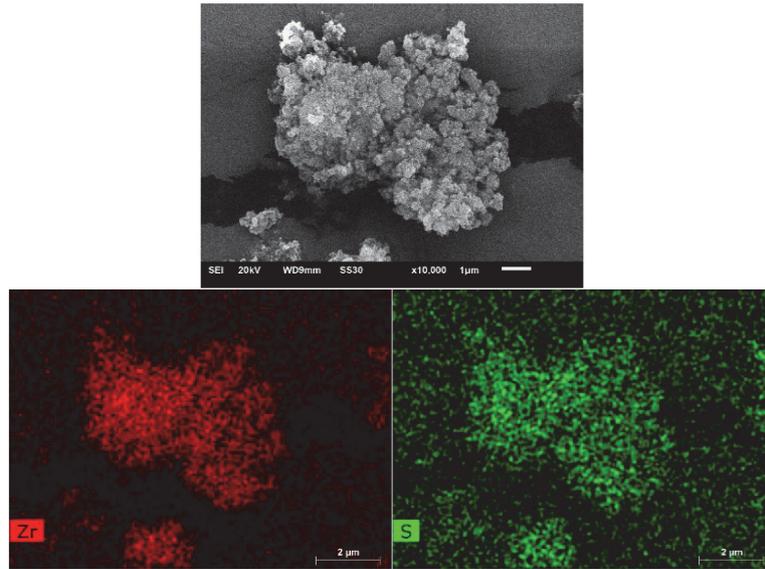


Figure S4 SEM image of agglomerated particles of UiO-66-MAC-50eq and its Zr (red) and S-(green) EDX element maps.

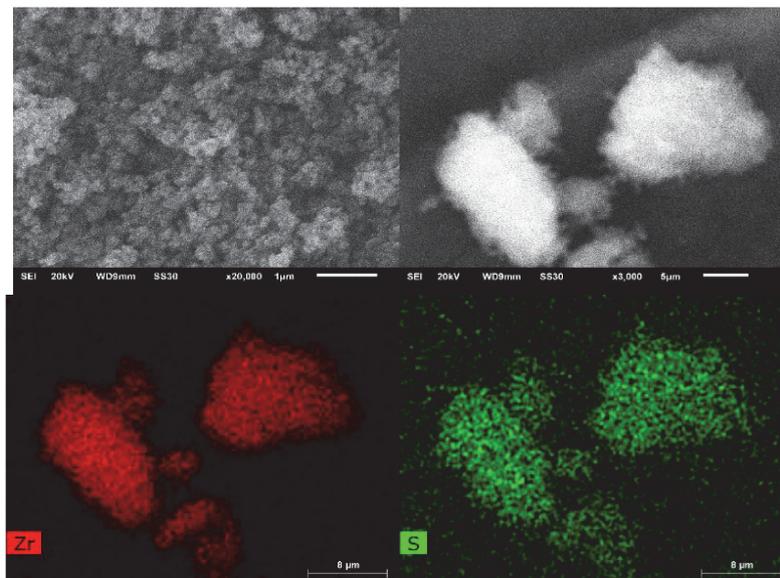


Figure S5 SEM images of agglomerated particles of UiO-66-MAC-100eq and its Zr (red) and S-(green) EDX element maps.

2.2 Zirconium:sulfur ratios (Zr:S;) by SEM-EDX

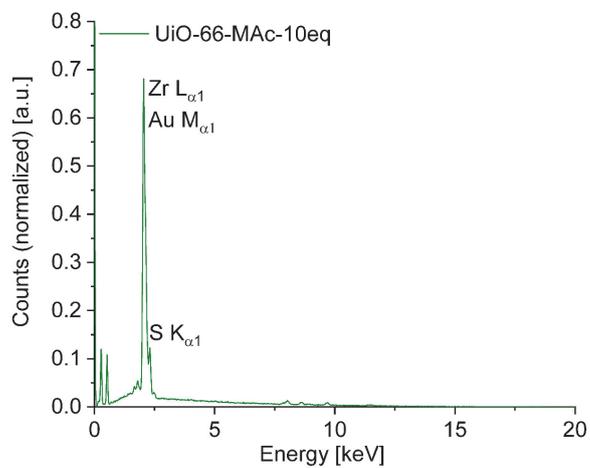


Figure S6 SEM-EDX spectrum of UiO-66-MAC-10eq.

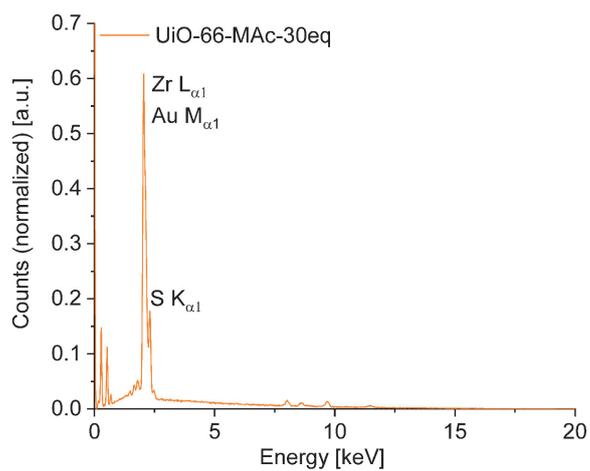


Figure S7 SEM-EDX spectrum of UiO-66-MAC-30eq.

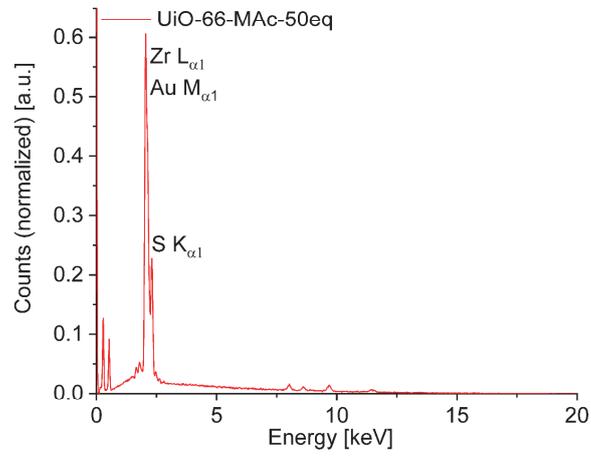


Figure S8 SEM-EDX spectrum of UiO-66-MAC-50eq.

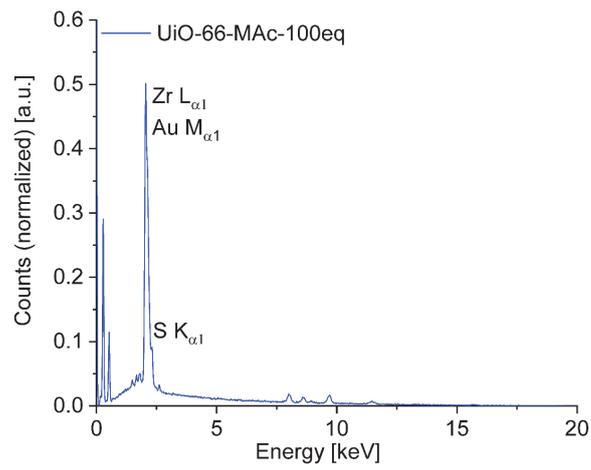


Figure S9 SEM-EDX spectrum of UiO-66-MAC-100eq.

Table S2 Determination of zirconium to sulfur amount in UiO-66-MAC-x.

UiO-66-MAC	exp. ratio Zr: S from SEM-EDX	calc. ratio Zr: S from sum formula	Sum formula ^a
10eq	1: 0.28	1: 0.24	$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_{4.56}(MAC)_{1.42}$
30eq	1: 0.49	1: 0.36	$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_{3.85}(MAC)_{2.15}$
50eq	1: 0.41	1: 0.45	$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_{3.33}(MAC)_{2.67}$
100eq	1: 0.27	1: 0.27	$[(Zr_6O_4(OH)_4)_2(OH)_6](BDC)_{5.73}(MAC)_{3.27}$

^a Sum formula calculated from the average linker to modulator ratios under the assumption that one BDC²⁻ linker in ideal **fcu**-UiO-66 with $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$ and in ideal **hcp**-UiO-66 with $[(Zr_6O_4(OH)_4)_2(OH)_6(BDC)_9]$ is replaced by two MAC⁻ molecules (cf. Table 1).

In the EDX spectra the signals of Zr and Au overlap under formation of one signal with S as additional shoulder, since the energies of these three elements are almost the same. Therefore, integrals are not completely separable, resulting in a higher variance than with the other analysis methods (NMR, TGA). Compared to the ratios obtained from sum formulae which were calculated from digestion NMR (Section S3, ESI[†]), TGA weight loss and defect analysis (Section S4, ESI[†]) the values are in good accordance.

S3 Digestion NMR and elemental analysis (CHNS)

3.1. BDC²⁻: MAC⁻ ratio from digestion ¹H NMR spectra

Since UiO-66 proved to be unstable under basic conditions in the executed stability tests, UiO-66 is best dissolved under basic conditions (Section S8, ESI[†]). Here a digestion procedure from Shearer *et al.* was used.⁴ All samples were dissolved in 1 mol/L NaOD/D₂O by mixing 20 mg of dried MOF sample with 600 μL of NaOD/D₂O followed by ultrasonication for 5 min. After the samples were shaken for 24 h (VWR® Mini Shaker at 200 RPM), NMR spectra of UiO-66-10eq and UiO-66-30eq showed the signals for the CH₂ group of MAC⁻ at 2.1 ppm, of the two CH₂ groups of the disulfide dithioglycolate, ⁻O₂C-CH₂-S-S-CH₂-CO₂⁻ (Fig. S14) at 3.01-3.20 ppm and of the four protons of terephthalate at 7.7 ppm. In addition, a quartet signal at around 2.4 ppm and a triplet signal arised at around 0.9 ppm, suggesting an additional chemical reaction during the digestion step.

The NMR of the 50 eq and the 100 eq sample after 24 h in Fig. S12 and Fig. S13 showed the signals for the CH₂ group of MAC⁻ at 2.1 ppm, of the two CH₂ groups of the disulfide dithioglycolate, ⁻O₂C-CH₂-S-S-CH₂-CO₂⁻ (Fig. S14) at 3.01-3.20 ppm and of the four protons of terephthalate at 7.7 ppm. There were no triplet signal to be seen.

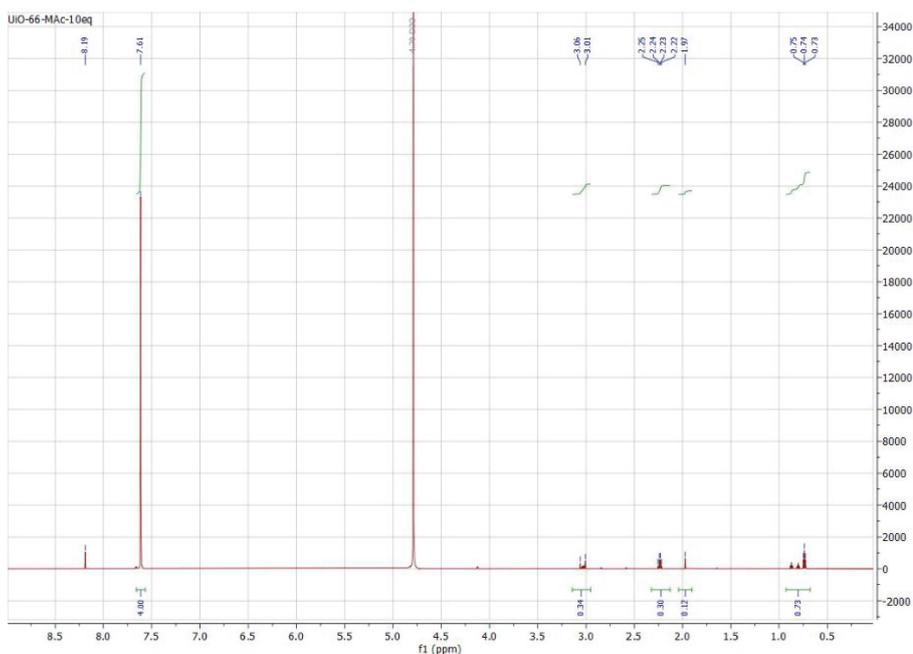


Figure S10 ¹H-NMR of UiO-66-MAC-10eq in NaOD/D₂O (c = 1 mol/L) after 24 h.

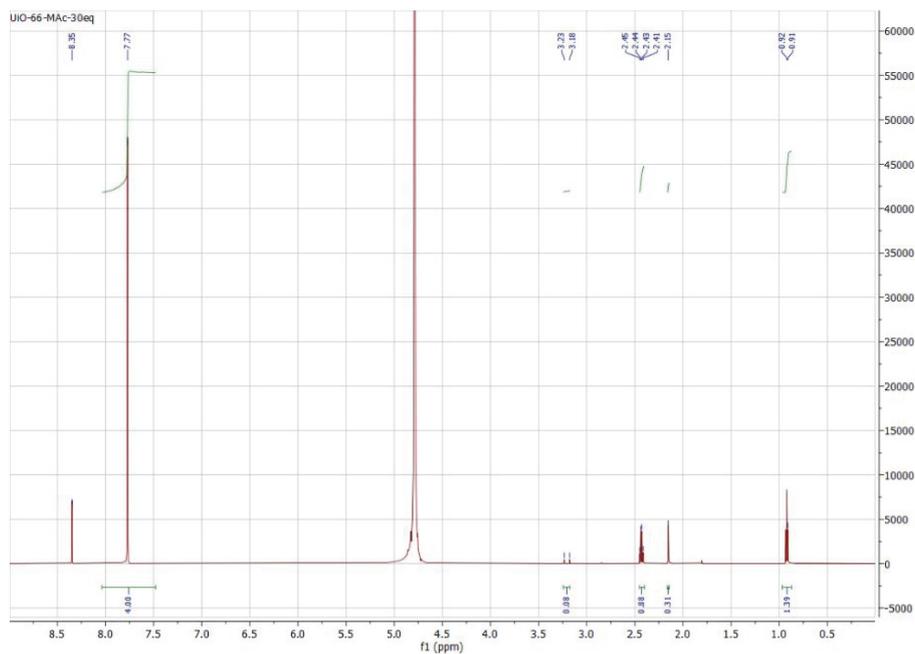


Figure S11 ¹H-NMR of UiO-66-Mac-30eq in NaOD/D₂O (c = 1 mol/L) after 24 h.

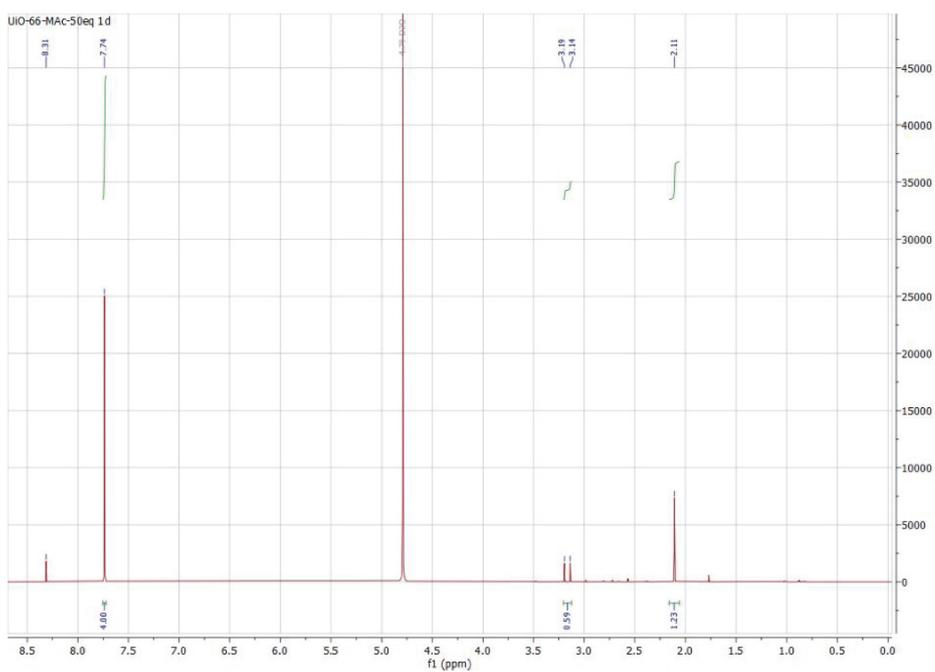


Figure S12 ¹H-NMR of UiO-66-Mac-50eq in NaOD/D₂O (c = 1 mol/L) after 24 h.

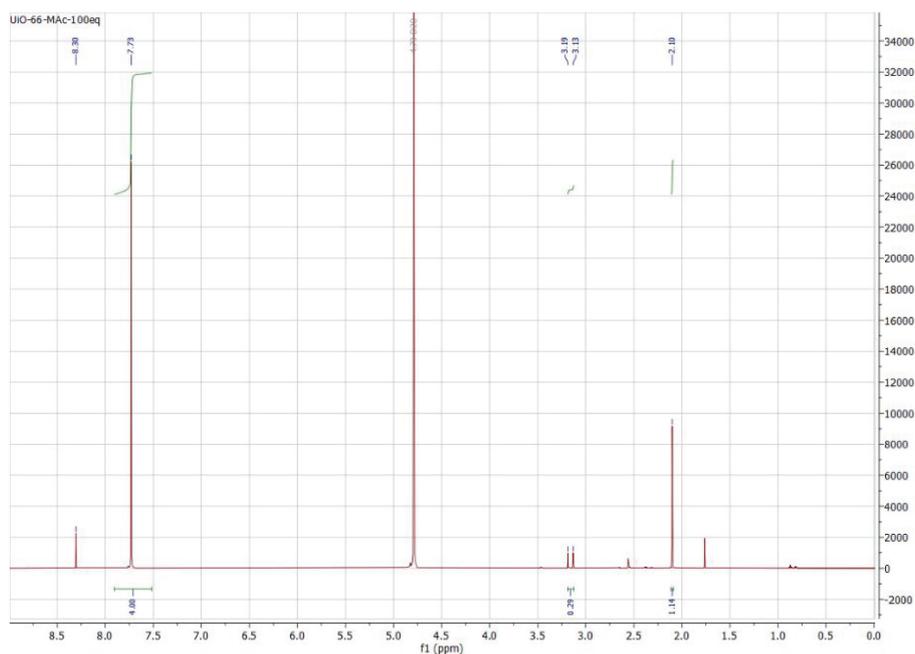


Figure S13 $^1\text{H-NMR}$ of UiO-66-MAC-100eq in NaOD/D₂O ($c = 1 \text{ mol/L}$) after 24 h.

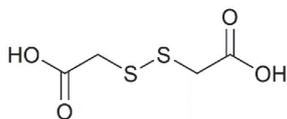
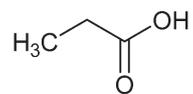


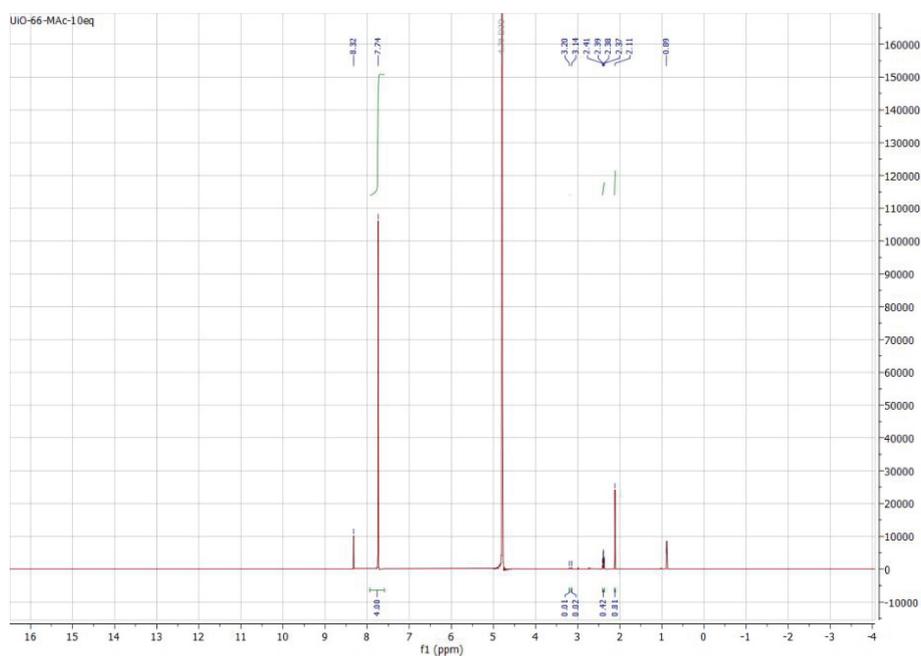
Figure S14 Dithioglycolic acid

The occurring chemical reaction during the digestion of UiO-66-MAC-10eq and -30eq was investigated under extension of the digestion time to 4 d (Fig. S16- S19). Subsequent measured NMR spectra of all materials aforementioned quartet and triplet signals for the CH₂ group of MAC⁻ and disulfide dithioglycolate and of the four protons of the terephthalate linker. These findings indicate the formation of a mixture containing MAC⁻, the dithioglycolate and a new reaction product.

The spectra were reproducible, showing, that the reaction stopped after 4 d. Again, we assign the singlet at 2.1 ppm to the -CH₂ of the MAC⁻ modulator. Notably, we observed only very small signals from the dithioglycolate at 3.01-3.20 ppm. The quartet (2.4 ppm) and triplet (0.9 ppm) signals showed a coupling constant of 7.25 Hz (using a 600 MHz NMR spectrometer) and the integral ratio for quartet to triplet is 2:3. Coupling constants, NMR splitting patterns of quartet and triplet and the integral ratio of 2:3 indicating an H₃C-CH₂-R matching with the NMR spectrum of propionic acid (Fig. S15, $^1\text{H NMR}$ spectrum see Fig. S21)

**Figure S15** Propionic acid

We attribute these findings to a C-C cross coupling reaction with the dithioglycolic acid and residual or coordinated methanol in the pores of the MOFs. This reaction may be catalyzed by free Zr- ions in the decomposition solution. Transition metal catalyzed reactions of thiols and sulfides are well investigated in literature.^{1,2} In 1999 Srogl *et al.* presented a transition metal catalyzed cross coupling of mercaptoacetic acid derivatives, in which methyl or ethyl groups were introduced by C-C coupling.¹ Zirconium is also known for catalyzing cross coupling reactions

**Figure S16** ¹H-NMR of UiO-66-MAc-10eq in NaOD/D₂O (c = 1 mol/L) after 4 d.

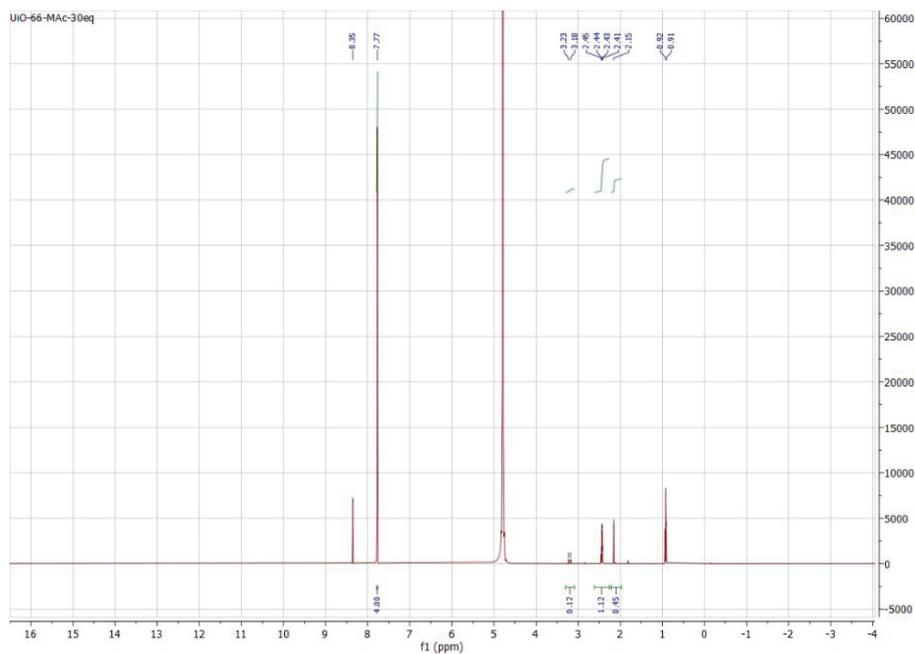


Figure S17 $^1\text{H-NMR}$ of UiO-66-MAC-30eq in NaOD/D₂O ($c = 1 \text{ mol/L}$) after 4 d.

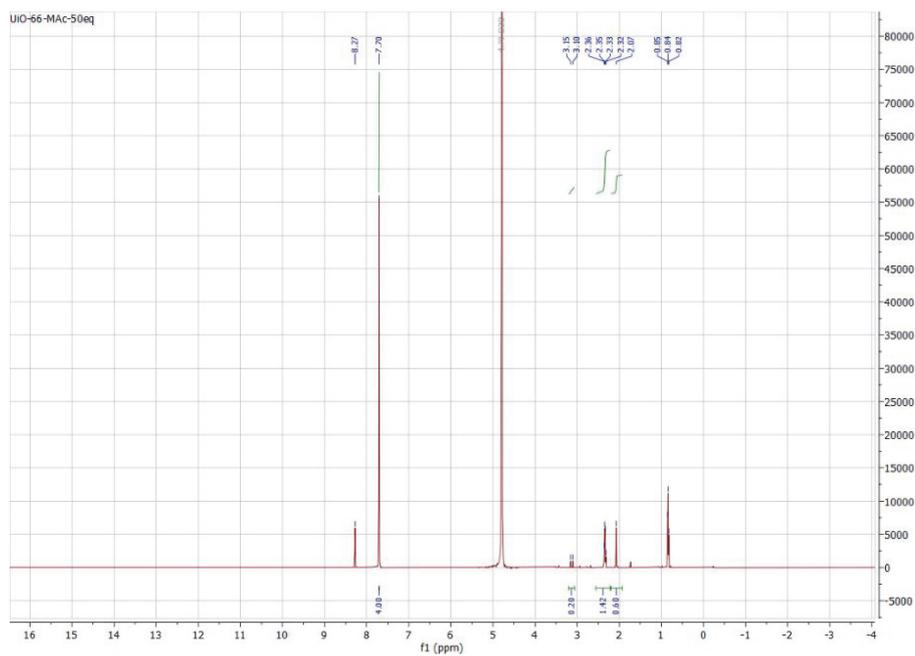


Figure S18 $^1\text{H-NMR}$ of UiO-66-MAC-50eq in NaOD/D₂O ($c = 1 \text{ mol/L}$) after 4 d.

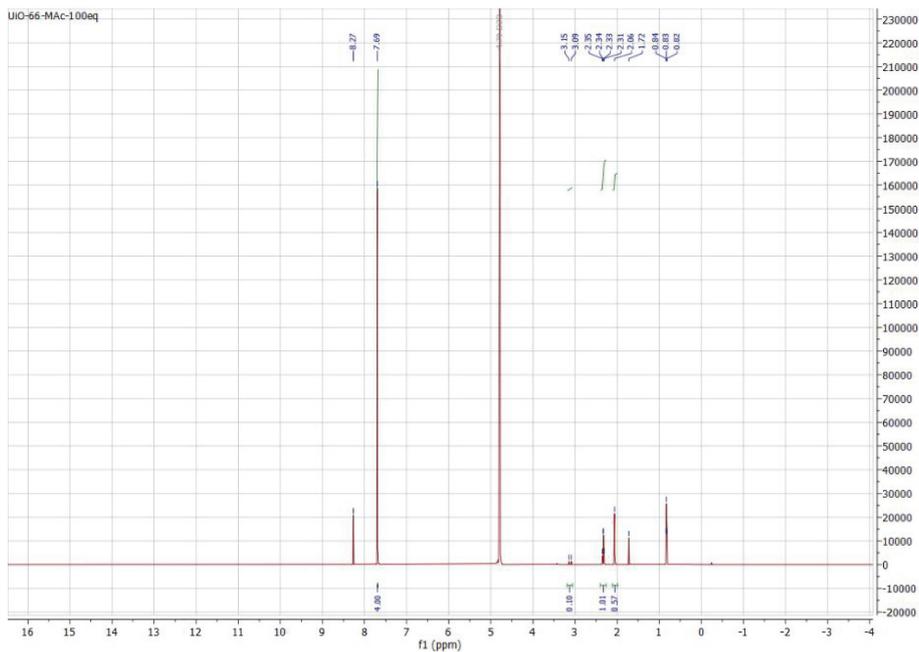


Figure S19 ¹H-NMR of UiO-66-MAC-100eq in NaOD/D₂O (c = 1 mol/L) after 4 d.

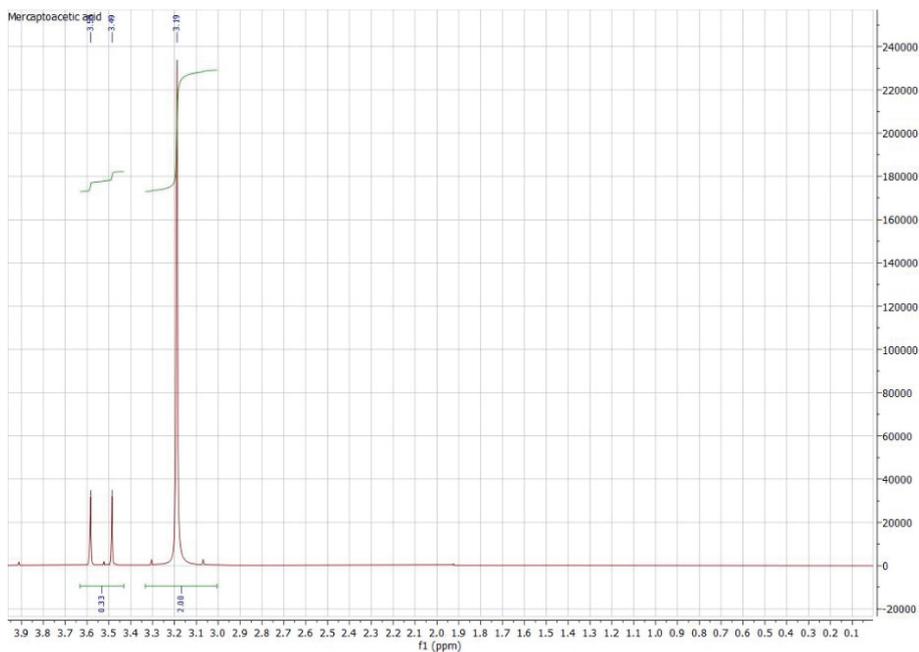


Figure S20 ¹H-NMR of mercaptoacetic acid (HMAc) in NaOD/D₂O (c = 1 mol/L)

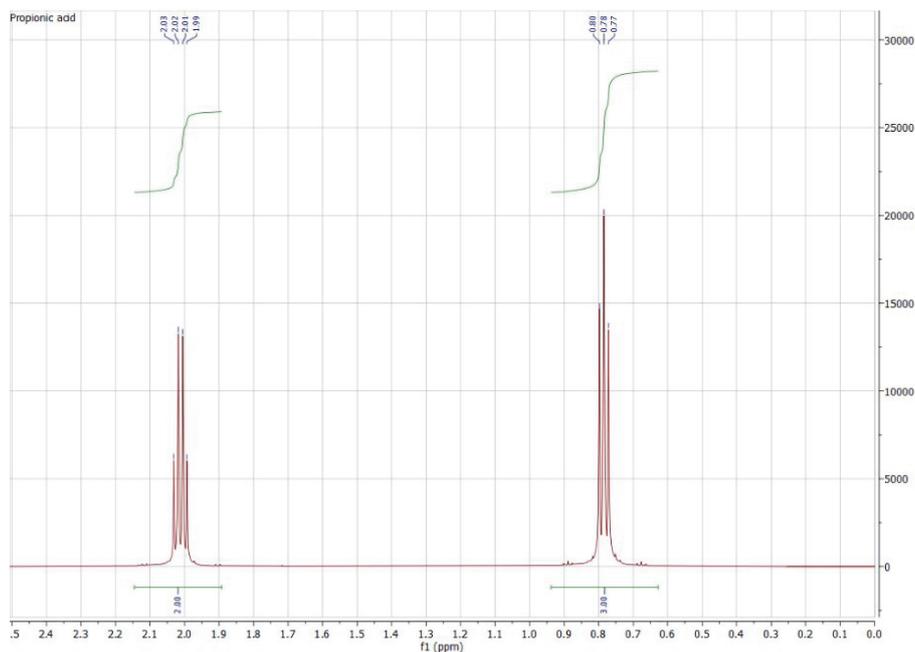


Figure S21 $^1\text{H-NMR}$ of propionic acid in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$.

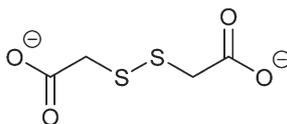


Figure S22 Dithioglycolate.

Following these results, we calculated the linker:modulator molar ratio with the hereafter presented calculations. In the calculations we used the term PA^- (propionate, 2 protons) for the reaction products formed in the cross-coupling reaction and the term disulfide for residual dithioglycolate (4 protons). Since this is also formed from the modulator it must be included in the calculations for the molar ratio. We like to note, that at higher amounts of incorporated modulator the integral of the reaction product from the disulfide gets higher. Literature states, that the oxidation of thiols to disulfide species with oxygen is catalyzed under basic conditions, which is why the MAC^- modulator first reacts to the disulfide species, which can then undergo the C-C cross-coupling reaction.³

These results were cross-checked with the linker:modulator ratios determined by TGA (see Table 1). The results from NMR and TGA are in the same order of magnitude.

For the analysis of the modulator incorporation it is important to know the molar ratio (m_R) of the modulator MAc^- to BDC^{2-} :

$$\frac{\text{Modulator } \text{MAc}^-}{\text{BDC } \text{Linker}^{2-}} m_R \quad (1)$$

The integrals from the measured NMR spectrum give the relative number of equivalent active nuclei and the relative number of correlated species is then obtained normalizing the integrals (Eq. 2)

$$m_R = \left(\frac{1\text{H Integral Modulator}}{N_{\text{HModulator}}} \right) * \left(\frac{N_{\text{HLinker}}}{1\text{H Integral Linker}} \right) \quad (2)$$

With $N_{\text{HModulator}}$ and N_{HLinker} as the number of equivalent ^1H nuclei of MAc^- (2 for CH_2) and BDC^{2-} (4 in C_6H_4) species, respectively. $1\text{H Integral Modulator}$ and $1\text{H Integral Linker}^-$ represent the numerical value of the ^1H NMR integrals. To simplify the calculation the $1\text{H Integral Linker}$ was set to 4 in accordance to the literature,⁴ thus

$$\left(\frac{N_{\text{HLinker}}}{1\text{H Integral Linker}} \right) = \frac{4}{4} = 1.$$

Eq. 2 then simplifies to:

$$m_R = \left(\frac{1\text{H Integral } \text{MAc}^-}{2} \right) * \left(\frac{4}{4} \right) \quad (3)$$

We assign the singlet at 2.07-2.1 ppm to the $-\text{CH}_2$ group of mercaptoacetic acid and the quartet at 2.3 ppm to two molecules of propionic acid derived from the cross-coupling reaction of dithioglycolate with methanol. This integral must be added to the modulator contribution. The additional two small singlets at 3.1-3.2 ppm originate from unreacted dithioglycolate (Fig. S22) and are also visible in the ^1H -NMR spectrum of pure mercaptoacetic acid in $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ (Fig. S21). The two singlets also refer to four protons.

For the two protons of propionic acid, denoted as PA^- N_{H} is 2. For the two signals from dithioglycolate N_{H} is also 4. The formula for the adjusted molar ratio of BDC^{2-} : MAc^- is then given by:

$$\frac{\text{Modulator}}{\text{Linker}} m_R = \left[\left(\frac{1\text{H Integral } \text{MAc}^-}{2} \right) + \left(\frac{1\text{H Integral Disulfide}}{4} \right) + \left(\frac{1\text{H Integral } \text{PA}^-}{2} \right) \right] * \left(\frac{4}{4} \right) \quad (4)$$

Table S3 Determination of incorporated modulator amount in UiO-66-MAc-x from ^1H -NMR.

UiO-66-MAc-	^1H Integral MAc^-	^1H Integral Disulfide	^1H Integral PA^-	BDC^{2-} : MAc^- ^1H -NMR
10eq	0.12	0.34	0.30	1: 0.30
30eq	0.31	0.08	0.88	1: 0.62
50eq	1.25	0.59	-	1: 0.77
100eq	1.14	0.29	-	1: 0.64

The NMR results show slight deviations from the TGA weight loss analysis (Table 1). These differences can be ascribed to slight inaccuracies in determining the weight loss steps in the TGA analysis or by an incomplete digestion of the MOF samples in the NMR experiments.

3.3 Elemental analysis (CHNS)

Table S4 Elemental analysis (CHNS) of UiO-66-MAC-10eq, -30eq, -50eq and -100eq.

UiO-66-MAC	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%] ^a	S [wt%]
10eq	29.33	2.34	–	3.70
30eq	28.90	2.60	1.32	4.84
50eq	26.70	2.80	-	6.77
100eq	26.04	2.50	-	4.60

^a The nitrogen in UiO-66-MAC-30eq is due to the presence of residual solvent (*N,N*-dimethylformamide, DMF).

Table S5 Sum formulae of UiO-66-MAC with comparison of calculated and found ratios BDC²⁻: MAC⁻, Zr: S and S content based on NMR - and TGA-derived sum formula.

UiO-66-MAC	Exp. ratio BDC ²⁻ : MAC ⁻ average ^a	Sum formula from BDC ²⁻ : MAC ⁻ average ^a based on NMR, TGA weight loss and defect calc. ^{a,b}	Calc. ratio Zr: S (based on sum formula)	Exp. ratio Zr: S ^c from SEM-EDX	Theor. sulfur content [wt%] (based on sum formula)	Exp. S from CHNS ^d [wt%]
10eq	1: 0.31	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) _{4.58} (MAC) _{1.42}	1 :0.24	1: 0.28	2.92	3.70
30eq	1: 0.56	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) _{3.85} (MAC) _{2.15}	1: 0.36	1: 0.49	4.57	4.84
50eq	1: 0.80	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) _{3.33} (MAC) _{2.67}	1: 0.45	1: 0.41	5.83	6.77
100eq	1: 0.57	[(Zr ₆ O ₄ (OH) ₄) ₂ (OH) ₆](BDC) _{5.73} (MAC) _{3.27}	1: 0.27	1: 0.27	4.03	4.60

^a See Table 1. ^b Sum formula calculated from the average linker to modulator ratios under the assumption that one BDC²⁻ linker in ideal **fcu**-UiO-66 with [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆] and in ideal **hcp**-UiO-66 with [(Zr₆O₄(OH)₄)₂(OH)₆(BDC)₉] is replaced by two MAC⁻ molecules. ^c Table S2, ESI. ^d Table S4, ESI⁺.

S4 Thermogravimetric studies

4.1 Interpretation of the weight loss in the TGA curves

Up to approximately 150 °C residual solvent is removed from the pores. In the next step from 150 up to 390 °C the removal of the monocarboxylate modulator and the dehydroxylation of the SBU occurs. Literature states that these two processes happen at similar temperature zones and are usually difficult to be separated.⁴ During the dihydroxylation UiO-66 loses two equivalents of water from the zirconium-bridging hydroxyl groups and changes the SBU from $\{Zr_6(OH)_4O_4\}$ to the dehydroxylated form $\{Zr_6O_6\}$.

At ~400 °C the BDC linker decomposes up to approximately 550 °C. The remaining residue is ZrO_2 . For the hcp structured UiO-66 Ermer *et al.* stated that at 560 °C the compound formed a mixed phase of C/ZrO_2 which is expected to decompose at higher temperatures.⁵Error! Bookmark not defined. In our case the decomposition was still not finished at 1000 °C this decomposition was still not finished (no final plateau). TGA curves for the modulated MOFs are presented in Fig. S23

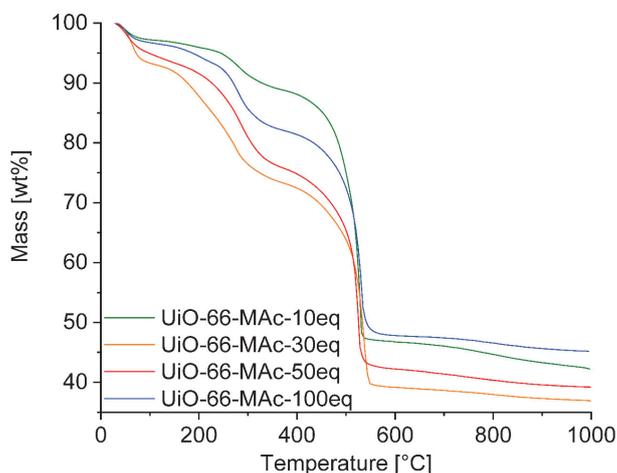


Figure S23 TGA curves of MAC^- modulated UiO-66 type MOFs.

To determine the ratios of BDC^{2-} to MAC^- directly from the TGA curves we analyzed weight loss steps of the curves. The weight loss attributed to the decomposition of the organic linker was set to a value of 1 and the ratio $BDC^{2-}:MAC^-$ calculated. Weight loss steps are shown in Fig. S24- S27.

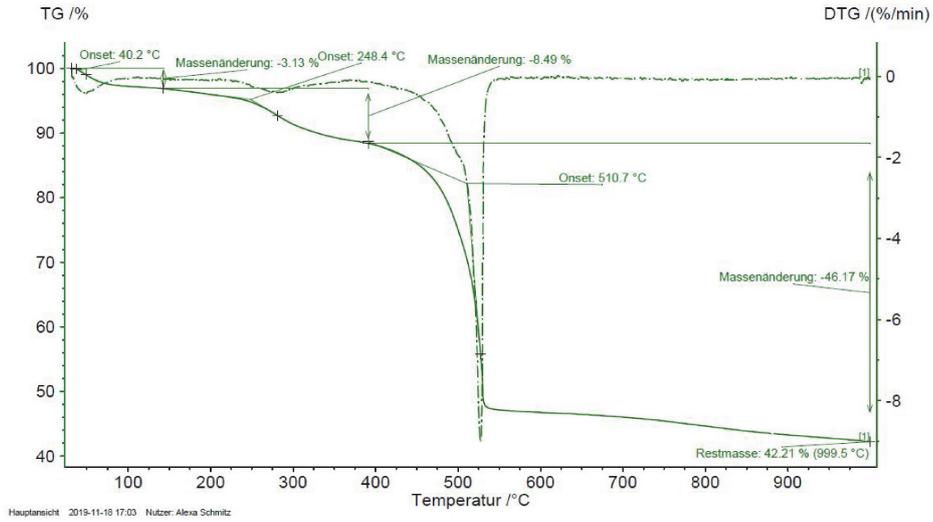


Figure S24 TGA curve with weight loss steps for UiO-66-MAc-10eq.

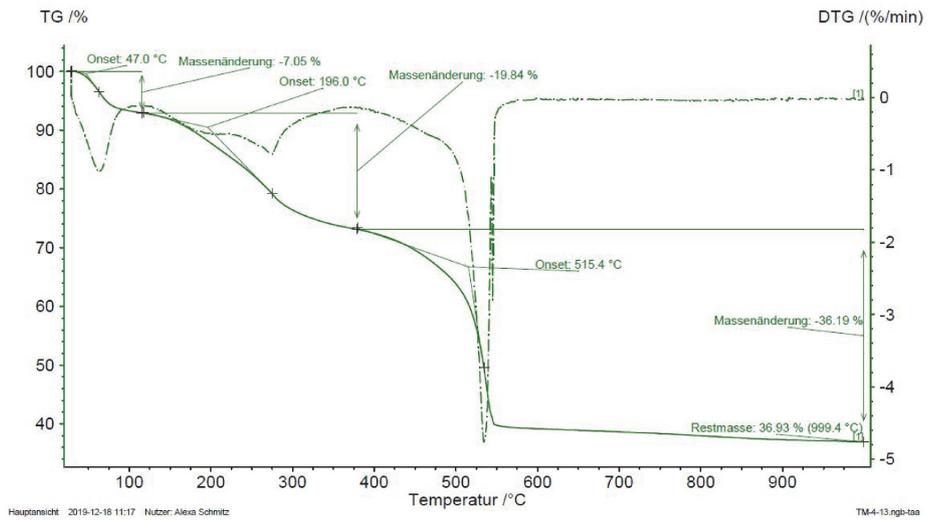


Figure S25 TGA curve with weight loss steps for UiO-66-MAc-30eq.

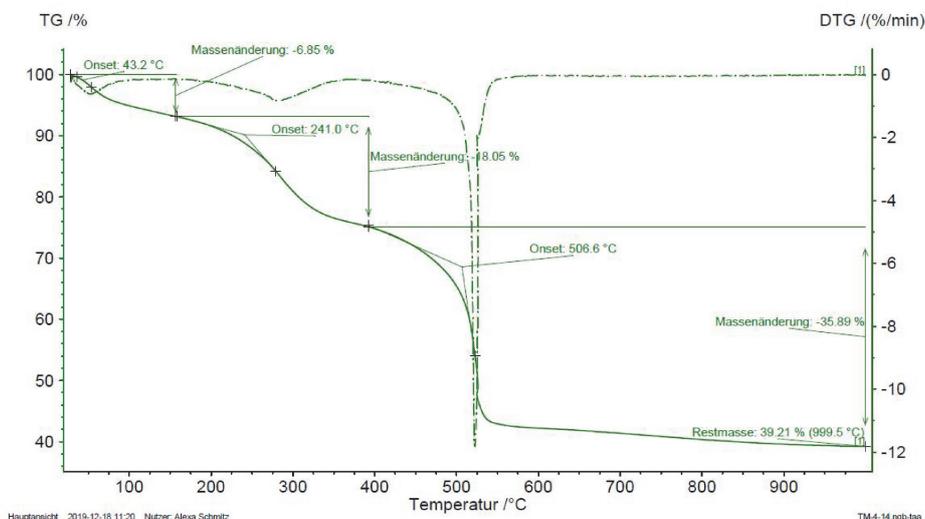


Figure S26 TGA curve with weight loss steps for UiO-66-MAC-50eq.

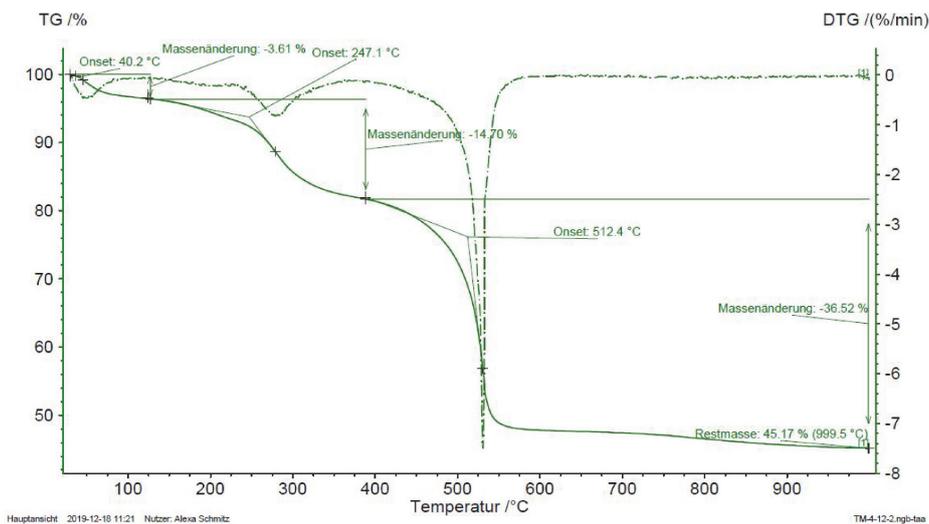


Figure S27 TGA curve with weight loss steps for UiO-66-MAC-100eq.

The weight loss in % and the calculated $\text{BDC}^{2-}:\text{MAC}^-$ ratio from the TGA curves is presented in Table S6.

Table S6 Weight loss of BDC^{2-} and MAC^- and calculated linker: modulator ratio for UiO-66-MAC-Xeq.

UiO-66-MAC	Weight loss BDC^{2-} [%]	Weight loss MAC^- [%]	Ratio $\text{BDC}^{2-}:\text{MAC}^-$
10eq	46.17	11.62	1: 0.29
30eq	36.19	19.84	1: 0.55
50eq	35.89	24.90	1: 0.85
100eq	36.52	18.31	1: 0.50

4.2 Quantification of linker defects from TGA curves and calculated sum formulae

Linker defects are quantified with the method introduced by Shearer *et al.*⁴ In order to use this method some assumptions must be made. The remaining residue after the TGA analysis must be zirconium(IV) oxide (ZrO₂). Therefore, all the solvent, the modulator and the organic linker was completely decomposed during the TGA. The reaction scheme for decomposition of ideal (dehydroxylated) UiO-66 is:



One SBU of UiO-66 will yield six equivalents ZrO₂. The molar mass of Zr₆O₆(BDC)₆ is 1628.03 g/mol.

Six mol of ZrO₂ (molar weight: 123.22 g/mol) have a combined molar mass of 739.34 g/mol. Under the assumption that all residual mass on the TGA experiments consists of ZrO₂ the residual mass is normalized to 100% in this method. Afterwards it is possible to calculate a theoretical plateau (**W_{Theo.Plat}**) in the TGA for empty, solvent-free dehydroxylated UiO-66. Therefore, the molar mass of one SBU (= **M_{Comp}**) is divided by the molar mass of six mol ZrO₂ (= **M_{6*ZrO2}**) and multiplied with the to 100% normalized residual weight (= **W_{End}**).

$$W_{Theo.Plat.} = \frac{M_{Comp}}{M_{6 \times Zr=2}} \times W_{end} \quad (5)$$

With the aforementioned molar weights $W_{Theo.Plat.}$ is: $\left(1628.03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 739.34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times 100 \% = 220.20 \%$

The weight contribution per BDC²⁻ unit to the total weight (**Wt.PL_{Theo.}**) is calculated next. **NL_{ideal}** is the number of linker molecules in an ideal UiO-66 (**NL_{ideal} = 6**).

$$Wt.PL_{Theo} = \frac{(W_{Theo.Plat.} - W_{end})}{NL_{ideal}} \quad (6)$$

$$Wt.PL_{Theo.} = \frac{220.20 \% - 100 \%}{6} = 20.03 \%$$

The number of linker molecules in a Zr₆-SBU with defects can be calculated as:

$$NL_{Exp} = (6 - x) = \frac{W_{Exp.Plat.} - W_{end}}{Wt.PL_{Theo}} \quad (7)$$

W_{Exp.Plat} can be deduced from the experimental TGA curve.

Afterwards the number of defects per Zr₆-SBU is calculated:

$$x = 6 - NL_{exp} = \left(\frac{W_{Exp.Plat.} - W_{end}}{Wt.PL_{Theo.}}\right) \quad (8)$$

Now the chemical formula and the molar mass can be calculated:

$$M_W = \text{Zr}_6\text{O}_6 + x(\text{BDC})_{6-x}$$

The residual mass of ZrO_2 , was normalized to 100% to calculate linker defects, the chemical formula and the molecular weight of the defect UiO-66-MAC.

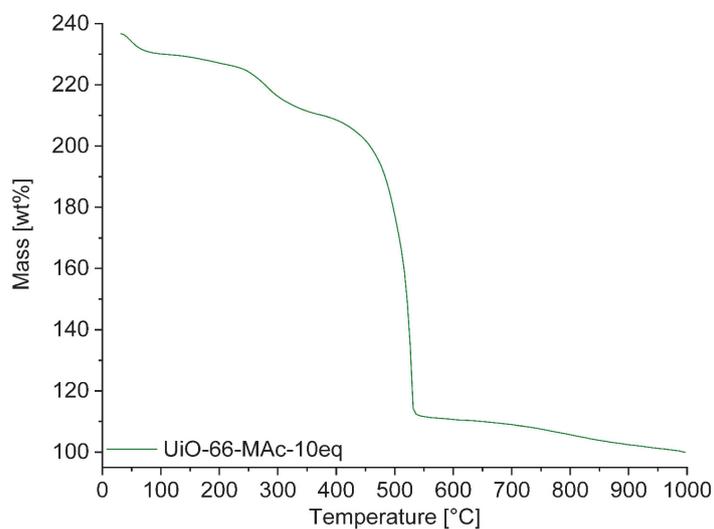


Figure S28 TGA curve of UiO-66-MAC-10eq (normalized to 100 % residual mass).

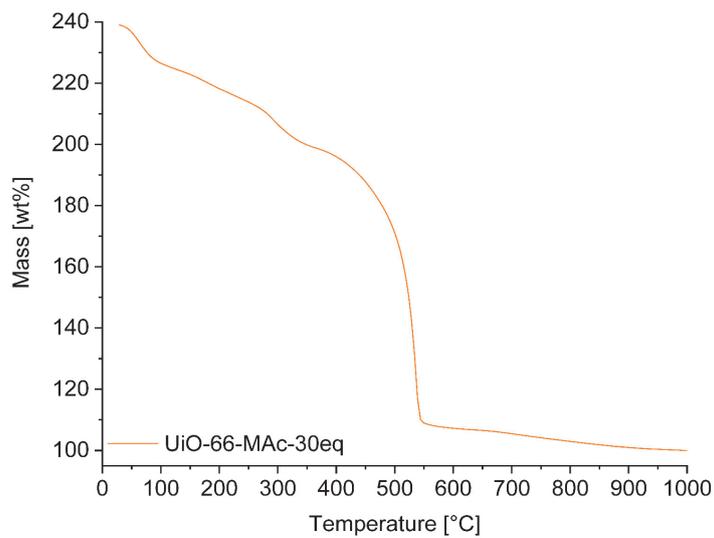


Figure S29 TGA curve of UiO-66-MAC-30eq (normalized to 100 % residual mass).

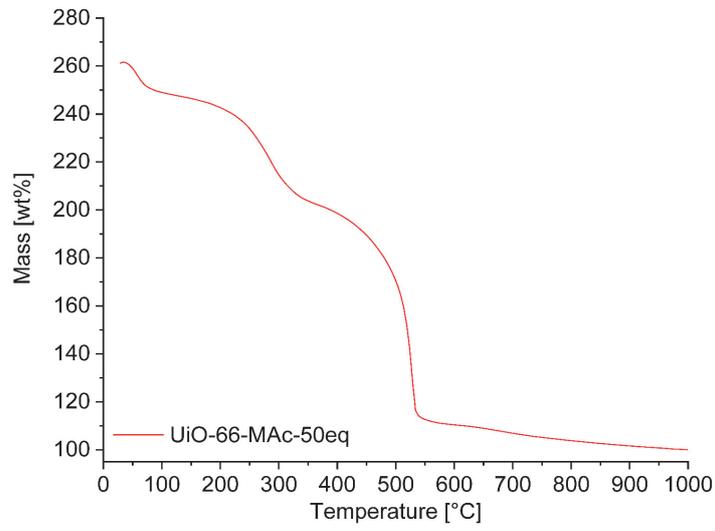


Figure S30 TGA curve of UiO-66-MAc-50eq (normalized to 100 % residual mass).

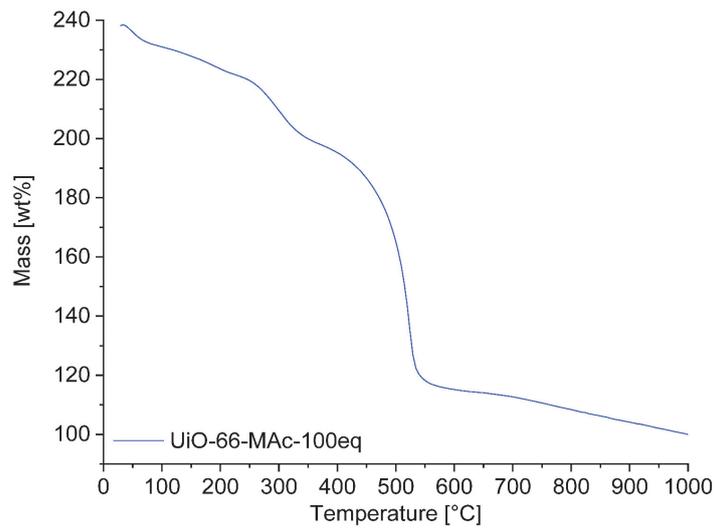


Figure S31 TGA curve of UiO-66-MAc-100eq (normalized to 100 % residual mass).

Table S7 Linker defects and calculated sum formula and molar weights for UiO-66-MAC-10eq, UiO-66-MAC-30eq and UiO-66-MAC-50eq. Plateau [wt%] is used for $W_{Exp.Plat}$.

UiO-66-MAC	Plateau [°C]	Plateau [wt%]	x	BDC	Chem. formula from linker defects	Mw [g/mol]
10eq	420	203	0.9	5.1	$Zr_6O_{6.9}(BDC)_{5.1}$	1494.73
30eq	399	196	1.2	4.8	$Zr_6O_{7.2}(BDC)_{4.8}$	1450.29
50eq	460	187	1.7	4.3	$Zr_6O_{7.7}(BDC)_{4.3}$	1658.79

Under the assumption that each missing BDC^{2-} linker is replaced by two MAC^- ligands we can give the general chemical formula for UiO-66-MAC as $[Zr_6O_6(BDC)_{6-x}(MAC)_{2x}]$.

The average linker: modulator ratio (Table 1) from the molar BDC^{2-} : MAC^- ratio from NMR and direct TGA analysis, together with the defect chemical formula from TGA analysis was the basis for a sum formula under the assumption that one BDC^{2-} linker in ideal **fcu**-UiO-66 with $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$ and in ideal **hcp**-UiO-66 with $[(Zr_6O_4(OH)_4)_2(OH)_6(BDC)_9]$ is replaced by two MAC^- molecules (Table S7).

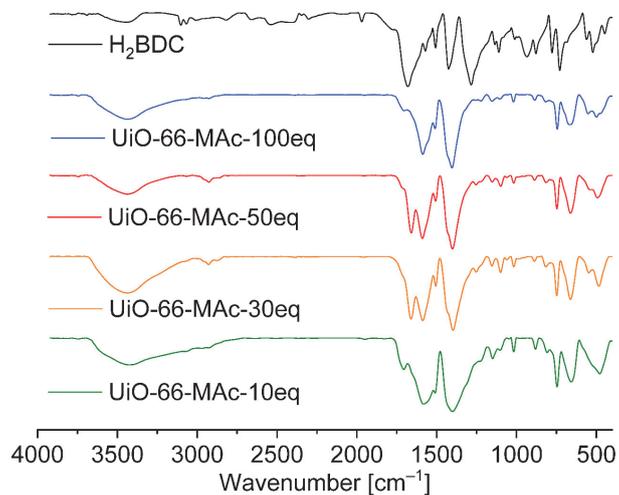
S5 FT-IR and FT-Raman spectroscopy

Figure S32 Comparison of the FT-IR spectra of the organic linker H₂BDC and UiO-66-MAC-10eq, -30eq, -50eq and -100eq.

The FT-IR spectra of the UiO-66-MAC MOFs present strong absorption bands at 1590 and 1400 cm⁻¹, which can be ascribed to the asymmetric and symmetric stretching vibrations from -CO₂ of the carboxylic linker (Figure S32, ESI[†]). The disappearance of the -OH vibration of the free carboxylic acid at 1280 cm⁻¹ marks the successful deprotonation and indicates the incorporation of the organic linker H₂BDC as BDC²⁻. All FT-IR spectra show no visible vibrations assignable to the MAC⁻ modulator. This is due to the small amounts of incorporated modulator and the weak vibration intensities for the thiol group in IR-spectroscopy.

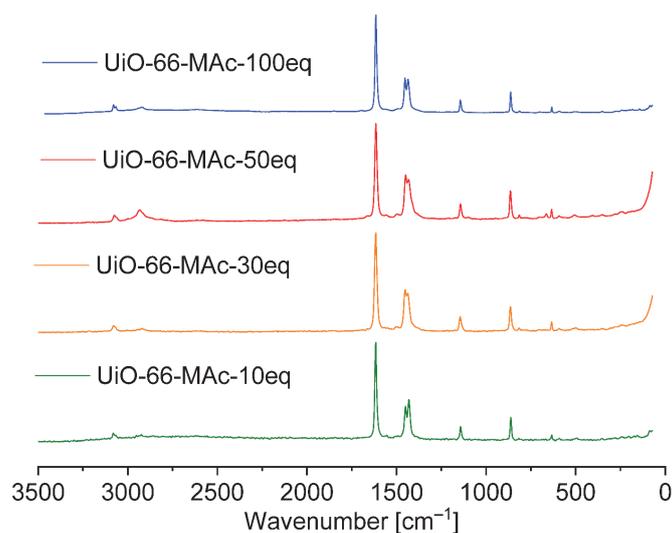


Figure S33 Comparison of the FT-Raman spectra of the organic linker H₂BDC and UiO-66-MAC-10eq, -30eq, -50eq and -100eq.

The Raman spectra (Figure S33, ESI⁺) show the disappearance of the carboxylic acid vibration at 1290 cm⁻¹ and a strong double signal at 1450 and 1432 cm⁻¹ of the BDC²⁻ carboxylate group. The vibration at 1615 cm⁻¹ is caused by C=C stretching vibrations in the aromatic BDC²⁻ linker. For the 50eq and 100eq modulated UiOs, the signals at 2580 cm⁻¹ can be assigned to -SH vibrations (see Fig. S34 and S35, ESI⁺) and were reproducibly visible after enhancing the laser power up to 700 mW and using prolonged measurement times. The relatively small amount of -SH groups on the surface of the MOF only results in very small Raman signals, since some thiol bonds were oxidized to dithiol groups and the major amount of -SH groups is expected to be inside the material, leaving only a small number of measurable thiol groups that were excitable by the laser.

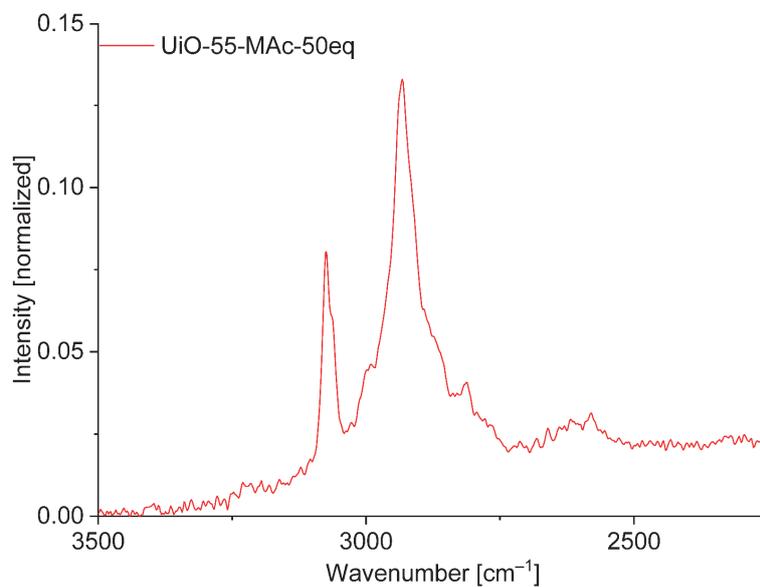


Figure S34 Section of the FT-Raman spectra UiO-66-MAC-50eq ($2200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

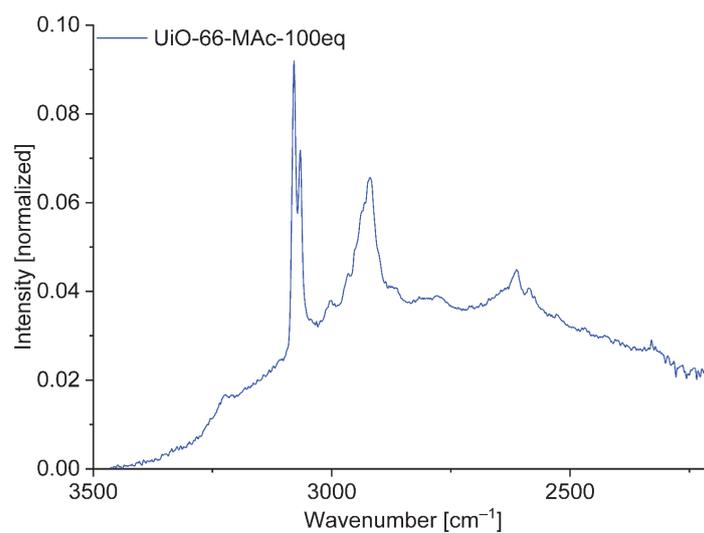


Figure S35 Section of the FT-Raman spectra UiO-66-MAC-100eq ($2200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

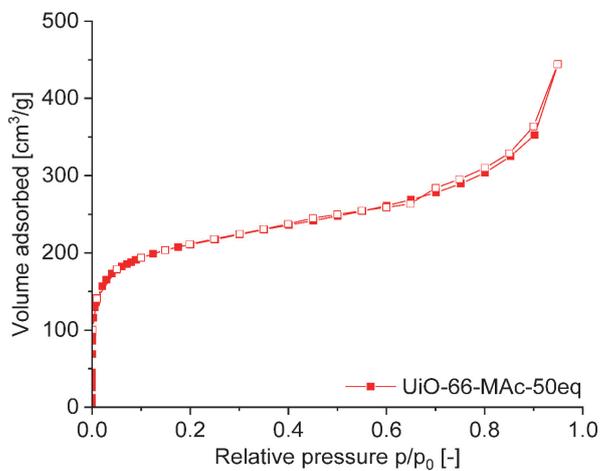
S6 Ar sorption isotherms and pore size distributions of UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq

Figure S36 Ar sorption isotherm of UiO-66-MAC-50eq at 87 K. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

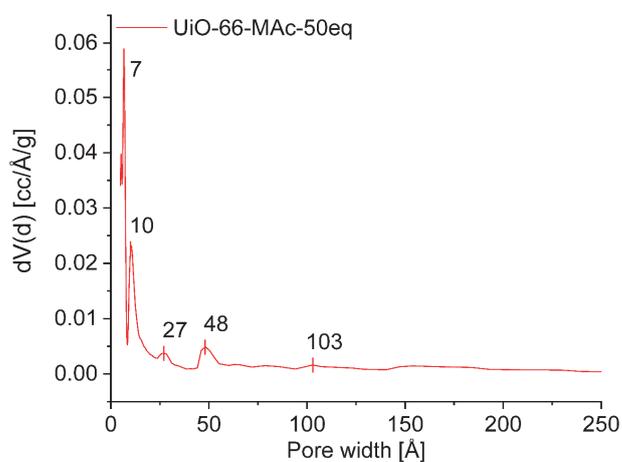


Figure S37 Pore size distribution of UiO-66-MAC-50eq calculated with QSDFT from Argon physisorption at 87 K (using the "Ar at 87 K Carbon QSDFT, slit pore, QSDFT equilibrium" model).

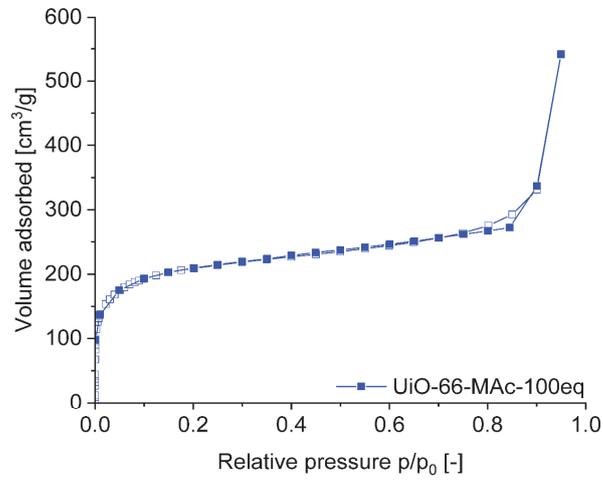


Figure S38 Ar sorption isotherm of UiO-66-MAc-100eq at 87 K. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

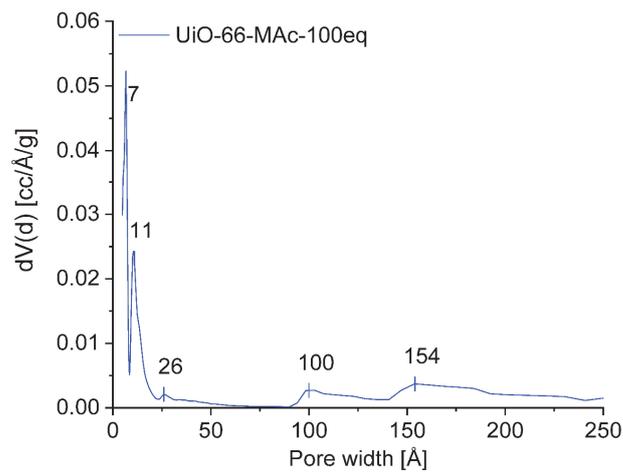


Figure S39 Pore size distribution of UiO-66-MAc-100eq calculated with QSDFT from Argon physisorption at 87 K (using the “Ar at 87 K Carbon QSDFT, slit pore, QSDFT equilibrium” model).

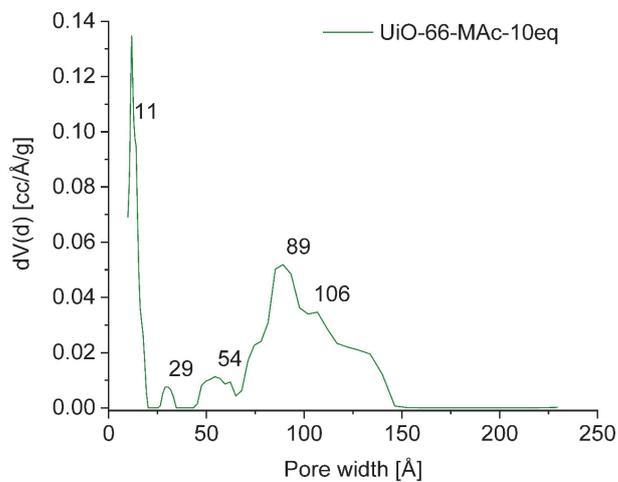


Figure S40 Pore size distribution of UiO-66-MAC-10eq calculated with DFT calculation from nitrogen physisorption at 77 K.

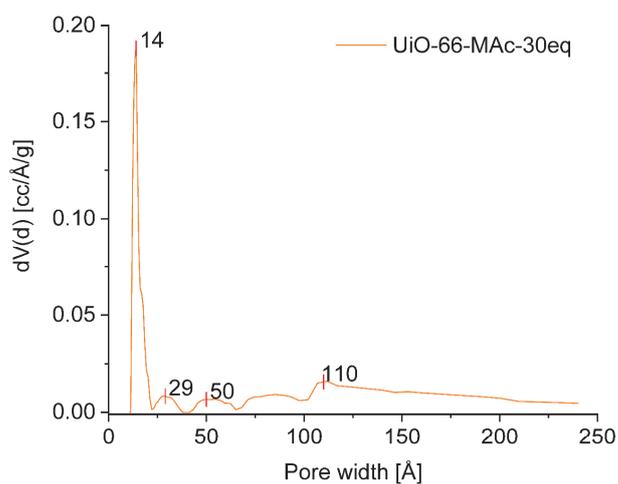


Figure S41 Pore size distribution of UiO-66-MAC-30eq calculated with DFT calculation from nitrogen physisorption at 77 K.

Pore size distributions for UiO-66-MAC-10eq and -30eq were determined by nitrogen physisorption. Because of a higher inaccuracy of nitrogen against argon in determining pore sizes and limitations in the sensor of the used device, it was not possible to measure pore sizes under 10 Å with nitrogen at 77 K. However, the measured pore sizes for UiO-66-MAC-10eq and UiO-66-MAC-30eq are in the same order of magnitude as the pore sizes determined by argon physisorption.

S7 Structural information of hcp UiO-66-MAc-100eq and fcu UiO-66.

The structure of the **hcp** phase of UiO-66 can be described in two ways. In **hcp** UiO-66 two of the typical Zr-clusters $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ in UiO-66 are joint through the bridging action of six $\mu\text{-OH}$ groups. The SBU can then be described with the chemical formula $[\text{Zr}_{12}\text{O}_8(\text{OH})_{14}]$ which is connected by 18 terephthalate linkers to neighboring SBUs (Fig. S42).⁵

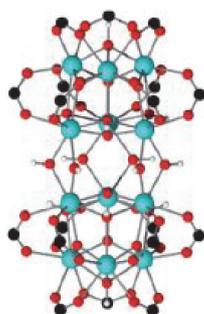


Figure S42 Zr_{12} cluster of **hcp** UiO-66. (Figure adapted from reference 5.)

The connected clusters form wave-like chains along the a- and b-axis with channels along the c-axis (Figure S43).⁵

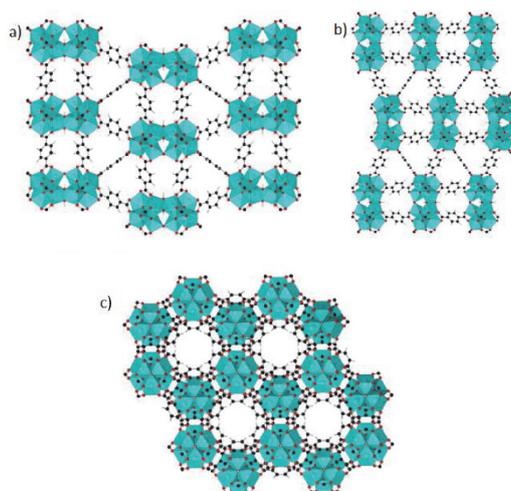


Figure S43 Structure of **hcp** UiO-66 along a-axis (a), b-axis (b) and channels along the c-axis (c). Zr clusters are shown as cyan colored polyhedral, connected by linker molecules. (Figure adapted from reference 5.)

In most synthesis routes UiO-66 is formed with a face-centered cubic (**fcc**) structure and the sum formula $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{BDC}_6$. The secondary building unit $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}\}$ is an octahedral cluster of six vertex-sharing ZrO_8 square-antiprism. In the inner core of the SBU $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ the triangular faces of the Zr_6 -octahedron are alternatively capped by $\mu_3\text{-OH}$ and $\mu_3\text{-O}$ groups. The resulting SBU is 12-coordinated by the organic linker

which is equal to the metal atoms in close-packed metal structures and forms one of the highest known coordination numbers for the SBU of a MOF.

This connection of neighboring SBUs results in tetrahedral and octahedral cages which combine to the face-centered cubic packing (Fig. S44) of UiO-66.^{6,7}

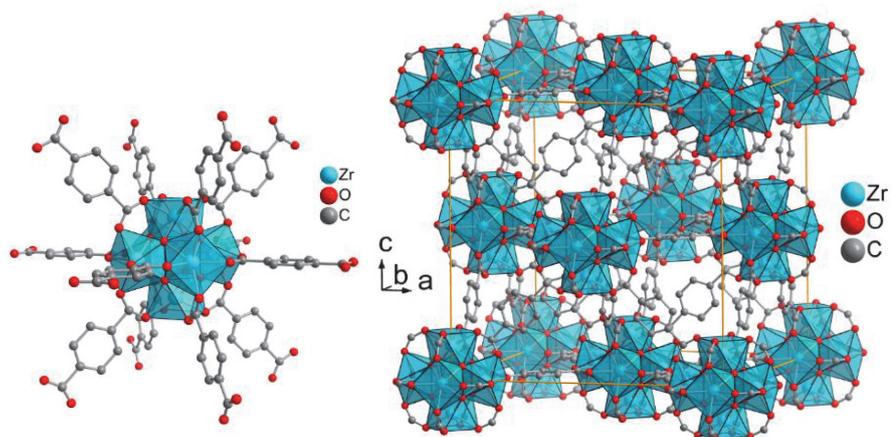


Figure S44 Structure of zirconium terephthalate UiO-66, $3D-[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$. On the left side the SBU with the 12 terephthalate linker molecules. On the right side the packaging along a-,b- and c-axis forming the **fcc** structure is shown. UiO-66 structure is drawn from the deposited cif files under CCDC 837796.⁸ (Figure adapted from reference 7.)

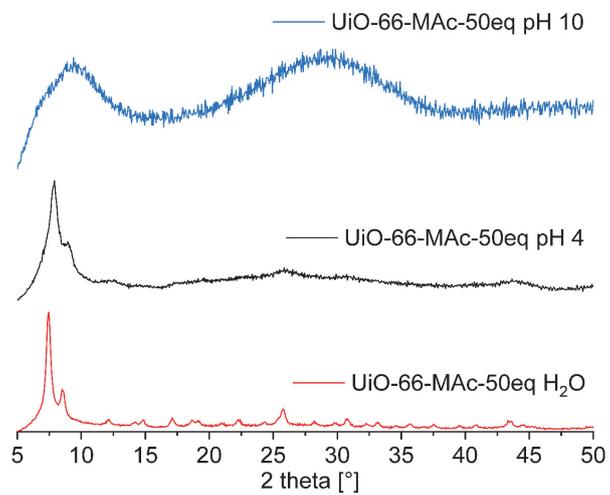
S8 Stability tests of UiO-66-MAc-50eq and UiO-66-MAc-100eq

Figure S45 PXRD patterns of UiO-66-MAc-50eq after 24 h in water (pH 7) or buffer with pH 4 and pH 10.

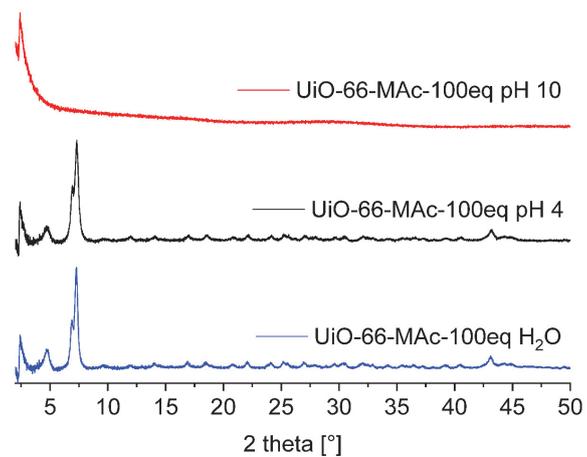


Figure S46 PXRD patterns of UiO-66-MAc-100eq after 24 h in water (pH 7) or buffer with pH 4 and pH 10.

S9 Adsorption models

9.1 Langmuir model⁹

Langmuir adsorption equation is shown in formula (9):

$$q_e = \frac{k_L q_{max} c_e}{1 + k_L c_e} \quad (9)$$

Where c_e [mg L⁻¹] is the equilibrium concentration of silver(I) ions in the solution, q_e [mg g⁻¹] is the adsorbed amount of silver(I) at equilibrium and k_L is the Langmuir constant [L mg⁻¹] and is therefore related to affinity of the binding sites and the adsorption energy. Finally, q_{max} is the maximum capacity of adsorbed silver(I) [mg g⁻¹].

To check the usage of the model the linearized version was used. If the experimental fit shows a high correlation factor between c_e/q_e and c_e it can be assumed that the Langmuir adsorption model displays the adsorption of silver(I) to our modified MOF. The linearized formula is given in formula (10)

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (10)$$

9.2 Freundlich model⁹

The equation for the Freundlich adsorption model is shown in Formula (11)

$$q_e = k_F c_e^{(n)} \quad (11)$$

The Freundlich constant k_F [mg¹⁻ⁿ Lⁿ g⁻¹] is related to the adsorption capacity of silver(I) and n is used as label for the adsorption intensity. In addition, the value of n reflects the isotherm type, whereas $n = 0$ indicates an unwanted irreversible adsorption, favorable values are $0 < n < 1$. For values greater than 1 there is also an unfavorable shape of the adsorption.

As for the Langmuir model, a linearized formula¹⁰ (12) is used here to fit the experimental data and to compare the linear regression of both models.

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(c_e) \quad (12)$$

For the linearization we fitted $\log(q_e)$ against $\log(c_e)$ and analyzed the linear regression.

S10 Kinetic models

10.1 Linear pseudo second order kinetic model¹¹

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (13)$$

With t is time [min], q_t [mg g⁻¹] is the amount adsorbed at time t and q_e [mg g⁻¹] is the adsorbed amount at equilibrium. k_2 [g mg⁻¹ min⁻¹] is the rate constant.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_{MOF}} \quad (14)$$

C_0 is the starting concentration of silver(I) and C_t the silver(I) concentration at time t .

10.2 Linear pseudo first order kinetic model¹²

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (15)$$

With t is time [min], q_t [mg g⁻¹] is the amount adsorbed at any time and q_e [mg g⁻¹] is the adsorbed amount at equilibrium. k_1 [g mg⁻¹ min⁻¹] is the rate constant.

S11 Freundlich adsorption model of UiO-66-MAc-50eq and UiO-66-MAc-100eq and kinetic studies for UiO-66-MAc-100eq

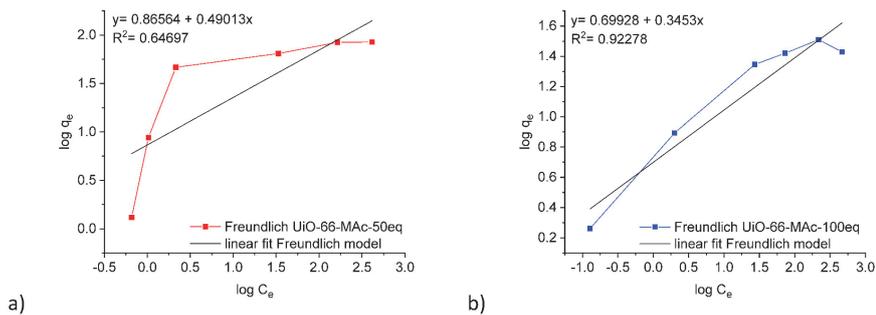


Fig. S47 Fitted equilibrium data by linearized Freundlich adsorption model for a) UiO-66-MAc-50eq and b) UiO-66-MAc-100eq.

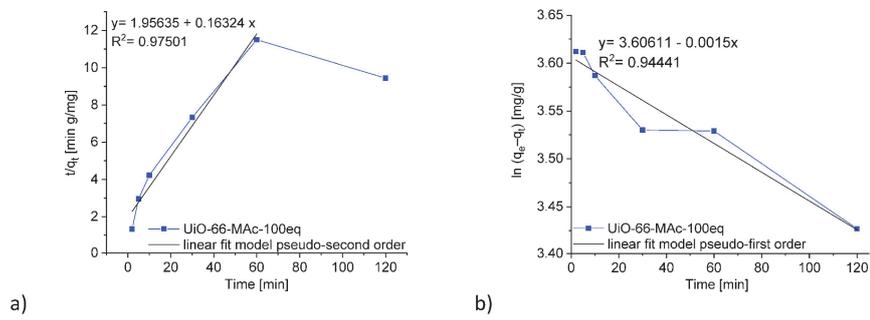


Fig. S48 a) Time dependent removal of Ag(I) by UiO-66-MAc-100eq b) linear fit kinetic pseudo second order
c) linear fit kinetic pseudo first order.

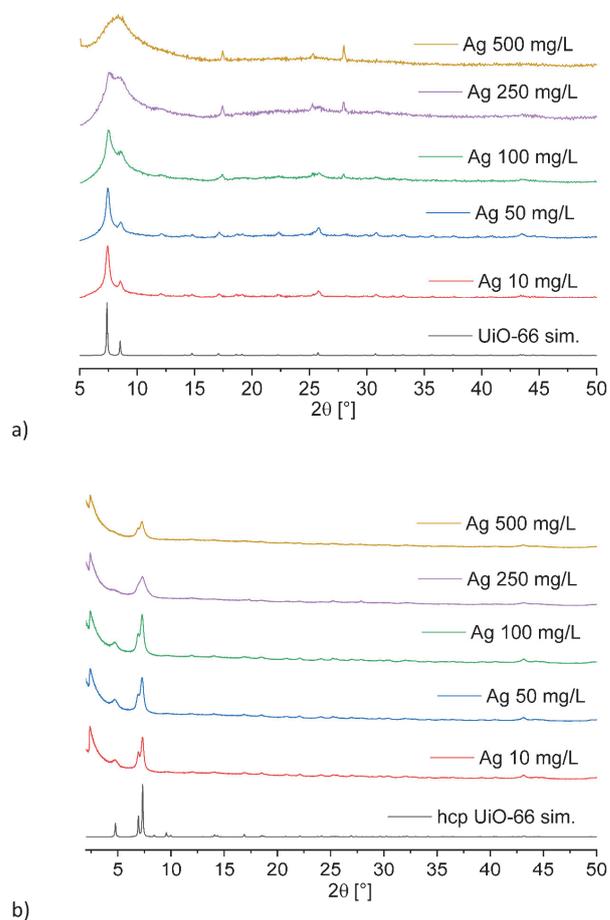
S12 Analytical data of UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq after Ag(I) uptake**12.1 PXRD pattern of UiO-66-MAC-50eq and -100eq after Ag uptake (12 h)**

Figure S49 PXRD pattern of UiO-66-MAC-50eq (a) and UiO-66-MAC-100eq (b) after Ag-uptake (12 h) with Ag start concentrations of 10, 50, 100, 250 and 500 mg/L and simulated diffractogram of **fcu** UiO-66 (from cif file CCDC837796) and **hcp** UiO-66 (from cif file CSD-Refcode: KINGUM).^{5,7}

12.2 SEM-EDX mappings for UiO-66-MAC-50eq and UiO-66-MAC-100eq after Ag(I) uptake (12 h; Ag(I) start concentration 500 mg/L)

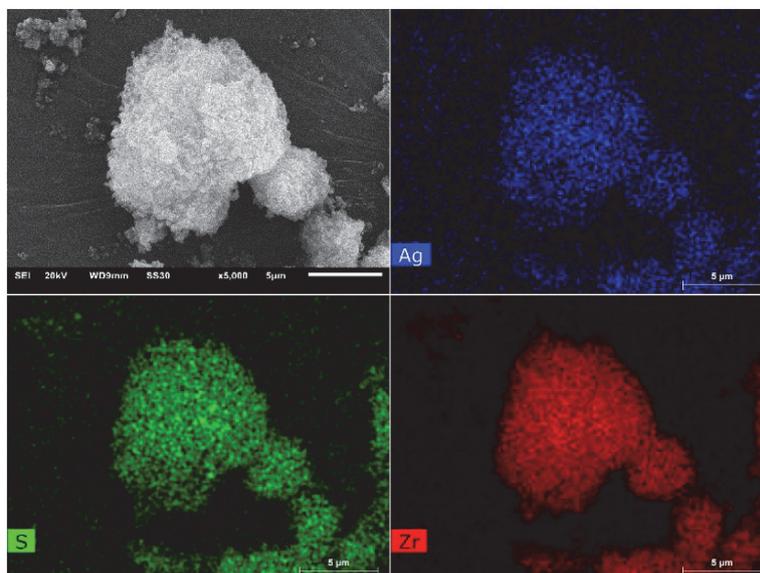


Figure S50 SEM image of UiO-66-MAC-50eq after 12 h Ag(I)-uptake (start concentration Ag(I) 500 mg/L) and its Zr (red), S-(green) and Ag (blue) EDX elemental maps.

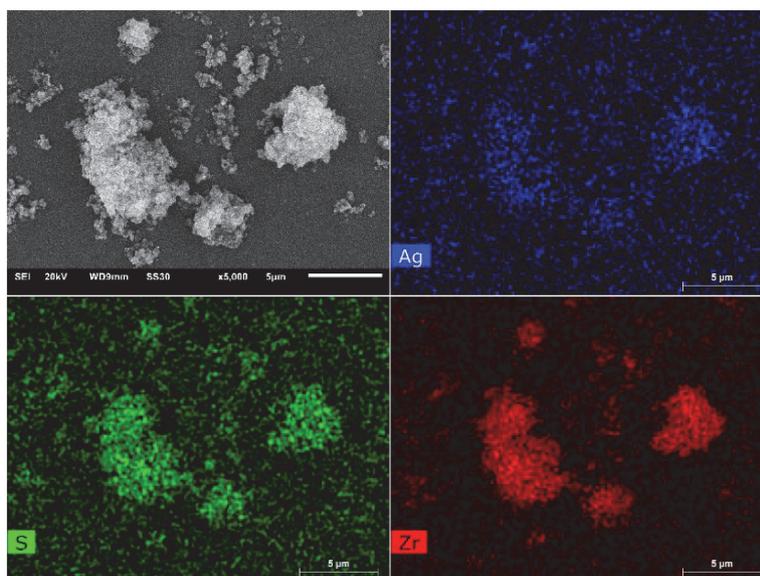


Figure S51 SEM image of UiO-66-MAC-100eq after 12 h Ag(I) uptake (start concentration Ag(I) 500 mg/L) and its Zr (red), S-(green) and Ag (blue) EDX elemental maps.

12.3 Regeneration after Ag(I) uptake with KCN

The regeneration with KCN was tested to see, if a recycling of the MOFs after Ag uptake was possible. For the regeneration samples were shaken in KCN solution for 24 h. For quantification of the effect of aqueous KCN solution on the silver amount after the uptake experiments, SEM-EDX and PXRD were used. Samples were prepared as described for the silver ion removal studies. Results are presented in Table S8.

SEM-EDX mappings showed uniform distribution of signals, which is referred to background noise. No higher concentrations of silver were detected on or near the MOF particles (Fig. S43 and S44). EDX measurements showed a strong decrease in the silver concentration after the regeneration experiment (Table S9). PXRD measurements showed a strong decrease in crystallinity for both MOFs after the extraction of silver (Fig. S54).

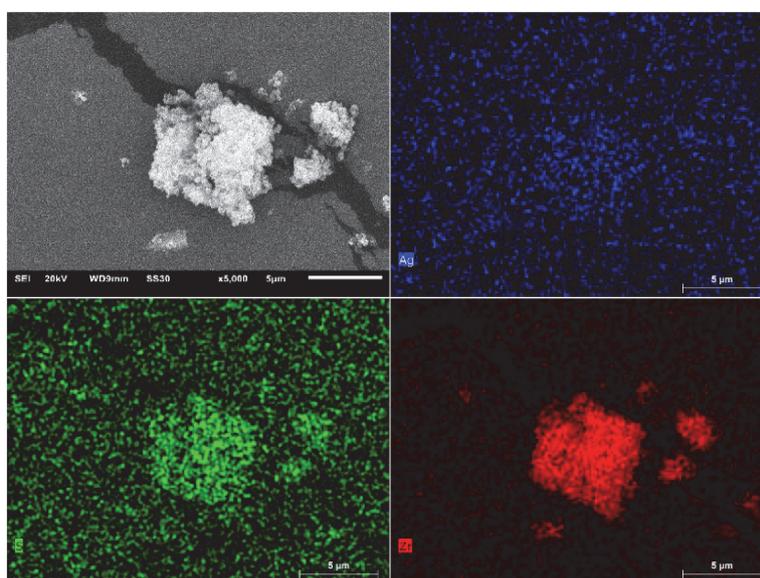


Figure S52 SEM-picture of UiO-66-MAc-50eq after 24 h regeneration with KCN solution (in water, concentration 500 mg/L) and its Zr (red), S-(green) and Ag (blue) EDX elemental maps.

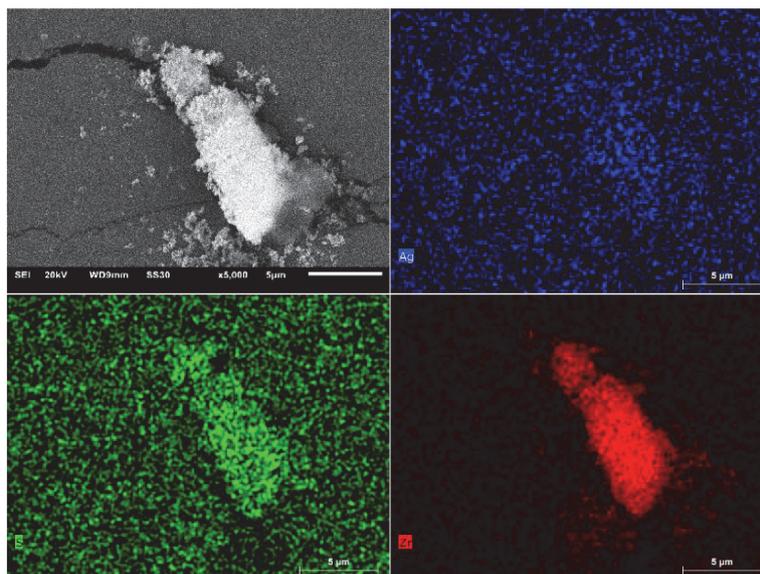


Figure S53 SEM-picture of UiO-66-MAC-100eq after 24 h regeneration with KCN solution (in water, concentration 500 mg/L) and its Zr (red), S-(green) and Ag (blue) EDX elemental maps.

Table S8 Atom% of silver after Ag(I) uptake and after regeneration with KCN determined by SEM-EDX.

Material	Ag after uptake experiment [At%]	Ag after regeneration experiment [At%]
UiO-66-MAC-50eq	0.44 ± 0.10	0.05 ± 0.04
UiO-66-MAC-100eq	0.15 ± 0.06	0

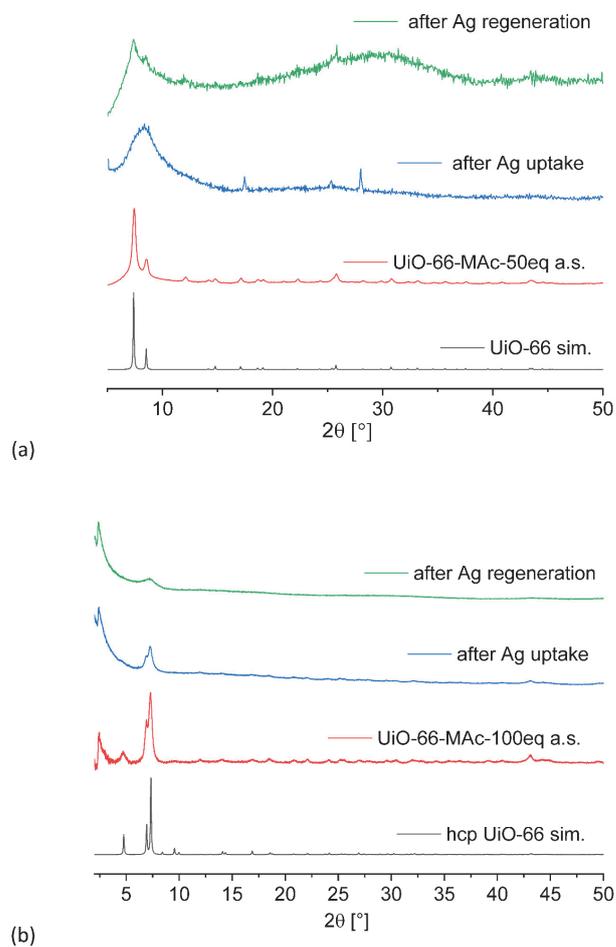


Figure S54 PXRD pattern of UiO-66-MAC-50eq (a) and UiO-66-MAC-100eq (b) after regeneration experiments with KCN (24 h) and simulated diffractogram of UiO-66 (from cif file CCDC837796) and hcp UiO-66 (from cif file CSD-Refcode: KINGUM).^{5,7}

References

- ¹ J. Srogl, W. Liu, D. Marshall and L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9449-9450.
- ² S. Lim, M. Ji, X. Wang, C. Lee and H.-Y. Jang, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **3**, 591-595.
- ³ T. J. Wallace and A. Schriesheim, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 1514-1516.
- ⁴ G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3749-3761.
- ⁵ M. Ermer, J. Mehler, M. Kriesten, Y. S. Avadhut, P. S. Schulz and M. Hartmann, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 14426-14430.
- ⁶ J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850-13851.
- ⁷ R. Dalapati, B. Sakthivel, A. Dhakshinamoorthy, A. Buragohain, A. Bhurnia, C. Janiak and S. Biswas, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 7855-7864.
- ⁸ L. Valenzano, B. Civaleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1700-1718.
- ⁹ P. Yang, Y. Shu, Q. Zhuang, Y. Li and J. Gu, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 12972-12975.
- ¹⁰ B. Subramanyam and A. Das, *J. Environ. Health Sci.*, 2014, **12**, 92.
- ¹¹ P. Yang, Y. Shu, Y. Li and J. Gu, *Langmuir*, 2019, **35**, 16226-16233.
- ¹² J. Lin and L. Wang, *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 2009, **3**, 320-324.

3.2 Veröffentlichungen als Co-Autor: Raman-spektroskopische Untersuchungen an MOFs und Nanomaterialien

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Raman-Spektrometer *Bruker MultiRAM* durch mich betreut. Neben den eigenen Forschungsvorhaben wurden in Kooperationen für verschiedene Arbeiten MOFs und Nanomaterialien Raman-spektroskopisch auf Ihre funktionellen Gruppen und Kohlenstoff-Kohlenstoff Gerüstbindungen untersucht. Dabei wurden die Proben durch mich vorbereitet und geeignete Messparameter ermittelt. Anschließend beteiligte ich mich detailliert beim Auswerten der angefertigten Raman-Spektren.

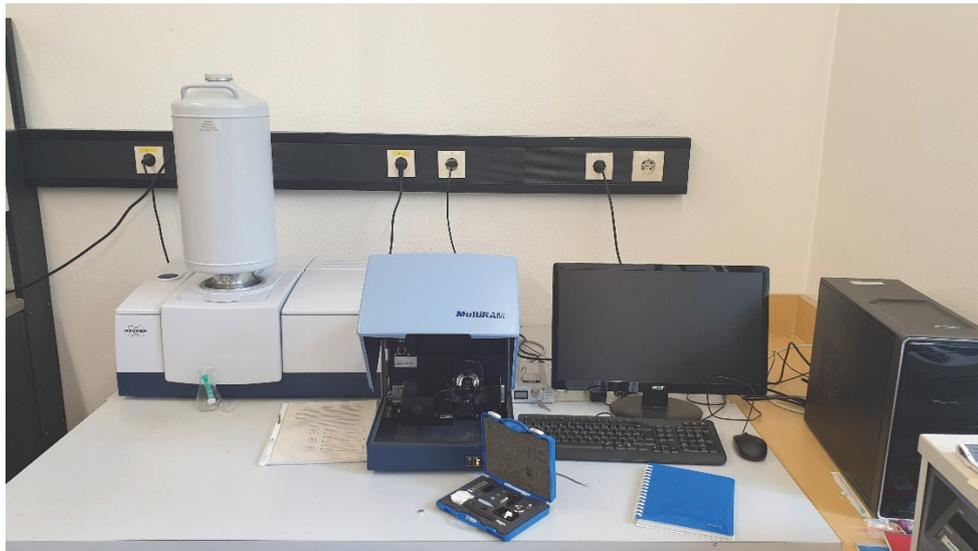


Abbildung 26 Fotografie des verwendeten *Bruker MultiRAM* Raman-Spektrometers.

Proben konnten dabei in fester und flüssiger Form vermessen werden. MOF-Proben wurden generell als Pulver vermessen. Dazu wird eine kleine Menge der festen Probe mittels eines speziellen Trichters in den Feststoffprobenhalter gefüllt. Dann muss die Probe mittels eines Stempels in der Vertiefung des Probenhalters verdichtet werden. Die so vorbereitete Probe kann dann in die Halterung in der Probenkammer des Gerätes eingespannt und vermessen werden.

Flüssige Proben können in einem NMR-Rohr vermessen werden, oder bei zu geringer Intensität der Probe auch in einer verspiegelten Küvette, welche das Streulicht zurück zur Optik lenkt.

Alle Proben wurden bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm im Nahinfrarotbereich vermessen. Die Laserleistung wurde abhängig von der Probe zwischen 15 und 950 mW gewählt. Es wurden in Abhängigkeit der Probe zwischen 2500 und 5000 Scans aufgenommen.

Im Folgenden werden die daraus resultierenden Veröffentlichungen in internationalen Fachjournalen als Co-Autor aufgeführt. Dabei werden die jeweiligen Eigenanteile aufgelistet und eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der Veröffentlichung und eine Beschreibung der Eigenanteile gegeben.

3.2.1 Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr^{IV} Metal-Organic Frameworks

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Bastian Moll, Emrah Hastürk, Serkan Gökpınar, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak.⁹

Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 14048-14053.

DOI: 10.1002/chem.201802838, Referenz [9]

In dieser Veröffentlichung wird die erste Synthese einer Metall-organischen Gerüstverbindung mit Acetylendicarboxylat als Linker und mit Zirkonium(IV) (Zr⁴⁺) als Metallkation beschrieben. Es wurden zwei MOFs synthetisiert, die angelehnt an den Ort der Synthese mit Zr-HHU-1 und Zr-HHU-2 benannt wurden (HHU = Heinrich-Heine-Universität). Die MOFs weisen die gleiche Topologie wie UiO-66 auf.

Die Reaktion von Zirkonylchlorid mit Acetylendicarbonsäure in Dimethylformamid (DMF) mit Essigsäure bei 85 °C führte zum MOF Zr-HHU-1. Bei Verwendung von Wasser anstelle von DMF kam es zur Bildung von Zr-HHU-2. Dabei wurde der Linker Acetylendicarboxylat *in situ* während der MOF-Bildung zu 2-Chlorfumerat umgewandelt. Dabei handelt es sich um eine *in situ*-Hydrochlorierung. Somit konnte eine kostengünstige und effiziente Möglichkeit zur Herstellung eines modifizierten Zirkoniumfumerats gefunden werden, welches sich in seinen Eigenschaften deutlich von Zirkoniumfumerat unterscheidet.

Mittels Raman-Spektroskopie (Abb. 27) konnten die beiden erhaltenen MOFs Zr-HHU-1 und Zr-HHU-2 zuverlässig unterschieden werden.

So zeigt Zr-HHU-1 eine starke Schwingungsbande bei 2225 cm⁻¹, die der unmodifizierten C≡C Dreifachbindung entspricht. Nach der *in situ*-Hydrochlorierung ist diese Schwingung der Dreifachbindung nicht mehr im Spektrum zu finden.

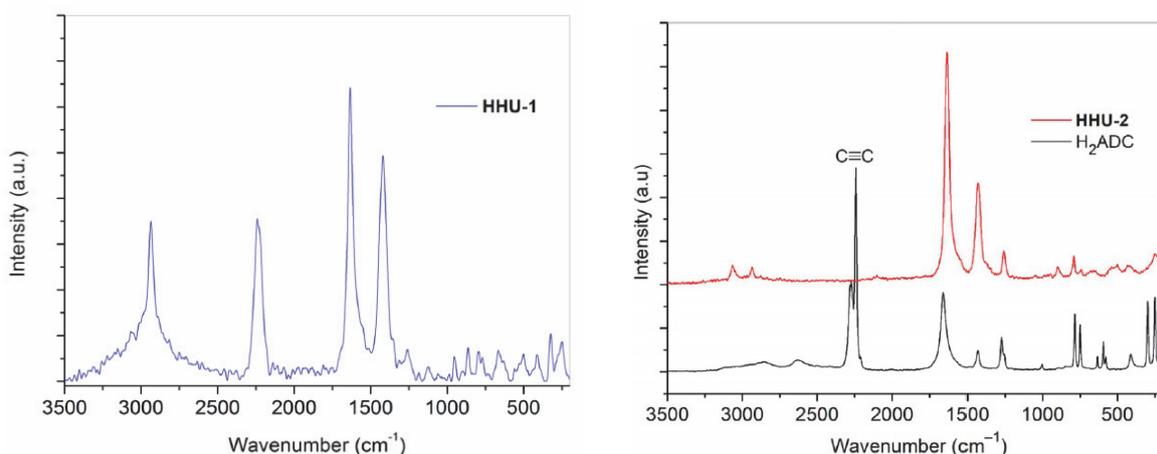


Abbildung 27 Raman Spektren von Zr-HHU-1 (links) und Zr-HHU-2 im Vergleich mit Acetylendicarbonsäure (rechts). Nachdruck aus Ref. 9, mit Genehmigung, © 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Anteile an der Publikation:

- 1) Aufnahme der Raman-Spektren (inklusive Probenvorbereitung) und Auswertung der Spektren für Zr-HHU-1 mit Tobie J. Matemb Ma Ntep.
- 2) Aufnahme der Raman-Spektren (inklusive Probenvorbereitung) von Zr-HHU-2 und des Linkers Acetylendicarbonsäure. Auswertung der Spektren zusammen mit Tobie J. Matemb Ma Ntep.
- 3) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.2.2 Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumerate-Based Hafnium(IV)-Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure and Sorption Properties

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak.²⁰⁹

Inorg. Chem. **2019**, *58*, 10965-10973.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01408, Referenz [209]

Inspiriert durch die Ergebnisse aus 3.2.1 wurde eine Synthese von HHU-1 und HHU-2 mit Hafnium(IV) anstelle von Zirkonium(IV) versucht. Dies wird möglich, da beide Metalle die d^0 -Konfiguration besitzen und ähnliche Eigenschaften aufweisen. Für viele Zirkonium-MOFs wie UiO-66 oder UiO-67 sind Hafnium-Analoga bekannt (z.B. in Kapitel 1.2 beschrieben). Durch diese Ähnlichkeiten können mit Hafnium als Metall häufig isostrukturelle MOFs erhalten werden.^{70,210}

In der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich die beiden MOFs Hf-HHU-1 und Hf-HHU-2 synthetisiert werden. Beide sind isostrukturell zu Zr-HHU-1 und Zr-HHU-2, welche in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurden.⁹ Dabei wurde auch die aus den Zirkoniumderivaten beschriebene *in situ*-Hydrochlorierung des Acetylenedicarboxylat-Linkers beobachtet. Dies konnte unter anderem durch aufgenommene Raman-Spektren gezeigt werden, da nach der Hydrochlorierung keine Schwingungsbande der $C\equiv C$ -Dreifachbindung mehr im MOF nachweisbar waren. Für Hf-HHU-1 wird diese Bande bei 2225 cm^{-1} beobachtet. Diese Schwingungsbande findet sich auch im Spektrum des reinen Linkers Acetylenedicarbonsäure (H_2ADC) wieder (Abb. 28).

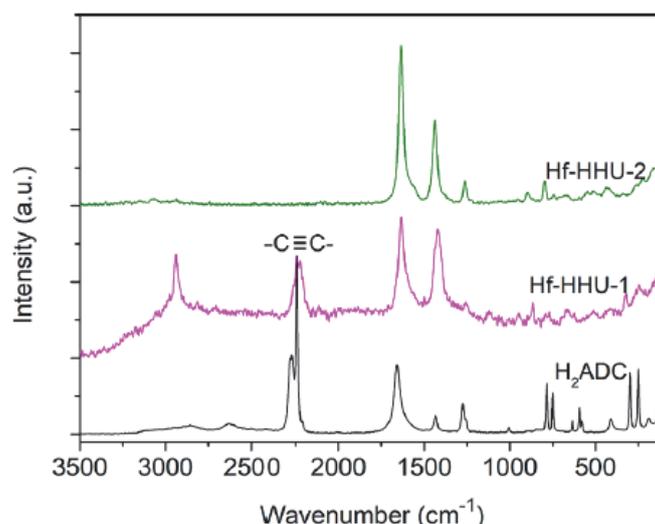


Abbildung 28 Raman-Spektren von Hf-HHU-1, Hf-HHU-2 und des Linkers H_2ADC . Hf-HHU-1 zeigt neben der Schwingungsbande der $C\equiv C$ -Dreifachbindung noch eine Schwingung bei etwa 3000 cm^{-1} auf, welche der $-CH_3$ -Gruppe von DMF entspricht, welches nicht aus den Poren entfernt wurde.

Nachdruck aus Ref. 209, mit Genehmigung, © 2019, American Chemical Society.

Im weiteren Verlauf wurden beide MOFs intensiv auf Ihre Struktur und die Sorptionseigenschaften untersucht. Für Hf-HHU-2 wurde dabei eine Defekt-Phase gefunden, welche der **reo**-Phase entspricht (siehe auch Kapitel 1.1).

Mit Hf-HHU-2 wurden Iod-Adsorptionsexperimente durchgeführt. Diese sind interessant für eine potenzielle Anwendung in der Aufreinigung Halogen-belasteter Atmosphären. Die Adsorption wurde gravimetrisch untersucht. Die Interaktionen von Iod und dem MOF wurden unter anderem mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Dadurch kann das Vorhandensein von Polyiodiden wie I_3^- oder I_5^- anhand Ihrer Schwingungsbanden nachgewiesen werden. Dabei wurden im MOF Hf-HHU-2 ausschließlich Polyiodide wie I_3^- oder I_5^- nachgewiesen. Eine kleine Schulter weist dabei auch auf die Anwesenheit des Polyiodid I_4^{2-} hin (Abbildung 29).

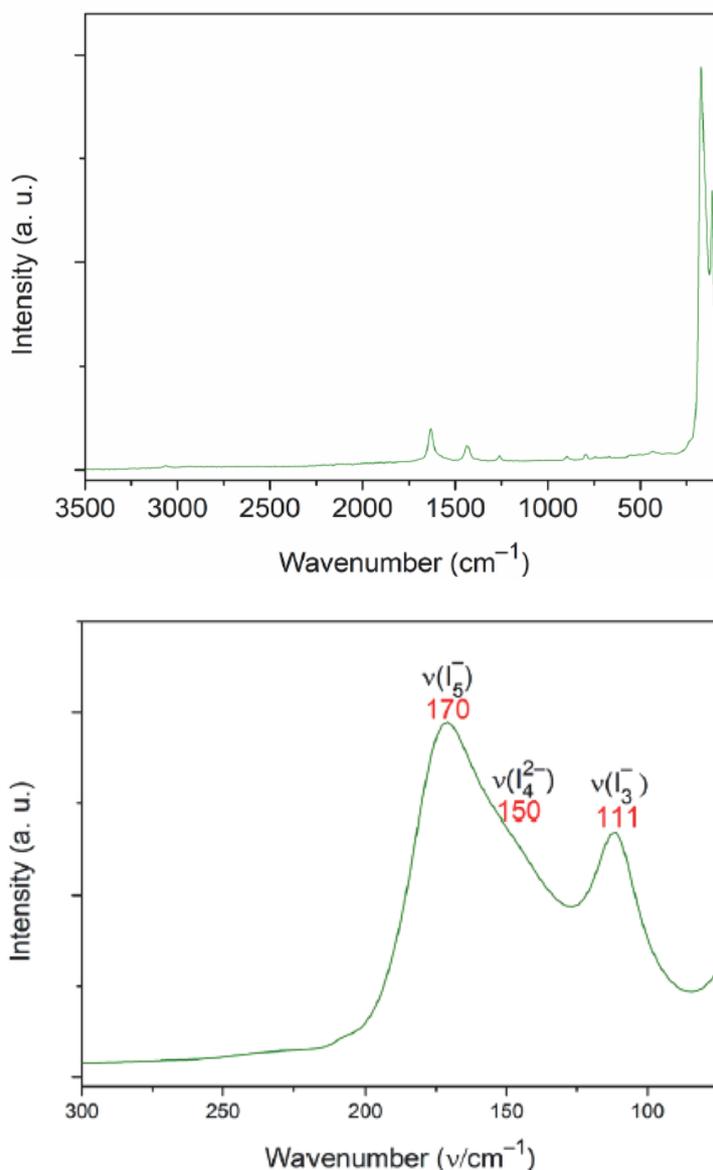


Abbildung 29 Raman Spektrum des mit Iod beladenen Hf-HHU-2 (oben) und Ausschnitt der Iod-Schwingungen mit Zuordnung der verschiedenen identifizierten Polyiodide (unten). Nachdruck aus Ref. 209, mit Genehmigung, © 2019, American Chemical Society.

Anteile an der Publikation:

- 1) Probenvorbereitung und Aufnahme der Raman-Spektren und Auswertung der Spektren für Hf-HHU-1 und Hf-HHU-2 mit Tobie J. Matemb Ma Ntep.
- 2) Probenvorbereitung und Aufnahme der Raman-Spektren von Hf-HHU-2 nach der Iod-Adsorption und Auswertung der Polyiodidschwingungen in Zusammenarbeit mit Tobie J. Matemb Ma Ntep
- 3) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.2.3 Halogen Functionalization of Aluminium Fumerate Metal-Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak.²¹¹

Aust. J. Chem. **2019**, *72*, 835-841.

DOI: 10.1071/CH19221, Referenz [211]

Die Veröffentlichung beschäftigt sich mit der *in situ*-Hydrochlorierung von MIL-53-FUM (FUM =Fumerat), ein Aluminium-basiertes MOF.

Dafür wurde Aluminiumchlorid mit Acetylendicarbonsäure zur Reaktion gebracht, wobei MIL-53-FUM-Cl (bzw. Al-Fum-Cl) gebildet wurde.

Wie schon in vorangegangenen Arbeiten wurde die *in situ* Umwandlung von ADC zu 2-Chlorfumerat mit NMR (Zersetzung und Festkörper), Raman-Spektroskopie (Abbildung 30), XPS-Spektroskopie und REM-EDX Aufnahmen untersucht. Weiterhin wurde das neue MOF umfassend charakterisiert. Durch die Funktionalisierung wird eine Steigerung der Gassorptionseigenschaften erreicht. So konnte eine Erhöhung der Aufnahmekapazität, eine gesteigerte Affinität und eine höhere Selektivität von CO₂ gegen CH₄ für das neue Material festgestellt werden.

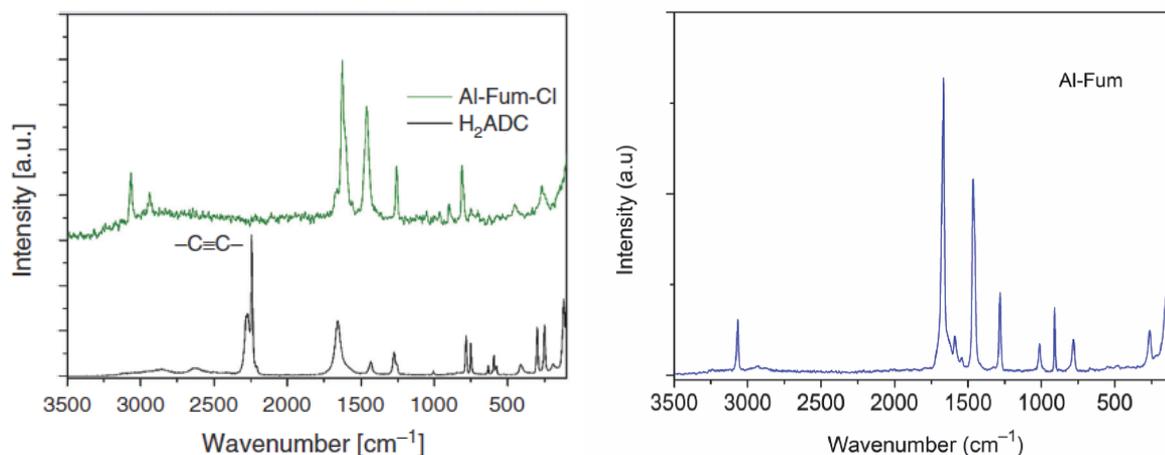


Abbildung 30 Raman-Spektren von Al-Fum-Cl im Vergleich zu H₂ADC (links). Das Verschwinden der Bande bei 2225 cm⁻¹ zeigt die erfolgreiche Hydrochlorierung. Rechts ein Vergleich zu Al-Fum.

Nachdruck aus Ref. 211, mit Genehmigung, © 2019, CSIRO Publishing.

Anteile an der Publikation:

- 1) Probenvorbereitung und Aufnahme der Raman-Spektren und Auswertung der Spektren in Zusammenarbeit mit Tobie J. Matemb Ma Ntep.
- 2) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.2.4 Facile *in Situ* Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumerate-based Zr(IV)-Metal-Organic Frameworks

Tobie Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Simon Millan, Niels Tannert, Ilias El Aita, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak.²¹²

Chem. Mater. **2019**, *31*, 8629-8638.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00524, Referenz [212]

Die zuvor in Kapitel 3.2.1 beschriebene und untersuchte *in situ*-Hydrochlorierung von Acetylendicarbonsäure wurde in der vorliegenden Veröffentlichung auf die Anwendbarkeit mit anderen Halogenen als Chlor untersucht. Wurde Zr-HHU-2 durch die Verwendung eines Chlorid-haltigen Zirconiumsalzes synthetisiert, wurden nun die Salze Zirconiumchlorid ($ZrCl_4$), Zirconiumbromid ($ZrBr_4$) und Zirconiumiodid (ZrI_4) als Zirconiumquellen in der Synthese eingesetzt.

Alle Materialien zeigten eine *in situ*-Hydrohalogenierung auf, die wie schon in 3.2.1 untersucht wurde. In den aufgenommenen Raman-Spektren deutete die Abwesenheit der $C\equiv C$ Dreifachbindung bei 2225 cm^{-1} auf die erfolgreiche Hydrohalogenierung hin (Abbildung 31). Dies konnte auch mittels REM-EDX und Festkörper-NMR gezeigt werden.

Die neu hergestellten MOFs wurden ausgiebig charakterisiert und die Sorptionseigenschaften ausführlich untersucht. Unter anderem wurde die Aufnahme von SO_2 und CO_2 eingehend untersucht. Dabei wurde vor allem die Aufnahme von Wasserdampfisothermen gründlich untersucht, um die Materialien auf Ihre Eignung in Wärmetransformationspumpen zu untersuchen.

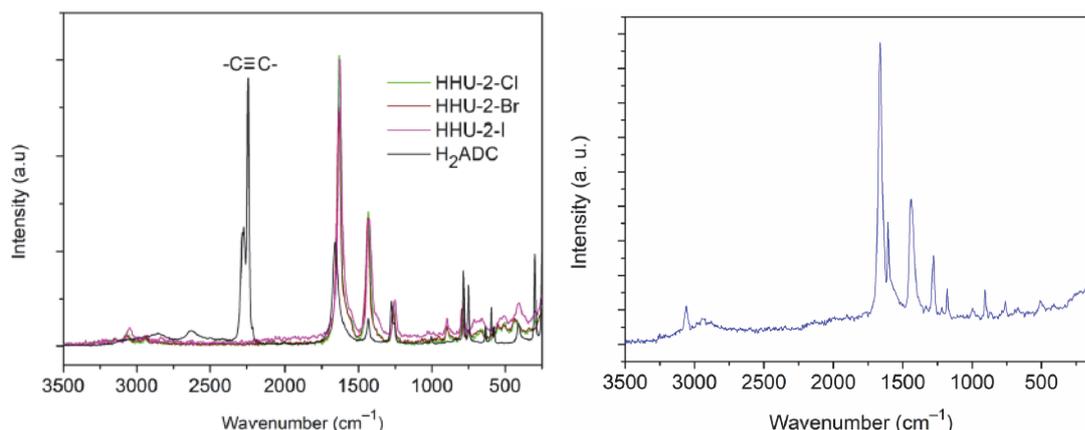


Abbildung 31 Aufgenommene Raman-Spektren der *in situ*-Hydrohalogenierten Zr-MOFs Zr-HHU-2-Cl,-Br und -I (links) im Vergleich mit Zirconiumfumerat (MOF-801) (rechts). Nachdruck aus Ref. 212, mit Genehmigung, © 2019, American Chemical Society.

Anteile an der Publikation:

- 1) Probenvorbereitung und Aufnahme der Raman-Spektren und Auswertung der Spektren in Zusammenarbeit mit Tobie J. Matemb Ma Ntep.
- 2) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.2.5 The Low Toxicity of Graphene Quantum Dots is Reflected by Marginal Gene Expression Changes of Primary Human Hematopoietic Stem Cells

Stefan Fasbender, Lisa Zimmermann, Ron-Patrick Cadeddu, Martina Luysberg, Bastian Moll, Christoph Janiak, Thomas Heinzl, Rainer Haas.²¹³

Sci. Rep. **2019**, *9*, 12028.

DOI: 10.1038/s41598-019-48567-6, Referenz [213]

In der vorliegenden Publikation wurde der Einfluss von Graphen-Nanomaterialien, in dem Falle sogenannte Graphene Quantum Dots (GQD) auf menschliche Stammzellen untersucht. Graphene Quantum Dots sind ein vielversprechendes Material für eine Vielzahl an biomedizinischen Anwendungen. Für eine gefahrlose Anwendung beim Menschen muss aber die Toxizität der Nanomaterialien eingehend untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden zuerst GQDs mit einer Größe von ca. 3 nm hergestellt und eingehend analysiert. Dabei wurden unter anderem hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Bilder aufgenommen, Pulverröntgendiffraktogramme (Abb. 32) und Raman-Spektren (Abb.33, Abb. 34) aufgenommen, Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt und Rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen durchgeführt.

Pulverröntgendiffraktogramme zeigten das für GQDs typische Muster mit einem stark verbreiternden Reflex bei $22^\circ 2\theta$ und zwei schärferen Reflexen bei $21.9^\circ 2\theta$ und $26.2^\circ 2\theta$, welche man elementaren Kohlenstoff und Grafit zuordnen kann.

Raman-Spektren zeigten die charakteristischen D und G- Band Schwingungen von Graphene Quantum Dots. Weiterhin konnten Schwingungen gefunden werden, die den verwendeten Edukten Diethylentriamin und der Zitronensäure zugeordnet werden konnten. Weitere Schwingungen wurden Kohlenstoff-Kohlenstoff Schwingungen und Kohlenstoff-Sauerstoff-Schwingungen zugeordnet.

Anschließend wurden die Partikel zu primären menschlichen hematopoetischen (blutbildenden) Stammzellen (CD34⁺) gegeben. Dazu wurde eine Konzentration von 500 µg/mL mit einer Kontaktzeit von 36 Stunden gewählt. Diese Stammzellen reagieren besonders anfällig auf jede Art von Cytotoxizität und eignen sich daher gut für die Untersuchungen der Toxizität. Dabei zeigte sich nur eine geringe Toxizität des Graphene Quantum Dots gegenüber den Stammzellen.

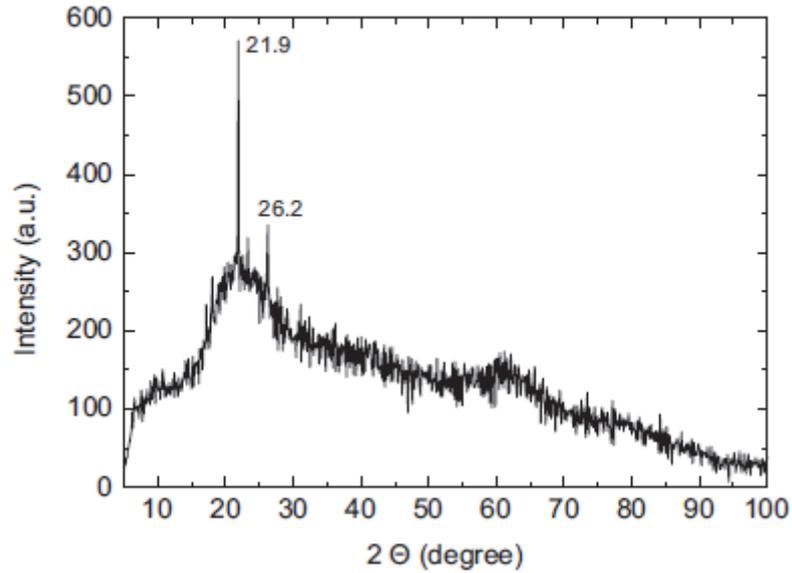


Abbildung 32 Pulverröntgendiffraktometische Aufnahme der Graphen Quantum Dots. Nachdruck aus Ref. 213, mit Genehmigung, © 2019, Springer Nature.

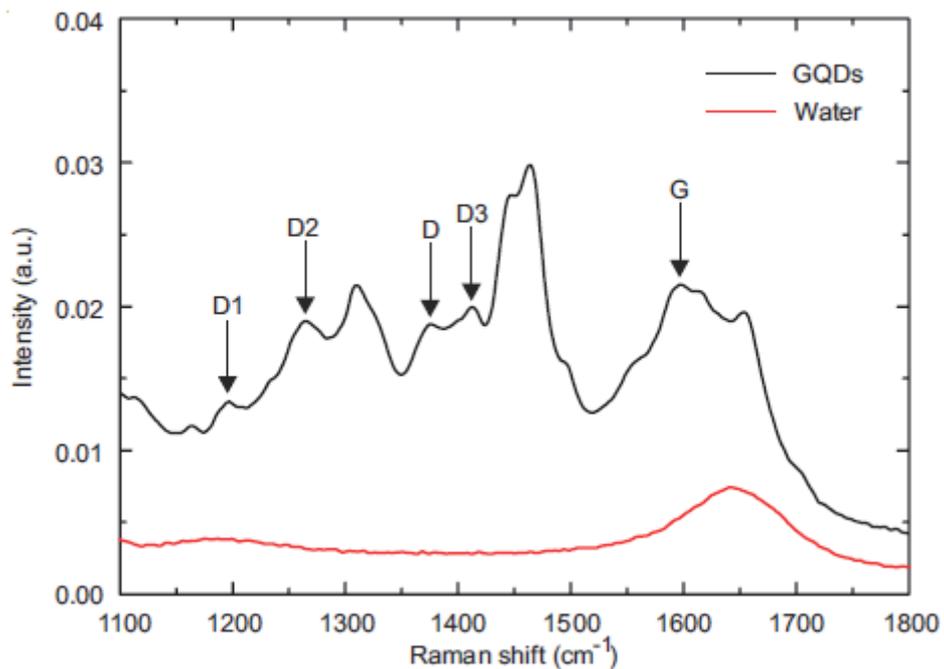


Abbildung 33 Ausschnitt des Raman-Spektrums von GQDs (in Wasser dispergiert, schwarz) und von Wasser als Vergleich (rot). In diesem Bereich finden sich die markierten D und G Band Signale, sowie die erwähnten Kohlenstoff-Kohlenstoff sowie Kohlenstoff-Sauerstoff Schwingungen. Nachdruck aus Ref. 213, mit Genehmigung, © 2019, Springer Nature.

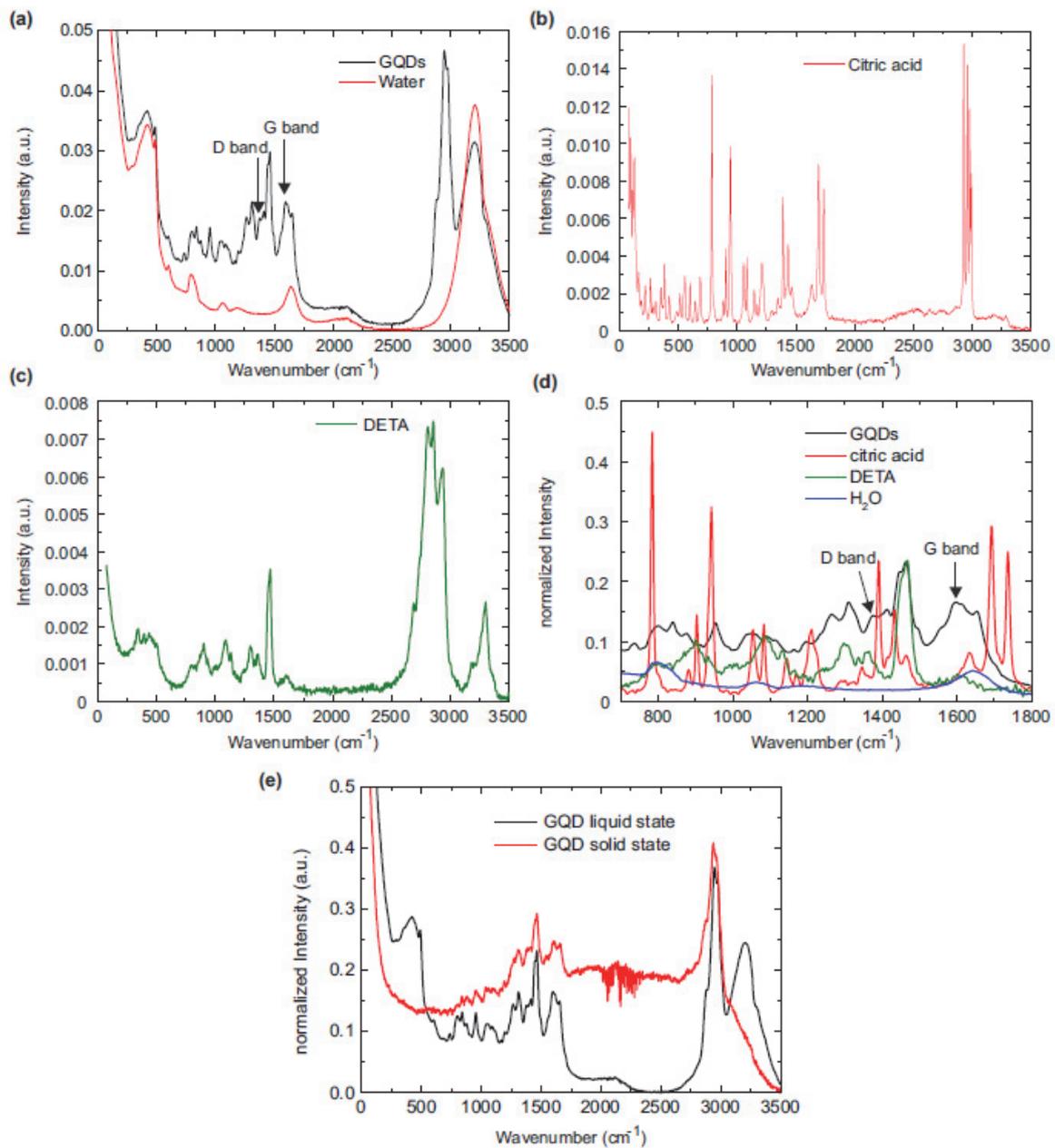


Abbildung 34 (a) komplettes Raman-Spektrum zum in Abb. 31 gezeigten Ausschnitt der GQDs, (b) Vergleichsspektrum Zitronensäure, (c) Vergleichsspektrum Diethylentriamin, (d) Übereinandergelegter Vergleich von GQDs, Edukten und Wasser, (e) Vergleich der Raman-Spektren von GQDs dispergiert in Wasser (liquid state) und getrockneten GQDs als Feststoff (solid state). Nachdruck aus Ref. 213, mit Genehmigung, © 2019, Springer Nature.

Anteile an der Publikation:

- 1) Durchführung der pulverröntgendiffraktometrischen Messungen (PXRD) und Auswertung der Ergebnisse.
- 2) Elementaranalyse der Probe (durchgeführt am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf).
- 3) Durchführung und Auswertung der Raman-Spektren, inklusive Hilfe bei der Verschriftlichung der Ergebnisse.
- 4) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.2.6 Solid-State Landscape of 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole) with the Isolation of Conformer-Dependent Polymorphs

Simon Millan, Jamal Nasir, Beatriz Gil-Hernández, Tim-Oliver Knedel, Bastian Moll, Ishtvan Boldog, Oliver Weingart, Jörn Schmedt auf der Günne, Christoph Janiak.²¹⁴

Cryst. Growth Des. **2020**, *20*, 2721-2733.

DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00118, Referenz [214]

Für das organische Molekül 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol) (abgekürzt mit H₂azbpz) konnten im Festkörper zwei Polymorphe nachgewiesen werden (H₂azbpz-I und H₂azbpz-II). Dabei wurden für diese beiden symmetrischen Formen 4,4'-a,a-E (I) und 4,4'-s,s-E (II) verschiedene Packungen im Festkörper festgestellt. Es zeigte sich, dass H₂azbpz-II schwerer in Reinform zu erhalten ist. H₂azbpz-II ist thermodynamisch stabiler bei niedrigeren Temperaturen, aber das zugehörige Konformer besitzt eine höhere Energie. Beide Polymorphe konnten rein erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, dass H₂azbpz-I mittels einer Kugelmühle in H₂azbpz-II überführt werden konnte (gezeigt unter anderem durch Raman-Spektroskopie, Abb. 35, Abb. 36).

Die Polymorphe wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, Pulverröntgendiffraktometrie und Festkörper-NMR untersucht. Weiterhin wurden die Konformere und die Polymorphe intensiv mit quantenchemischen Rechnungen untersucht und auch ein Hemihydrat wurde aus einer Wasser/Ethanol-Lösung kristallisiert und untersucht.

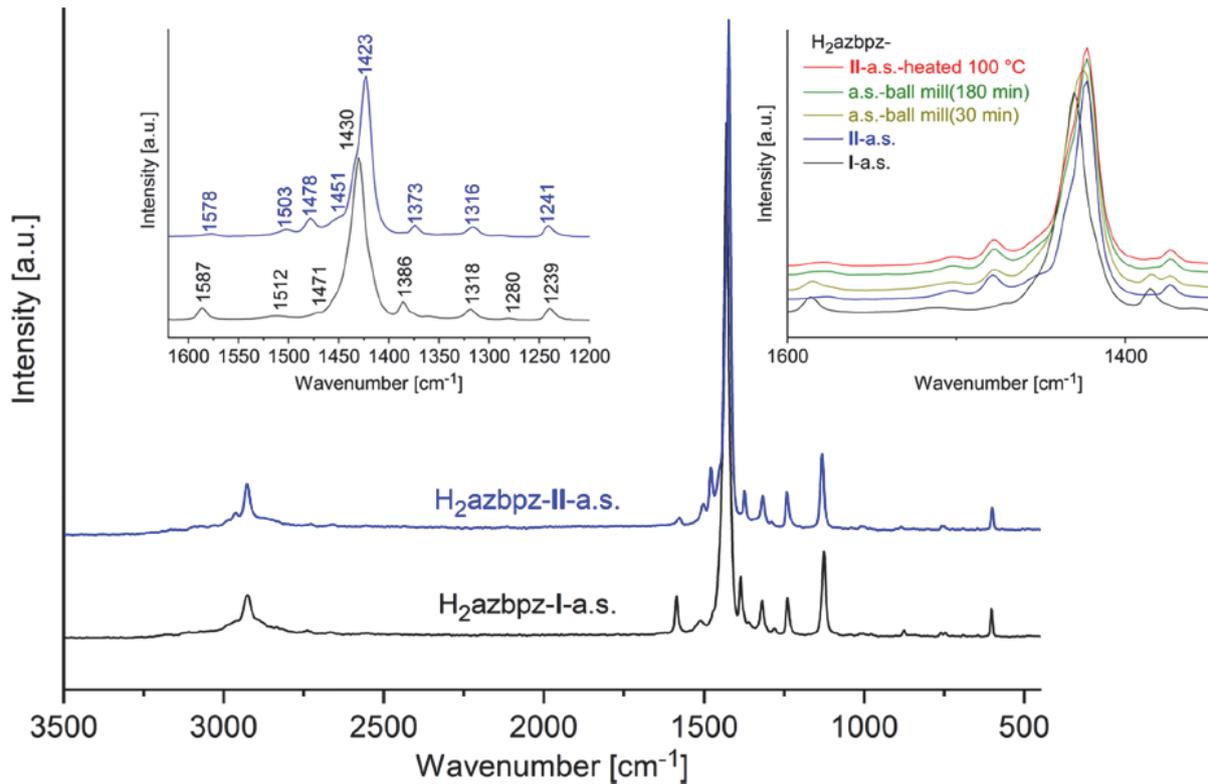


Abbildung 35 Raman Spektren von beiden Polymorphen H₂azbpz-I und H₂azbpz-II, sowie deren unterschiedliche Schwingungen als Ausschnitt zwischen 1600 und 1200 cm⁻¹ (links oben) und übereinandergelegte Raman-Spektren bei den Untersuchungen mittels Kugelmühle. Nachdruck aus Ref. 214, mit Genehmigung, © 2020, American Chemical Society.

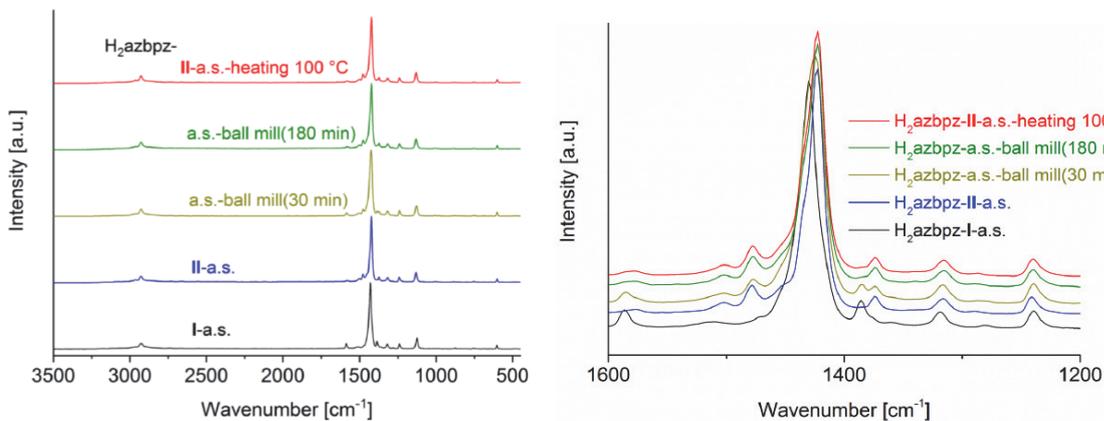


Abbildung 36 Raman-Spektren der Untersuchung der Transformation der Polymorphe mittel Kugelmühle. Rechts die übereinander dargestellten Spektren und links die übereinandergelegten Spektren. Die Verschiebung der N=N Schwingung um 7 cm⁻¹ zeigt die Umwandlung von H₂azbpz-I zu H₂azbpz-II. Nachdruck aus Ref. 214, mit Genehmigung, © 2020, American Chemical Society.

Anteile an der Publikation:

- 1) Durchführung (inklusive Probenvorbereitung und Erstellen geeigneter Messparameter) der Raman-Spektren in Zusammenarbeit mit Simon Millan.
- 2) Auswertung der Raman-Spektren in Zusammenarbeit mit Simon Millan.
- 3) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.3 Veröffentlichungen als Co-Autor: Dynamische Lichtstreuung (DLS) an Nanomaterialien

Neben den eigenen Forschungsvorhaben wurden in Kooperationen für verschiedene Arbeiten Nanomaterialien mittels dynamischer Lichtstreuung (engl. dynamic light scattering, DLS) auf Ihre Größenverteilung untersucht.

Die Messungen wurden an einem *Malvern Zetasizer Nano-S* durchgeführt.



Abbildung 37 Fotografie des verwendeten *Malvern Zetasizer Nano-S* mit welchem Messungen der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt wurden.

Dabei wurden die Proben in Zusammenarbeit mit mir vorbereitet und geeignete Messparameter ermittelt. Weiterhin gab ich ausführliche Einweisungen in die Betriebsweise des Gerätes, das Messen mit diesem, sowie in die Auswertung von Proben.

Proben wurden stets in flüssiger Form in Quarzglasküvetten oder Kunststoffküvetten vermessen. Dabei ist es wichtig, die Proben vorher auf ein geeignetes Maß, abhängig von der Beschaffenheit der Probe, zu verdünnen. Es sollte vermieden werden, dass Staubkörner oder sonstige Verschmutzungen in die Küvette eingebracht werden, da diese die Messergebnisse verfälschen können.

Eine Auswertung der Ergebnisse ist über Größe nach Intensität (size by intensity), Größe nach Anzahl (size by number) und über Größe nach Volumen (size by volume) möglich. Eine Verteilung über die Intensität der Signale enthält dabei keinen Fehler, kann aber manchmal die wahre Verteilung verzerren, da bei der dynamischen Lichtstreuung größere Partikel eine größere Intensität erreichen. Daher kann mittels der Mie-Theorie eine Umwandlung in die beiden anderen Größenverteilungen erfolgen.²¹⁵

3.3.1 Silver and palladium nanoparticles produced using a plant extract as reducing agent, stabilized with an ionic liquid: sizing by X-ray powder diffraction and dynamic light scattering

Francois Eya'ane Meva, Agnes Antoinette Ntoumba, Philippe Belle Ebanda Kedi, Edmond Tchoumbi, Alexa Schmitz, Laura Schmolke, Maximilian Klotowski, Bastian Moll, Ülkü Kökçam-Demir, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo, Leopold Gustave Lehman, Christoph Janiak.²¹⁶

J. Mater. Res. Technol. **2019**, 8, 1991-2000.

DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.12.017, Referenz [216]

Silber- (Ag) und Palladium-Nanopartikel (Pd) wurden durch Reduktion von Präkursor-Verbindungen (Silbernitrat AgNO_3 und Kaliumtetrachloropalladinat(II) K_2PdCl_4) mit einem Pflanzenextrakt der Avocado (*Persea Americana*) hergestellt. Zusätzlich wurde eine ionische Flüssigkeit (engl. ionic liquid, IL) zur Stabilisierung der Nanopartikel zugegeben. Als ionische Flüssigkeit wurde 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tosylat, auch abgekürzt mit [EMIm][Tos] verwendet.

Es wurden vorrangig die Größenverteilungen der Nanopartikel untersucht. Dafür wurden Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) und dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung der Größe verwendet. Bei der dynamischen Lichtstreuung erhält man den hydrodynamischen Radius und bei der Pulverröntgendiffraktometrie die Größe der Kristallite.

Es wurden Größen von 16 ± 4 nm für Silber-Nanopartikel, 13 ± 2 nm für mit IL stabilisierte Silber-Nanopartikel, 16 ± 3 nm für Palladium-Nanopartikel und 9 ± 1 nm für mit IL stabilisierte Pd-Nanopartikel über PXRD-Messungen ermittelt. Über DLS Messungen wurden 57 nm für Ag-Nanopartikel, 72 für mit IL stabilisierte Silber-Nanopartikel, 390 nm für Palladium-Nanopartikel und 98 für mit IL stabilisierte Palladium-Nanopartikel ermittelt (Abb. 38).

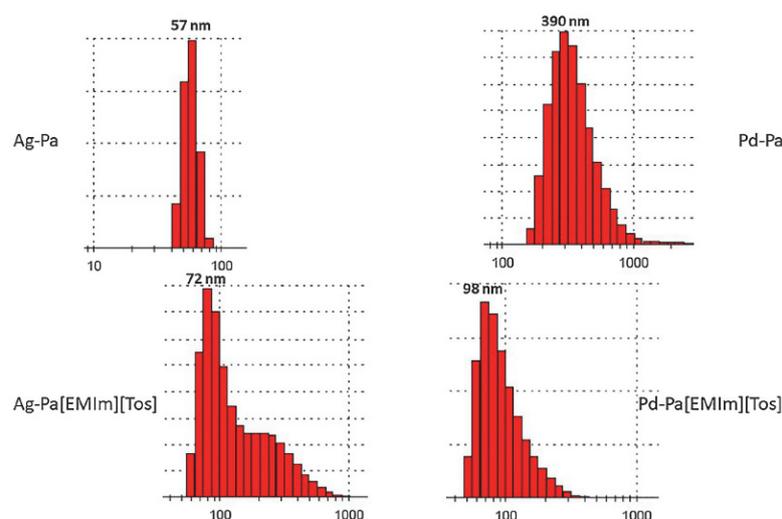


Abbildung 38 DLS Größenverteilungen von Silber- Nanopartikeln und Palladium-Nanopartikeln mit und ohne Stabilisierung durch [EMIm][Tos]. Nachdruck aus Ref. 216, mit Genehmigung, © 2019, Elsevier.

Anteile an der Publikation:

- 1) Unterstützung beim Erstellen der Messparameter für die Messungen der dynamischen Lichtstreuung.
- 2) Einweisung in die Auswertung der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung in Zusammenarbeit mit Francois Eya'ane Meva.
- 3) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.3.2 Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles Using Guava (*Psidium guajava*) Leaf Extract and Its Larvicidal Action against *Anopheles gambiae*

Agnes Antoinette Ntomba, Francois Eya'ane Meva, Wolfgang Eyisap Ekoko, Loick Pradel Kojom Foko, Etoile Ngo Hondt, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Gisele Etame Loe, Philippe Belle Ebanda Kedi, Jean Yves Sikapi Fouda, Christoph Janiak, Leopold Gustave Lehman.²¹⁷

J. Biomater. Nanobiotechnol. **2020**, *11*, 49-66.

DOI: 10.4236/jbnt.2020.111004, Referenz [217]

In dieser Arbeit wurden Silber-Nanopartikel durch die Reduktion eines Präkursorsalzes mit einem Pflanzenextrakt aus den Blättern der Guave (*Psidium guajava*) hergestellt. Es wurden Silber-Nanopartikel mit einer Größe von ca. 29 nm (Abbildung 39) hergestellt.

Im weiteren Verlauf wurden die Nanopartikel auf ihre larventötenden Eigenschaften gegenüber Larven der Gattung *Anopheles gambiae*, getestet. Die aus diesen Larven entstehenden Stechmücken sind Überträger von Malaria. In den Experimenten konnten die hergestellten Nanopartikel effizient die Menge an Mückenlarven nach 24 und 48 Stunden reduzieren.

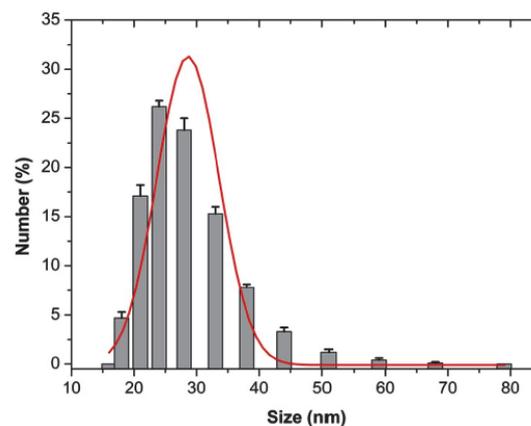


Abbildung 39 DLS Größenverteilung der hergestellten Silber-Nanopartikel. Nachdruck aus Ref. 217, mit Genehmigung, © 2020, Scientific Research Publishing.

Anteile an der Publikation:

- 1) Unterstützung beim Erstellen der Messparameter für die Messungen der dynamischen Lichtstreuung.
- 2) Einweisung in die Auswertung der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung in Zusammenarbeit mit Francois Eya'ane Meva.
- 3) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

3.3.3 Biosynthesis of Silver Nanoparticles from *Microsorium Punctatum* (L.) Copel Fronds Extract and an *In-vitro* Anti-Inflammation Study

Philippe Belle Ebanda Kedi, Chick Christian Nanga, Awawou Paboudam Gbambie, Vandi Deli, Francois Eya'ane Meva, Hamza Elsayed Ahmed Mohamed, Agnes Antoinette Ntomba, Moise Henri Julien Nko'o, Ülkü Kökçam-Demir, Bastian Moll, Houatchaing Kouemegne Armelle Michelle, Peter Teke Ndifon, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo, Alain Bertrand Dongmou, Christoph Janiak, Malik Maaza.²¹⁸

J. Nanotechnol. Res. **2020**, 2, 025-041.

DOI: 10.26502/jnr.2688-85210014, Referenz [218]

In dieser Arbeit wurden Silber-Nanopartikel (Ag-NP) synthetisiert, indem ein Silbersalz mittels eines Pflanzenextraktes aus einem Farn (*Microsorium punctatum*) reduziert wurde.

Die erhaltenen Nanopartikel wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) und dynamischer Lichtstreuung auf Ihre Größe untersucht. Im PXRD wurden Kristallitgrößen von 20.05 und 39.46 nm gefunden und der hydrodynamische Radius mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) mit 29.7 ± 9.7 nm bestimmt (Abbildung 40).

Mittels Elektronenmikroskopie wurden stark agglomerierte, polydisperse sphärische Silber-Nanopartikel mit Größen von 10-45 nm gefunden.

Die hergestellten Nanopartikel wurden auf Ihre entzündungshemmende Wirkung getestet und die Resultate deuteten eine positive Wirkung gegenüber Protein-Denaturierung an, welche eine entscheidende Rolle in entzündlichen Prozessen einnimmt.

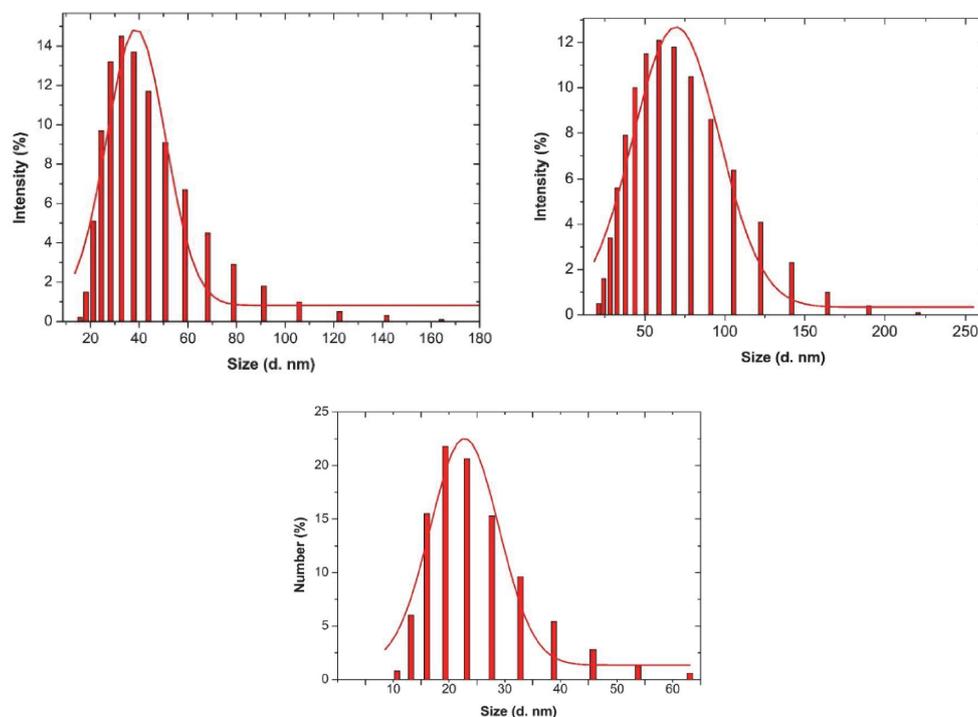


Abbildung 40 DLS Ergebnisse mit Histogramm und Gauß-Fit. Größenbestimmungen wurden mit verschiedenen Auswertungsmethoden untersucht. Nachdruck aus Ref. 218, mit Genehmigung,

© 2020, Fortune Journals.

Anteile an der Publikation:

- 1) Unterstützung beim Erstellen der Messparameter für die Messungen der dynamischen Lichtstreuung.
- 2) Einweisung in die Auswertung der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung in Zusammenarbeit mit Francois Eya'ane Meva.
- 3) Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskriptes als Co-Autor.

4 Unveröffentlichte Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden Ergebnisse diskutiert, welche nicht im Rahmen wissenschaftlicher Veröffentlichungen publiziert wurden.

4.1 L-Cystein als Modulator in Zirconium-haltigen MOFs

Durch das Einbringen von Modulatoren in Zr-MOFs wie UiO-66 und UiO-67 können die Eigenschaften dieser MOFs modifiziert werden und funktionelle Gruppen in MOFs eingebracht werden (siehe Kapitel 1.2.1 und 1.2.2). Eine interessante Gruppe zur Inkorporation in MOFs ist die Thiolgruppe -SH.

In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze, um dies zu erreichen. Yee *et al.* veröffentlichten 2013 eine Arbeit, in der sie die 2,5-Dimercapto-1,4-Benzoldicarbonsäure (Abb. 41) verwendeten, um Thiolgruppen in das UiO-66 Gerüst einzubringen.²¹⁹

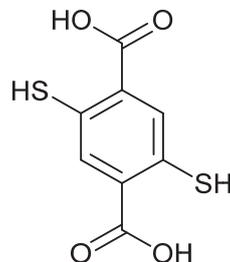


Abbildung 41 Struktur von 2,5-Dimercapto-1,4-Benzoldicarbonsäure.

Durch eine solche Modifizierung des Linkers kann eine große Menge an funktionellen Gruppen in das MOF eingeführt werden. Aber diese Methode kann auch Nachteile erzeugen. Im oben erwähnten Fall wurde nur noch eine BET-Oberfläche von ca. 500 m²/g erhalten, während die Oberflächen für unmoduliertes UiO-66 sonst um 1100 m²/g liegen.⁵² Ein weiterer Nachteil dieser Methode liegt in der Synthese des modifizierten Linkers. Um 2,5-Dimercapto-1,4-Benzoldicarbonsäure herzustellen, benötigt es eine mehrstufige organische Synthese, was zeitaufwändig ist und eine größere Menge an Edukten und Lösemitteln verbraucht.²²⁰

Modulatoren können dabei eine einfache Alternative für eine Funktionalisierung von Zirconium-MOFs darstellen, da diese während der Synthese nur zugesetzt werden und an, durch Defekte verursachte, freie Koordinationsstellen binden können (siehe Kapitel 1.2.2).

Aminosäuren eignen sich dabei für eine potenzielle Anwendung als Modulator in Zr-MOFs, da sie durch Ihre Carbonsäure-Funktionalität gut an Zirconium koordinieren können, wie dies bereits für andere Monocarbonsäuren bekannt ist (siehe Kapitel 1.2.2).

So gibt es verschiedene Beispiele in der Literatur, in denen Aminosäuren als Modulatoren in der Synthese von UiO-66 und UiO-67 eingesetzt wurden. Marshall *et al.* verwendeten 2016 verschiedene

Aminosäuren wie L-Prolin oder L-Alanin als Modulatoren in der Synthese von Zirconium und Hafnium MOFs des UiO-Typs.⁷⁰

Gutov *et al.* untersuchte die Modulation der Zirconium-MOFs UiO-66 und UiO-67 mit den Aminosäuren L-Prolin, Glycin und L-Phenylalanin.²²¹

2019 veröffentlichten Zhao *et al.* als erste ein L-Cystein (Abbildung 42) modifiziertes UiO-66, wobei sie die Aminosäure allerdings nicht als Modulator verwendeten. Sie stellten zuerst Amino-funktionalisiertes UiO-66 her (UiO-66-NH₂), welches Sie mit Benzoldicarbaldehyde reagieren ließen und anschließend mit L-Cystein versetzten.²²²

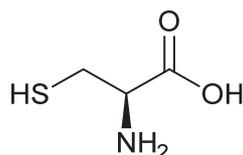


Abbildung 42 Struktur von L-Cystein

Bisher ist in der Literatur keine Synthese bekannt, in der L-Cystein als Modulator in UiO-Typ Synthesen eingesetzt wurde.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde versucht, L-Cystein als Modulator in UiO-66 einzubringen. Ausgehend davon wäre es durch die Thiolgruppe möglich, Schwermetalle wie Quecksilber aus wässriger Lösung zu entfernen oder Münzmetall-Nanopartikel wie Gold oder Silber an das MOF zu binden und dieses als Substrat für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie zu verwenden, wie es ähnliche Arbeiten mit eingebetteten Nanopartikeln schon durchgeführt haben.^{222,223}

In der Synthese wurde dem Syntheseprotokoll von Marshall *et al.* gefolgt, wobei die Anteile an Modulator erhöht und variiert wurden, um einen maximalen Einbau an L-Cystein (L-Cys) zu erreichen. In einer typischen Synthese wurde Zirconiumchlorid mit DMF, HCl und der Aminosäure vorgelegt (5-50eq bezogen auf Zirconiumchlorid) und die Mischung wurde für 5 min. im Ultraschallbad behandelt. Dann wurde eine linkerhaltige DMF-Lösung hinzugegeben und nach erneuter Behandlung im Ultraschallbad für 24 h im Ofen bei 120 °C erhitzt (Abbildung 43).⁷⁰ Das fertige Produkt wird als UiO-66-Cys (x eq) bezeichnet, wobei x eq für die eingesetzten Äquivalente Modulator stehen und nicht notwendigerweise die real eingebaute Menge an Modulator widerspiegeln.

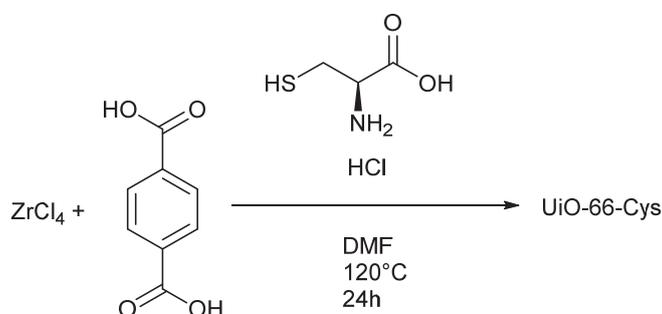


Abbildung 43 Reaktionsschema der modulierten Synthese von UiO-66-Cys.

In einem ersten Versuch wurden genau wie im Versuchsprotokoll von Marshall *et al.* 5 eq Aminosäure zugesetzt. Abbildung 44 zeigt ein nach der Synthese und Aufreinigung aufgenommenes

Pulverröntgendiffraktogramm des hergestellten Produktes im Vergleich mit einem aus einer Einkristallstruktur simulierten Diffraktogramms von UiO-66.

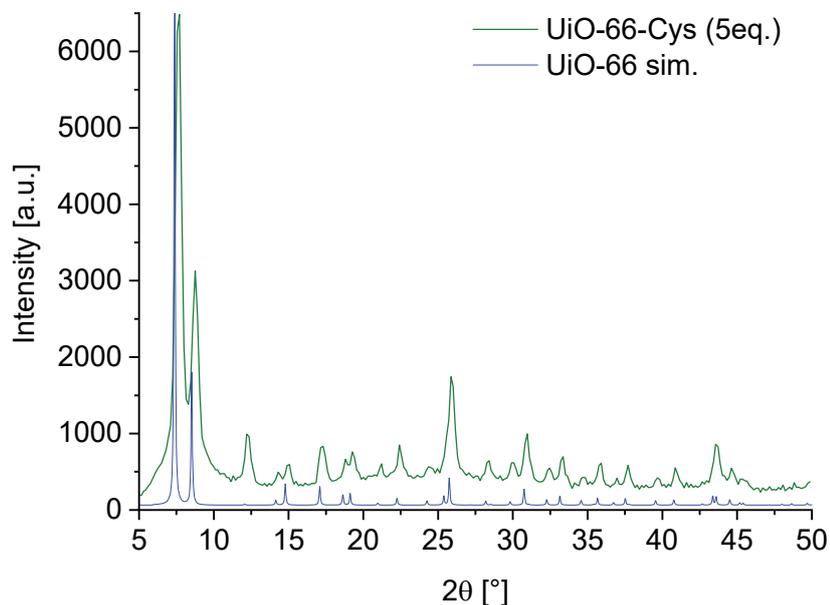


Abbildung 44 Pulverröntgendiffraktogramme von UiO-66-Cys synthetisiert mit 5 eq. L-Cystein und Vergleich mit einem simulierten PXRD aus Einkristalldaten (CSD-Refcode RUBTAK).⁵³

Das aufgenommene Diffraktogramm stimmt gut mit der Simulation überein. Das Diffraktogramm zeigt scharfe Reflexe, was für einen hohen Anteil an kristallinen Bereichen in der Probe spricht. Dieser erste Versuch sprach dafür, dass die Zugabe von L-Cystein die Bildung von UiO-66 nicht störte und in Anwesenheit von der Aminosäure ein kristallines MOF gebildet werden kann.

Um möglichst große Mengen an Thiolgruppen in die MOFs einzuführen wurden zeitgleich zu diesem ersten Ansatz auch weitere Ansätze mit deutlich erhöhter Menge an Modulator durchgeführt. Diese Ansätze enthielten 30 bzw. 50 Äquivalente L-Cystein im Bezug zum Metallsalz Zirconiumchlorid. Auch hier wurden Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen, welche mit einem simulierten PXRD verglichen wurden. Die Ergebnisse diese Pulverröntgendiffraktogramme sind in Abbildung 45 abgebildet.

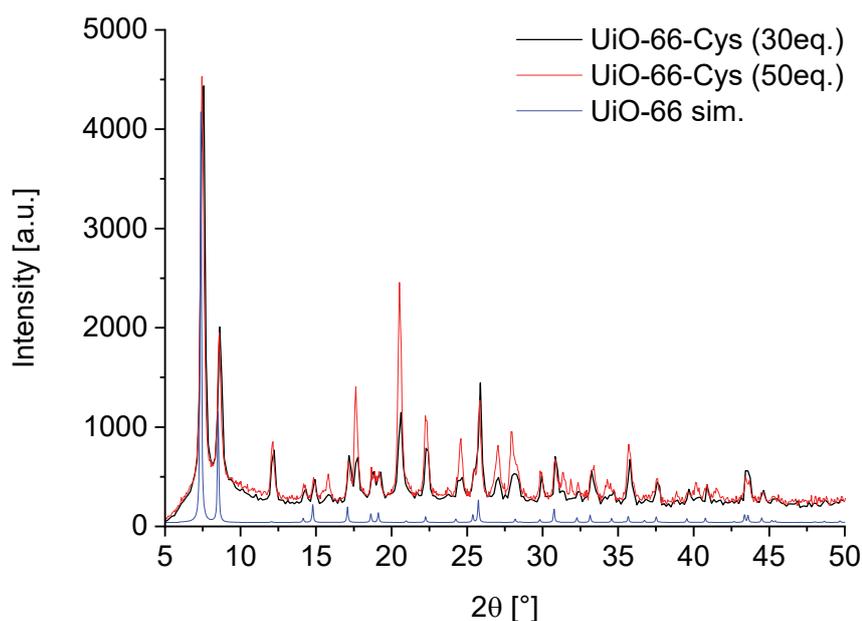


Abbildung 45 Pulverröntgendiffraktogramme von UiO-66-Cys synthetisiert mit 30eq und 50 eq L-Cystein und Vergleich mit einem simulierten PXRD aus Einkristalldaten (CSD-Refcode RUBTAK).⁵³

Die gezeigten Diffraktogramme stimmen gut mit dem simulierten Diffraktogramm von UiO-66 überein, was darauf hindeutet, dass das neue Produkt in der gleichen Struktur entstanden ist. Man sieht zudem im PXRD zwischen 30 und 50 eq. L-Cys keinen Unterschied in den Diffraktogrammen.

Es wurde auch ein PXRD von L-Cystein aufgenommen und mit UiO-66-Cys (50eq.) verglichen, damit ausgeschlossen werden kann, dass größere Mengen an unreaktiertem Modulator in den Poren des MOFs liegen, anstatt ins Gerüst eingebaut zu werden. In den in Abbildung 46 gezeigten Diffraktogrammen sieht man, dass das gebildete MOF keine dem Cystein zuordbaren Reflexe aufweist. Dies wird auch nicht erwartet, da das Diffraktogramm vor allem durch die gebildete Kristallstruktur aus der Zr-haltigen SBU und dem organischen Linkermolekülen definiert wird. Deutliche große Reflexe, die zu Cystein gehören, würden daher eher auf unreaktiertes Cystein in den Poren hindeuten.

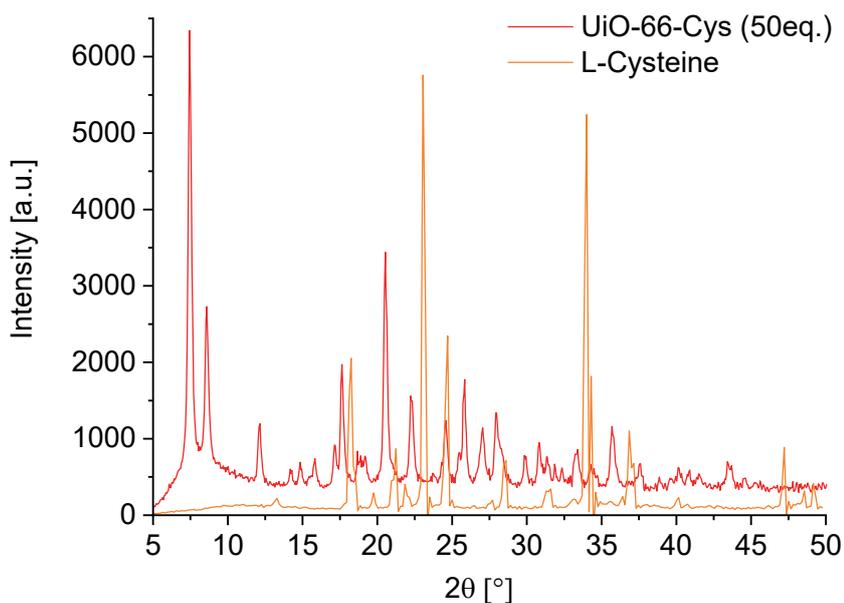


Abbildung 46 Pulverröntgendiffraktogramme von UiO-66-Cys synthetisiert mit 50 eq L-Cystein und Vergleich mit dem Diffraktogramm des reinen L-Cysteine.

Da zwischen den PXRDs von 5 eq. und den 30 und 50 eq. Ansätzen kein sichtbarer Unterschied bestand, wurde im weiteren Verlauf nur mit den 30 und 50 Äquivalente L-Cys modifizierten MOFs weitergearbeitet.

Um die Struktur und Zusammensetzung der hergestellten MOFs weiter zu untersuchen, wurden Raman-Spektren aufgenommen. Mit Raman-Spektroskopie kann man gut die Kohlenstoff-Kohlenstoff Schwingungen im organischen Linker, sowie die S-H und C-S- Schwingungsbanden des Thiols im L-Cystein nachweisen. Sowohl Kohlenstoff-Kohlenstoff Schwingungsbanden als auch die Thiol-Schwingungen gehören in der Raman-Spektroskopie zu den starken Schwingungsbanden, während Sie in Infrarot-Spektren nur schwache Schwingungsbanden besitzen.²²⁴

In Abbildung 47 ist ein Vergleich der Raman-Spektren von UiO-66, L-Cystein und UiO-66-Cys (50eq.) dargestellt.

UiO-66-Cys (50eq.) zeigt dabei alle charakteristischen Schwingungen von UiO-66. Dabei fällt vor allem die C-C Streckschwingung des aromatischen Rings bei ca. 1600 cm^{-1} auf. Es fällt außerdem auf, dass die intensive S-H- Schwingung von L-Cys bei ca. 2500 cm^{-1} nicht im modulierten MOF zu erkennen ist. Dies kann zum Beispiel daran liegen, dass die eingebaute Menge, vor allem an der Oberfläche des MOFs, nicht ausreicht, um ein deutliches Signal des Modulators zu erzeugen. Ein ähnliches Verhalten konnte in den Raman Spektren der mit Mercaptoessigsäure modifizierten MOFs in Kapitel 3.1.2 (UiO-66-MAc) beobachtet werden. Insgesamt weisen die Raman-Spektren darauf hin, dass ein UiO-66 hergestellt werden konnte.

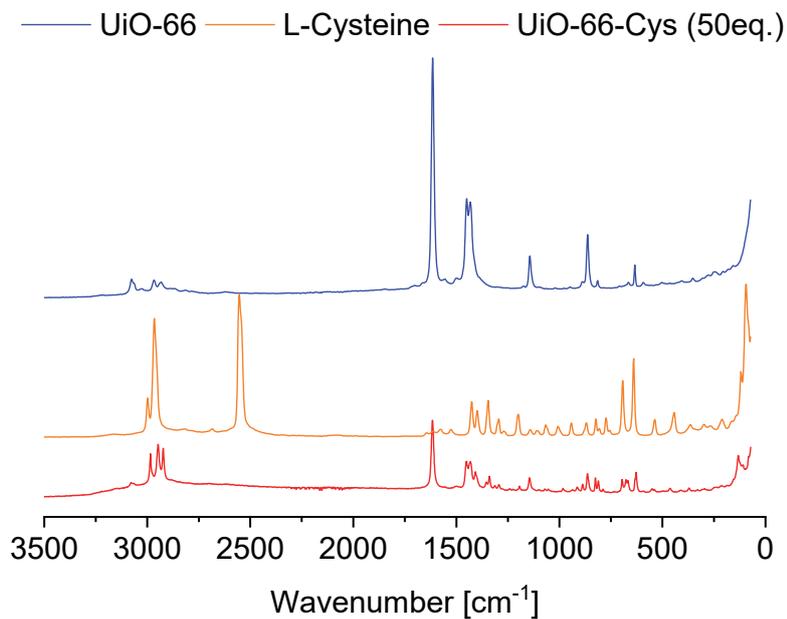


Abbildung 47 Vergleich der aufgenommenen Raman-Spektren von UiO-66, L-Cystein und UiO-66-Cys (50eq.)

Im Bereich um 3000 cm^{-1} sieht man bei UiO-66-Cys mehr Schwingungen, welche auch intensiver sind als bei UiO-66. In diesem Bereich weist auch L-Cys intensive Schwingungsbanden auf. In dem Bereich finden sich zum Beispiel C-H Schwingungen.

Es wurden weiterhin die Raman-Spektren von UiO-66-Cys (30eq) und UiO-66-Cys (50eq.) miteinander verglichen. Beide Spektren sind in Abbildung 48 dargestellt. Dabei zeigen sich in beiden Spektren übereinstimmende Schwingungen. Im Bereich von ca. 3000 cm^{-1} sieht man, dass die Schwingungen bei UiO-66-Cys (50eq.) intensiver ist, was für eine größere Menge der Funktion, die nach der Anregung schwingt, spricht.

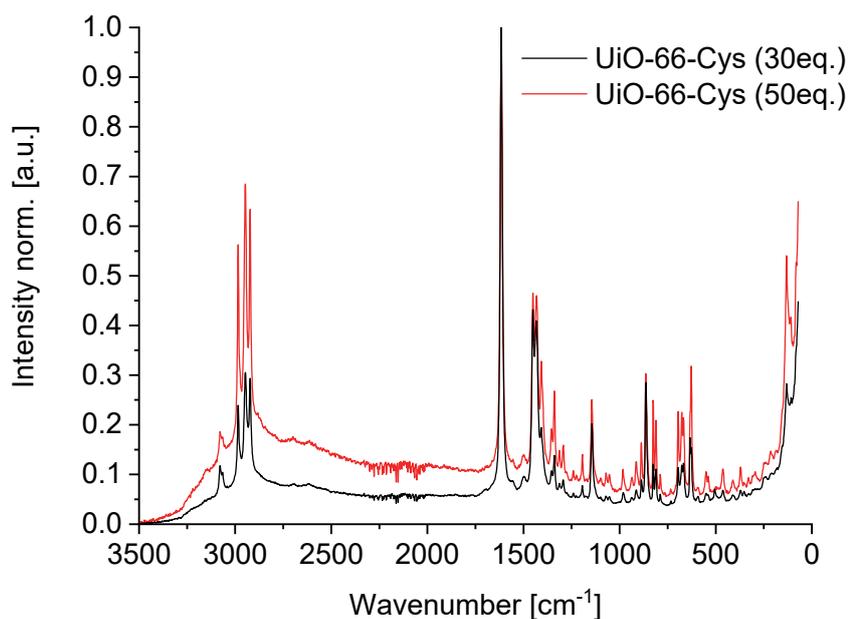


Abbildung 48 Vergleich der aufgenommenen Raman-Spektren von UiO-66-Cys (30eq.) und UiO-66-Cys (50eq.)

Um diese Schwingungen besser vergleichen zu können wurde ein Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von UiO-66-Cys (50eq.), L-Cystein und UiO-66 im Bereich von 3500-2000 cm⁻¹ erstellt (Abbildung 49). Man erkennt im Spektrum von UiO-66-Cys (50eq.) dabei Schwingungen, die UiO-66 zugeordnet werden können, sowie Schwingungen, die den C-H-Schwingungen des Cysteins zugeordnet werden können.

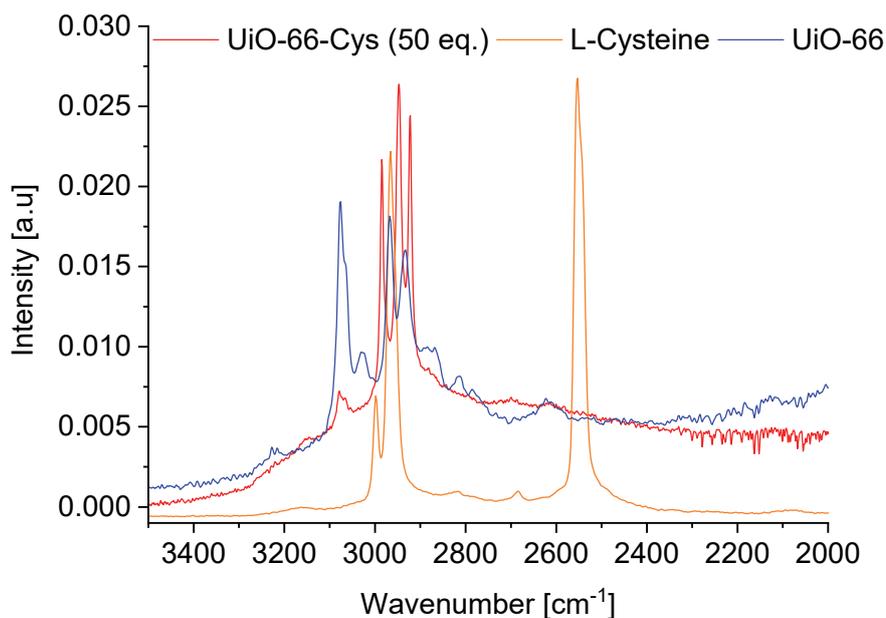


Abbildung 49 Vergleich der aufgenommenen Raman-Spektren von UiO-66-Cys (50eq.), UiO-66 und L-Cysteine im Ausschnitt von 3500-2000 cm⁻¹.

Auch in Abbildung 49 ist deutlich zu sehen, dass die S-H Schwingung, welche bei L-Cys bei rund 2550 Wellenzahlen sehr intensiv vorhanden ist, im modulierten UiO-66-Cys (50eq.) nicht zu sehen ist.

Dies könnte zwei verschiedene Gründe haben. Wenn nur geringe Mengen des Modulators ins MOF eingebaut werden, werden nur wenige Gruppen durch den Laser angeregt und man sieht die Schwingung nur als kleines Signal. Die zweite Erklärung könnte durch das zwitterionische Verhalten von L-Cystein gegeben werden. Für L-Cystein ist in der Literatur bekannt, dass das Proton der Carbonsäure auch zum Amin wandern kann, wodurch ein Zwitterion gebildet wird (siehe Abbildung 50).²²⁵

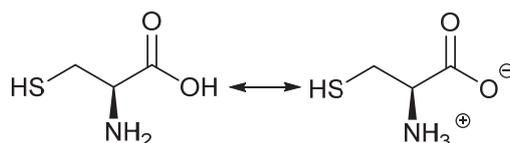


Abbildung 50 Zwitterionischer Charakter von L-Cystein.

In der Literatur ist auch ein Zwitterion für L-Cys bekannt, bei dem das Proton zwischen dem Amin und dem Thiol wandert (siehe Abbildung 51).²²⁵ Dies wäre auch für das modifizierte UiO-66-Cys denkbar, da dieses über das Carboxylat an Zirconium koordiniert ist und somit das Zwitterion aus Abbildung 51 nicht entstehen kann. Für diesen Fall würde man keine S-H Schwingung im Raman-Spektrum mehr beobachten, da nur noch wenige oder sogar keine Thiolgruppen mehr im MOF aufzufinden wären.

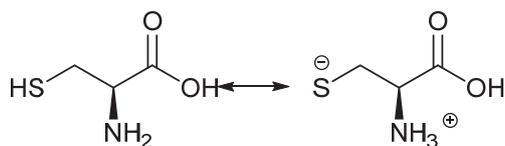


Abbildung 51 Weiteres mögliches Zwitterion von L-Cystein.

Von den hergestellten Produkten wurden im Anschluss rasterelektronenmikroskopische Bilder aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) zeigten kleine, stark agglomerierte Partikel. Die für größere UiO-66 Partikel bekannte oktaedrische Form (siehe Abbildung 13) konnte dabei nicht gefunden werden.⁵¹ REM-Bilder der beiden modulierten UiO-MOFs sind in Abbildung 52 dargestellt.

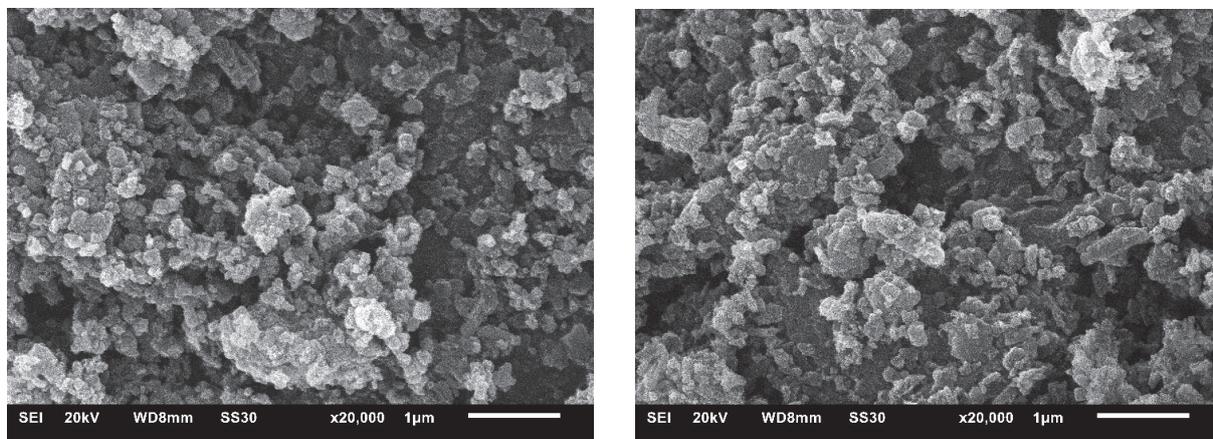


Abbildung 52 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-Cys (30eq.) (links) und UiO-66-Cys (50eq.) rechts.

Es wurden Stickstoffisothermen bei 77 K aufgenommen und die hergestellten Materialien auf Ihre Porosität zu überprüfen. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 53 gezeigt. Die erhaltenen Isothermen zeigen am ehesten ein Typ I/II Mischverhalten mit einem kleinen mikroporösen Anteil bei niedrigen relativen Drücken. Bei höheren relativen Drücken zeigt sich deutlich ein Typ II Verhalten (Isothermentypen sind in Kapitel 1.3.3 beschrieben). Typ II Isothermen deuten auf nicht poröse Materialien oder die Anwesenheit von Makroporen hin.³⁷

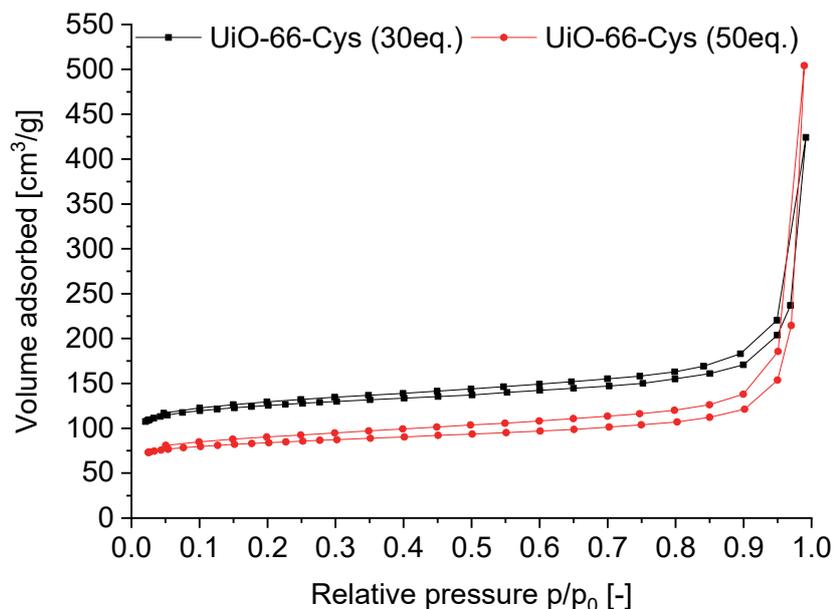


Abbildung 53 Stickstoffisothermen bei 77 K von UiO-66-Cys (30eq.) und UiO-66-Cys (50eq.).

Die ermittelten BET-Oberflächen betragen 482 m²/g für UiO-66-Cys (30eq.) und 321 m²/g für UiO-66-Cys (50eq.). Dies liegt deutlich unter der BET-Oberfläche von modulierten und unmodulierten UiO-66, welche um 1100 m²/g liegen.⁵¹ Die niedrige innere Oberfläche in Kombination mit dem Isothermenverlauf lässt auf eine teilweise Blockierung der Poren deuten (engl. pore blocking). Dabei kann entweder der Modulator so groß sein, dass er die Pore verstopft, oder unreaktierter Modulator liegt in den Poren des MOFs vor. Mit Mercaptoessigsäure wurde ein ähnlich großer Modulator in Kapitel 3.1.2 eingebaut, wobei BET-Oberflächen um 1000 m²/g erhalten wurden. Andere große Modulatoren wie Benzoesäure wurden auch schon erfolgreich in UiO-66 eingebaut, wobei hohe Oberflächen bis 1515 m²/g erzielt wurden.⁶⁶

Aufgrund der Ergebnisse der Stickstoffsorption scheint es wahrscheinlich, dass noch unreaktierter Modulator in den Poren des MOFs vorhanden ist, was im weiteren Verlauf noch untersucht wurde.

Zur weiteren Untersuchung des Einbaus von L-Cys in UiO-66 wurden thermogravimetrische (TGA) Messungen durchgeführt. In Abbildung 54 sind die TGA Messungen von UiO-66-Cys (30eq.) und UiO-66-Cys (50eq.) dargestellt.

In den TGA Kurven (Abb. 54) sind drei signifikante Gewichtsverluste zu sehen. Bis ca. 100 °C werden Lösungsmittelreste aus den Poren des MOFs entfernt. Im zweiten Schritt wird ab ca. 240 °C L-

Cystein zersetzt. Ab ca. 500 °C wird der organische Linker zersetzt und am Ende bleibt ab etwa 550-600 °C nur noch Zirconiumoxid (ZrO₂) übrig.

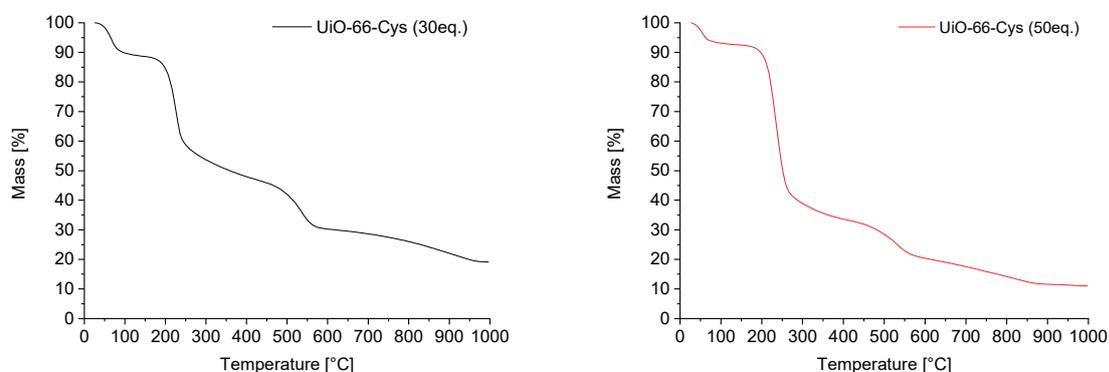


Abbildung 54 Thermogravimetrische Analysen (TGA) von UiO-66-Cys (30eq.) und UiO-66-Cys (50eq.).

Auffällig sind die sehr großen Gewichtsverluste für den Modulator, welcher bei UiO-66-Cys (30eq.) ca. 40 % beträgt und bei UiO-66-Cys (50eq.) sogar 59%. Dieser Wert erscheint sehr hoch in Anbetracht der Tatsache, dass zum Beispiel in der Raman-Spektroskopie nur wenige Schwingungen des Modulators zu sehen waren. Allerdings ist fraglich, ob der Laser bei der Raman-Spektroskopie tief genug in die Probe eindringt, um signifikante Mengen an Cystein in der Probe anzuregen und weiterhin ist es fraglich, ob dann genug von der entstehenden Raman-Strahlung aus dem Material austritt, um zum Gesamtsignal beizutragen. Bei den TGA Messungen wird hingegen die gesamte Probe verbrannt und alle Bestandteile werden detektiert.

Um die Zusammensetzung der hergestellten Materialien weiter zu untersuchen, wurden Elementaranalysen (CHNS) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Vergleich der Elementaranalysen (CHNS) von UiO-66-Cys (30eq.) und UiO-66-Cys (50eq.) mit Literaturwerten für UiO-66.^{24b}

Material	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
UiO-66	34.61	1.68	/	/
UiO-66-Cys (30eq.)	28.24	4.60	6.13	9.02
UiO-66-Cys (50eq.)	30.72	4.95	8.60	11.10

Auch die Elementaranalyse bestätigte hohe Werte an Modulator, ersichtlich an den hohen Mengen an Schwefel und Stickstoff. Vergleicht man die Schwefelwerte mit den Werten in Kapitel 3.1.2, bei denen der Modulator Mercaptoessigsäure wie L-Cystein je ein Atom Schwefel pro Molekül enthält, zeigt sich, dass die Werte etwa doppelt so hoch sind wie bei den Mercaptoessigsäure-modulierten MOFs. Diese wiesen schon einen hohen Anteil an Defekten auf, weshalb auch hier die Vermutung nahe liegt, dass noch Modulator in den Poren des MOFs unreaktiert vorhanden ist. Die Ursache für diese Vermutung ist die schlechte Löslichkeit des Modulators in DMF. In den Versuchen wurde im Folgenden überlegt mehr Salzsäure während der Synthese zuzugeben, da Marshall *et al.* schon feststellten, dass HCl als weiterer Modulator einen entscheidenden Einfluss auf z.B. die Kristallinität Ihrer Aminosäurefunktionalisierten

MOFs hatte. Weiterhin wurde geplant als Lösungsmittel ein DMF/Wasser-Gemisch zu verwenden. Eine Vermutung für übriggebliebenes Cystein in den MOF-Poren war die Löslichkeit von Cystein in DMF. Auch hierfür kann die Zugabe von mehr HCl sinnvoll sein, da L-Cystein in Salzsäure ein L-Cystein Hydrochlorid Monohydrat bildet, welches in Wasser besser löslich ist.

Es zeigte sich außerdem, dass in saurer Lösung die Oxidation von L-Cystein zu L-Cystin (Abbildung 55), dem über eine Disulfidbrücke verknüpfte Dimer von L-Cystein deutlich verlangsamt wird.

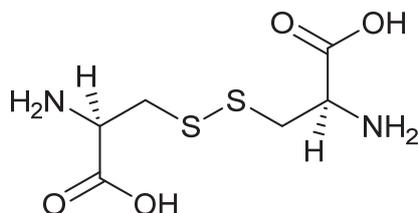


Abbildung 55 Struktur von L-Cystin.

Reduziert man die Menge an HCl während der Synthese, so kann im Raman-Spektrum das Auftauchen einer S-S-Schwingungsbande beobachtet werden. Diese findet man bei 506 cm^{-1} und ist bei Verwendung der üblichen HCl Menge kaum bis gar nicht zu sehen (Abbildung 56).

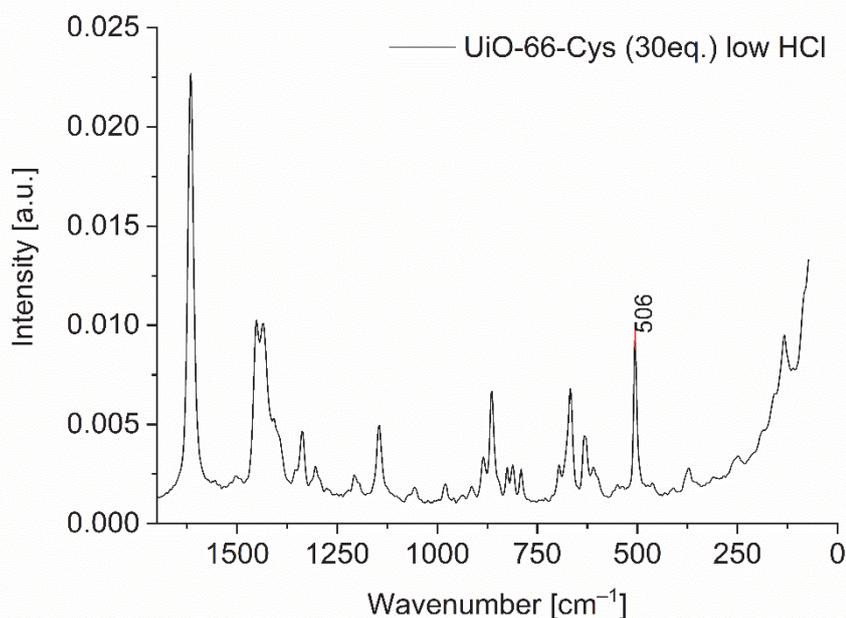


Abbildung 56 Raman-Spektrum von UiO-66-Cys (30eq.) mit halber Menge HCl während der Synthese.

Um zu klären, ob der Modulator in den MOF-Poren unregiiert vorlag oder eingebaut wurde, wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurden alle folgenden Ansätze nur mit 10 oder 30 Äquivalenten L-Cystein synthetisiert, da hier die BET-Oberfläche sehr niedrig war.

Weiterhin wurden Ansätze erstellt, bei denen die Menge an HCl während der Synthese verdoppelt wurde, um so die Löslichkeit von L-Cys zu Erhöhen und als zusätzlicher Modulator die MOF-Bildung zu unterstützen (zu HCl als Modulator in UiO-66 siehe Kapitel 1.2.2).

Das Waschprotokoll wurde auch angepasst. So wurden alle Proben erst in DMF gewaschen, dann zweimal über Nacht in Wasser refluxiert und anschließend wurde das Lösungsmittel gegen Methanol ausgetauscht und die Proben im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Es wurden vier neue Ansätze erstellt. Die Einzelheiten dazu sind in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3 Optimierungsversuche für die Synthese von UiO-66-Cys

Ansatzname	Äquivalente L-Cys (eq.)	Anpassung
BM 7-6A	10	-
BM 7-6B	10	Doppelte Menge HCl
BM 7-7	30	Doppelte Menge HCl
BM 7-8	10	DMF:Wasser Gemisch 4:1

Nach der Synthese und dem neuen Waschprotokoll wurden die in Abbildung 57 abgebildeten Pulverröntgendiffraktogramme erhalten

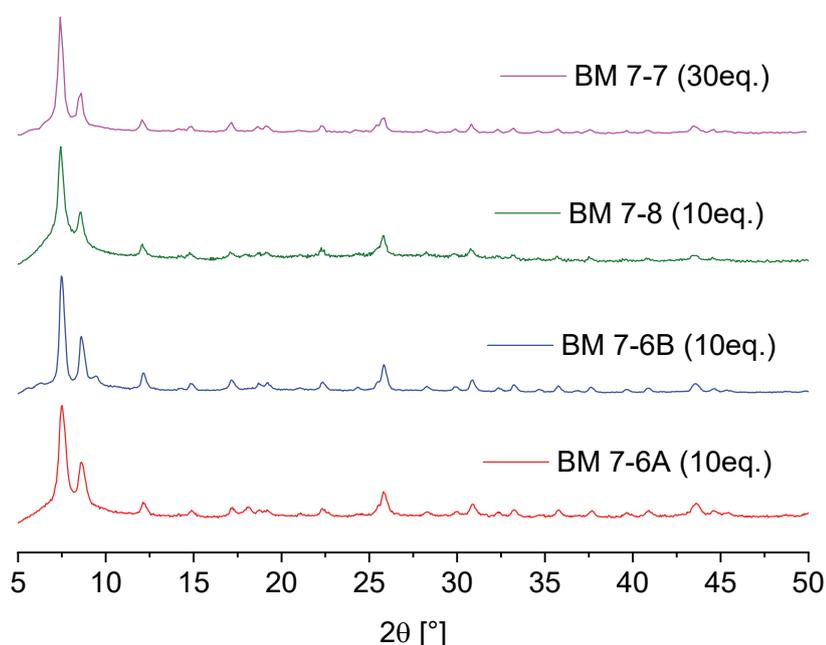


Abbildung 57 Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von BM 76A, BM 7-6B, BM 7-7 und BM 7-8 (Details zu den Ansätzen siehe Tabelle 3).

Anhand der PXRD-Daten sieht man, dass eine Erhöhung der eingesetzten Menge an HCl zu einer deutlichen Verbesserung der Kristallinität der Produkte (zu sehen für BM 7-6B und bei BM 7-7) im Gegensatz zu allen anderen PXRDs führte.

Die Raman-Spektren der hergestellten MOFs waren den in Abbildung 47 gezeigten Spektren sehr ähnlich. Auch hier zeigten sich wieder die schon vorher beschriebenen zusätzlichen C-H Schwingungen im Bereich von 2900-3100 cm^{-1} , aber keine sichtbaren C-S oder S-H Schwingungen (siehe Abbildung 58).

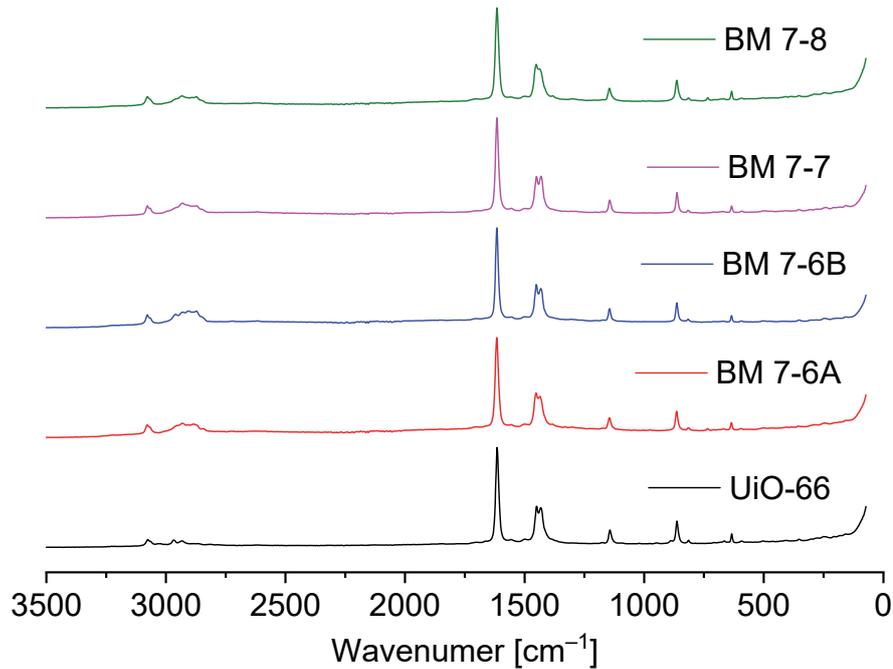


Abbildung 58 Vergleich der Raman-Spektren von BM 7-6A, BM 7-6B, BM 7-7 und BM 7-8 mit UiO-66.

Es wurde bei den beiden durch Ihre erhöhte Kristallinität interessanten Produkten BM 7-6B und BM 7-7 auch der Ausschnitt des Raman-Spektrums im Bereich von 2200-3500 cm^{-1} betrachtet (Abbildung 59), wobei sich aber kein Unterschied zu den vorherigen Synthesen (Abb. 49) zeigte. Auch hier sieht man zusätzliche C-H Schwingungen, die zu denen von L-Cystein passen.

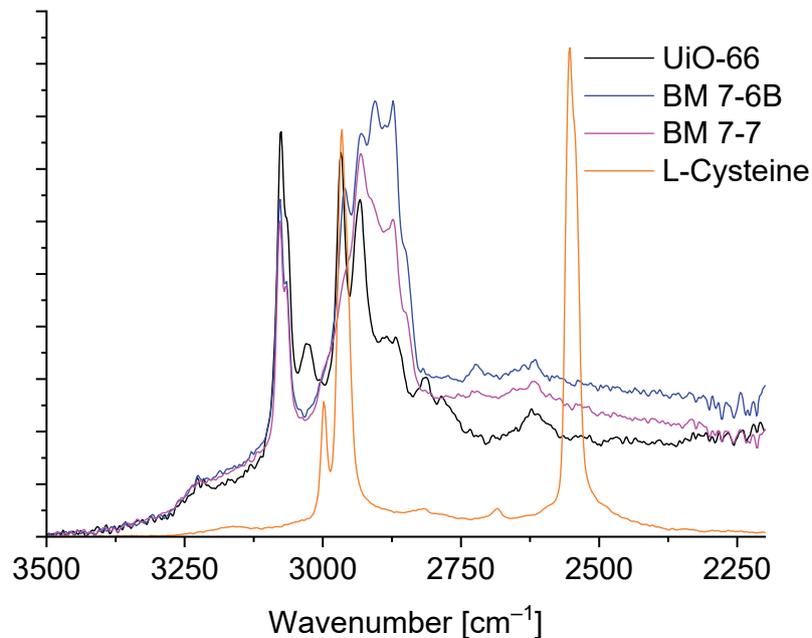


Abbildung 59 Vergleich der aufgenommenen Raman-Spektren von BM 7-6B, BM 7-7 mit UiO-66 und L-Cysteine im Ausschnitt von 3500-2200 cm^{-1} .

Für BM 7-6B und BM 7-7 wurden Stickstoffisothermen bei 77 K gemessen (Abb. 60). Dabei wurden die in Abbildung 60 gezeigten Isothermen erhalten. Beide Isothermen zeigen ein gemischtes Typ I/II Verhalten. Bei niedrigen relativen Drücken p/p_0 zeigt sich deutlich das Verhalten einer Typ I Isotherme, was auf das Vorhandensein von Mikroporen hindeutet. Im weiteren Verlauf zeigt die Isotherme eher ein Typ II Verhalten, was durch Makroporen durch Agglomeration kleiner Partikel erklärt werden könnte.

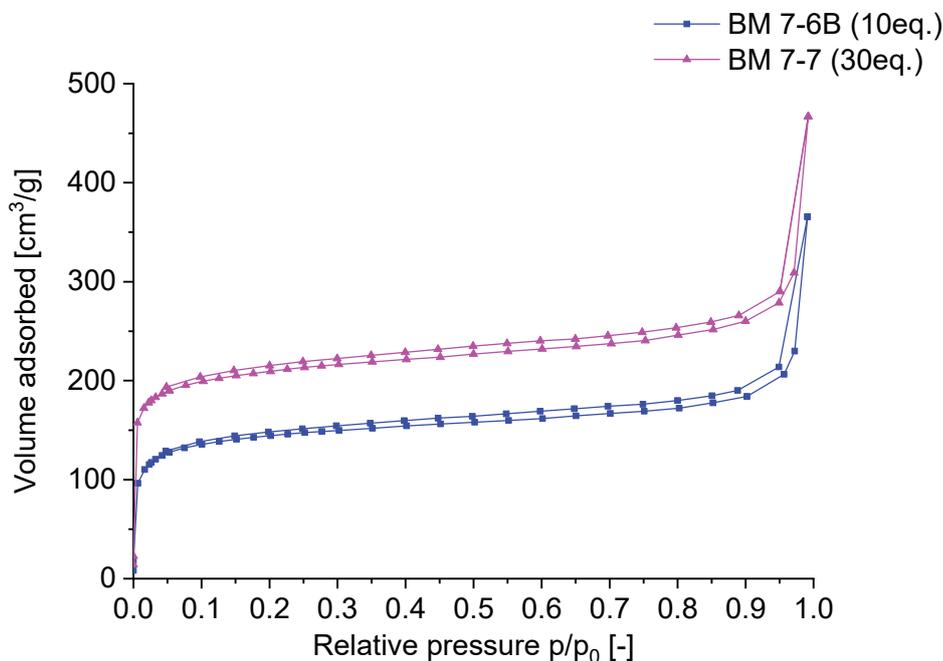


Abbildung 60 Stickstoffisothermen (bei 77 K) von BM 7-6B und BM 7-7.

In Tabelle 4 werden die BET Oberflächen aus den vier gemessenen Isothermen (Abb. 53 und Abb 60) verglichen.

Tabelle 4 Gemessene BET-Oberflächen für UiO-Cys (30eq.), UiO-66-Cys (50eq.), BM 7-6B (10eq.) und BM 7-7 (30eq.)

Material	BET-Oberfläche [m²/g]
UiO-66-Cys (30eq.)	482
UiO-66-Cys (50eq.)	321
BM 7-6B (10eq.)	556
BM 7-7 (30eq.)	803

Es zeigt sich, dass die BET Oberflächen durch das Erhöhen der HCl Menge und das verbesserte Waschprotokoll deutlich erhöht werden konnten. Zudem zeigt sich von BM 7-6B zu BM 7-7, dass die BET-Oberfläche durch das Erhöhen der Modulatormenge in der Synthese erhöht werden konnte, was auf eine größere Anzahl an Defektstellen hindeutet.

Es wurden rasterelektronenmikroskopische Bilder der Produkte BM 7-6B (Abb. 61) und BM 7-7 (Abbildung 62) aufgenommen und EDX-Mappings (EDX = Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy dispersive X-Ray spectroscopy) der Proben durchgeführt um die Verteilung der Elemente Zr, und S im MOF zu messen. Wenn sich nur dort Schwefel findet, wo auch Zirconium zu finden ist, so

spricht dies für einen erfolgreichen Einbau des Modulators ins MOF. Für BM 7-6B (Abb. 61) eignen sich kleine stark agglomerierte Partikel. Betrachtet man eins dieser Agglomerate im EDX-Mapping, so finden sich nur dort, wo auch große Mengen Zirconium sind, größere Mengen an Schwefel, sodass von einem Einbau des Modulators ins MOF ausgegangen werden kann.

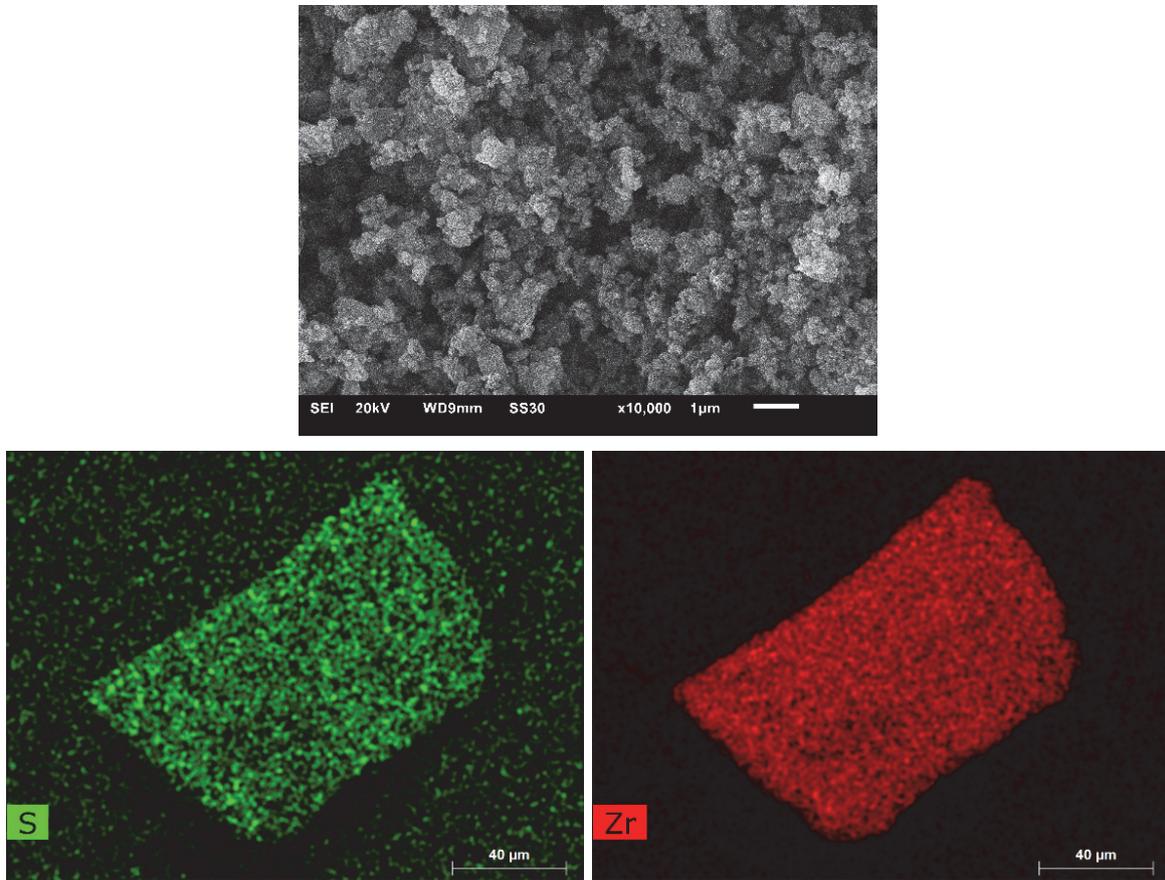


Abbildung 61 Rasterelektronenmikroskop Bilder und EDX-Mapping (Schwefel grün, Zirconium rot) von BM 7-6B.

In gleicher Art und Weise wurde auch BM 7-7 analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 62 gezeigt. Auch hier wurden kleine agglomerierte Partikel gefunden und das EDX-Mapping zeigte Schwefel dort, wo Zirconium bzw. MOF zu sehen war. Auch hier kann von einem Einbau des Modulators ins MOF ausgegangen werden.

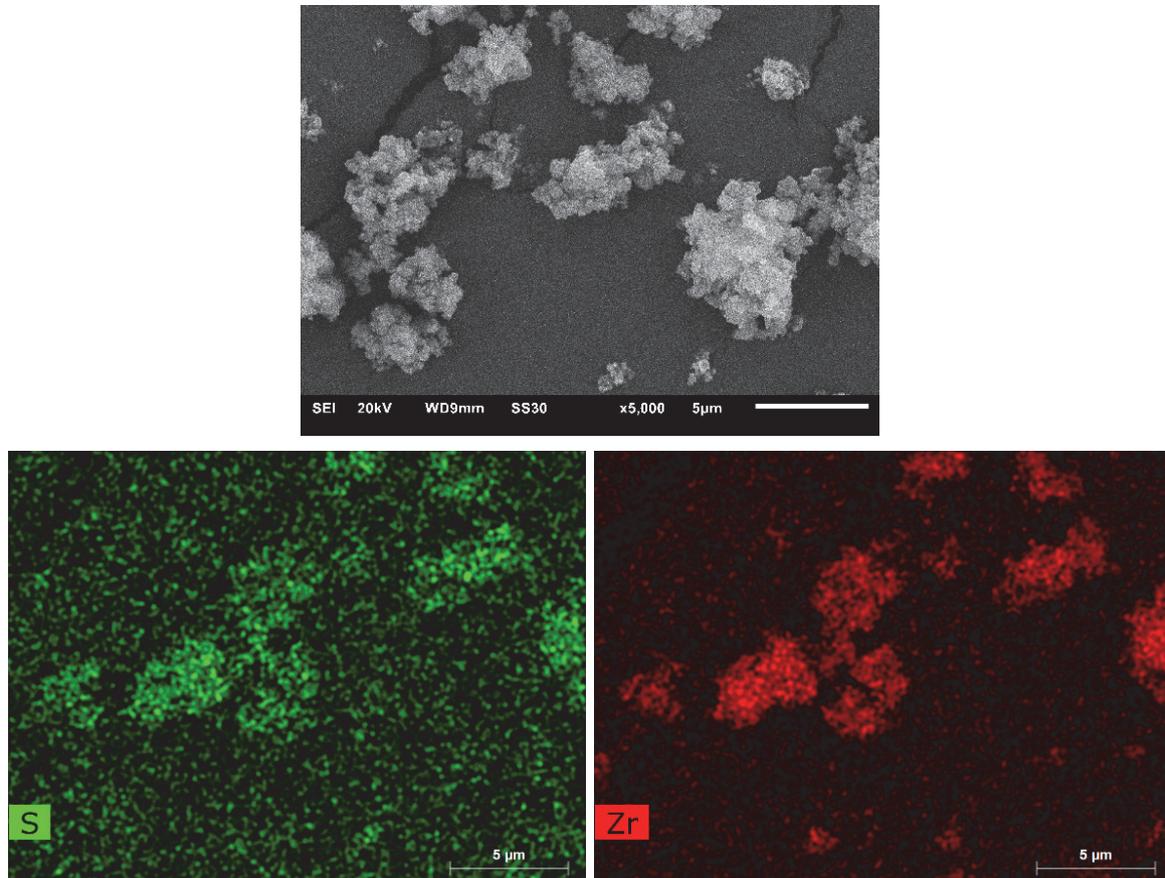


Abbildung 62 Rasterelektronenmikroskop Bilder und EDX-Mapping (Schwefel grün, Zirconium rot) von BM 7-7.

Diese Ergebnisse von Stickstoff-Adsorption der REM-EDX Untersuchungen sprechen dafür, dass erfolgreich L-Cystein in das Gerüst von UiO-66 eingebaut wurde und das bei den ersten Synthesen tatsächlich unreaktiver Modulator in den Poren verblieb und diese verstopfte („pore blocking“). Durch das Anpassen der Synthesebedingungen und der Waschschrte konnten die Eigenschaften der Materialien deutlich verbessert werden. Es stehen allerdings noch die genaue Bestimmung der Defektstellen mittels TGA, sowie die Bestimmung des Linker-zu-Modulator-Verhältnisses mit Auflösungs-NMR ($^1\text{H-NMR}$) aus.

Die Oberflächen lagen auch nach der Syntheseoptimierung immer noch unter den in Kapitel 3.1.2 gezeigten Oberflächen für mit Mercaptoessigsäure moduliertes UiO-66. Zudem konnten diese Materialien (UiO-66-MAC) mit kürzeren Waschzeiten und damit einhergehend mit viel weniger Lösungsmittelverbrauch hergestellt werden.

Zeitgleich zu den optimierten Synthesen mit L-Cys wurden Versuche mit Mercaptoessigsäure durchgeführt (Kapitel 3.1.2). Diese waren durch die höhere Porosität bei hoher Schwefelmenge für potenzielle Anwendung wie die Filtration von Schwermetallen aus wässriger Lösung interessanter, weshalb die hier vorgestellten Versuche mit L-Cystein eingestellt wurden.

4.2 Lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch (SALE) in UiO-66 mit Mercaptoessigsäure

4.2.1 Synthese von verschiedenen defekthaltigen UiO-66

Neben der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Eintopfsynthesen von UiO-66 mit dem Thiol-funktionalisierten Modulator Mercaptoessigsäure (Abbildung 63) wurde auch ein postsynthetischer Ansatz zur Funktionalisierung versucht. Diese Arbeit wurde im Rahmen der Betreuung der Bachelorarbeit von Herrn Tim Müller neben den Eintopfsynthesen, die in der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Publikation veröffentlicht wurden, bearbeitet.

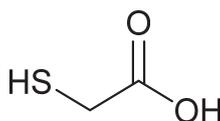


Abbildung 63 Strukturformel für Mercaptoessigsäure (MAA, HMAc)

Für die postsynthetische Modifizierung wurde ein lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch (SALE) untersucht, der für UiO-66 mit Mercaptoessigsäure auch schon literaturbekannt ist.⁷²

In der hier gezeigten Arbeit sollte aber eine systematische Untersuchung des Einflusses der Defektstellen des verwendeten MOFs im SALE Prozess untersucht werden. Shearer *et al.* zeigten 2016, dass das Vorhandensein von Defekten für PSE-Reaktionen (postsynthetic ligand exchange) sehr wichtig sein kann.⁷¹

In der folgenden Studie wurden vier verschiedene UiO-66 hergestellt. Dabei sollte möglichst defektarmes UiO-66 hergestellt werden und UiO-66 moduliert mit Salzsäure, Benzoesäure und Essigsäure. Nachfolgend sollte dann Mercaptoessigsäure durch einen SALE-Prozess in UiO-66 eingebracht werden und die Menge an Mercaptoessigsäure im MOF bestimmt werden. Dabei sollte untersucht werden, ob die Menge an Defektstellen, bzw. der jeweils eingesetzte Modulator einen Einfluss auf den Einbau der Mercaptoessigsäure zeigen.

Zuerst sollten vier verschiedene UiO-66 Synthesen durchgeführt werden, um verschieden defekthaltiges UiO-66 herzustellen. Dabei sollte UiO-66-md (wobei md für defektarm oder engl. medium defects steht) zuerst hergestellt werden. In perfektem UiO-66 besitzt jede SBU die Koordinationszahl = 12, also wird jede SBU wie in Kapitel 1.2.1 beschrieben über 12 Terephthal-Moleküle, also den organischen Linker, mit benachbarten SBUs verknüpft. Die verbreiteten Syntheserouten im Autoklaven bei 120 °C führen meist zu Koordinationszahlen nahe 11 und sind somit nicht defektfrei.⁵² Um ein defektärmeres UiO-66 zu synthetisieren, nutzten Shearer *et al.* eine Syntheseroute bei 220 °C im Autoklaven.⁵¹

Die Synthesen der modulierten MOFs (mit HCl = Salzsäure, BS = Benzoesäure und Ac = Essigsäure) erfolgte nach literaturbekannten Synthesen. Diese sind in Kapitel 5 näher beschrieben.

Alle Synthesen resultierten in farblosen, kristallinen Pulvern. Die Pulver wurden mittels PXRD untersucht (Abb. 64) und mit einem aus einer Einkristallstrukturanalyse simulierten Diffraktogramm von UiO-66 verglichen. Alle Diffraktogramme stimmen gut mit dem simulierten Diffraktogramm von UiO-66 überein. Es sind schmale, scharfe Reflexe zu erkennen, was auf eine große Menge kristalliner Anteile schließen lässt.

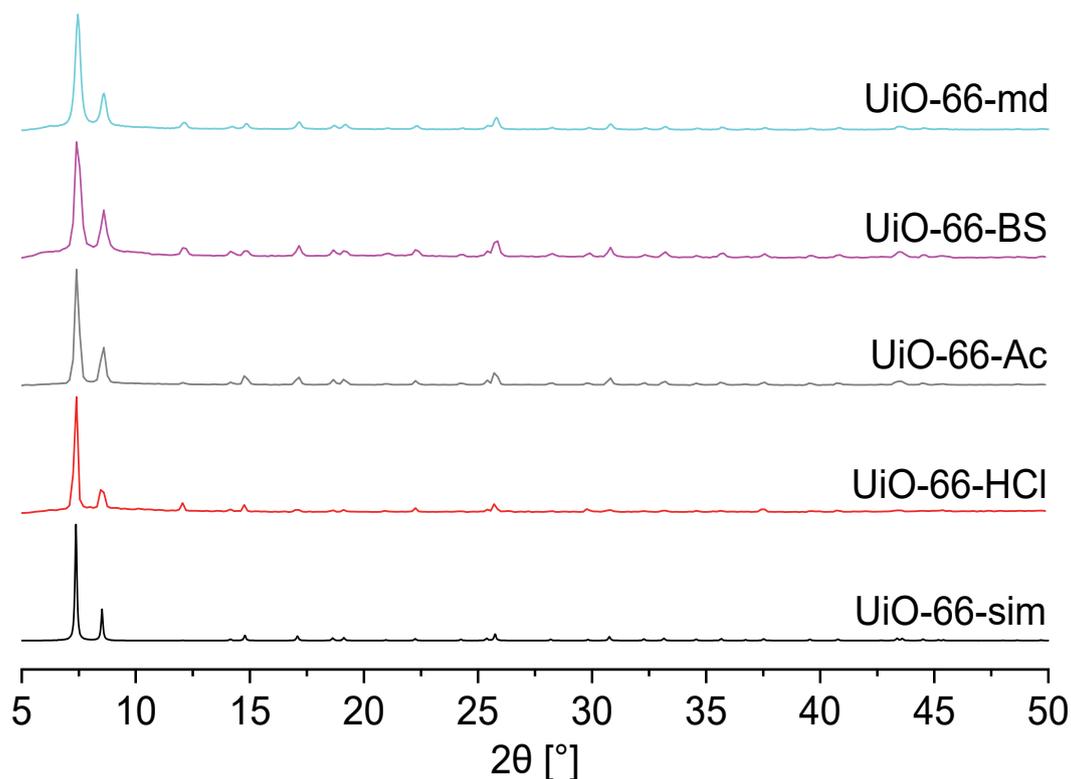


Abbildung 64 Vergleich der Pulverdiffraktogramme von UiO-66-md, -BS, -Ac und -HCl im Vergleich mit einem simulierten Pulverröntgendiffraktogramm von UiO-66. Simulation berechnet aus der cif-Datei CCDC837796.⁵²

Für die Modulation mit Benzoesäure ist es bekannt, dass es häufig zu missing-cluster Defekten in UiO-66 kommt, wodurch die **fcu**-Phase wie in Kapitel 1.4.1 beschrieben, in die sogenannte **reo**-Phase übergeht.⁶⁶

Die **reo**-Phase kann zuverlässig mittels Pulverröntgendiffraktogrammen identifiziert werden. Dabei findet sich bei $2^\circ 2\theta$ ein breiter Reflex, der in der Literatur auch oft als „broad peak“ bezeichnet wird.⁶⁶ Daher wurde ein zusätzliches PXRD von UiO-66-BS im Bereich von $2\text{-}50^\circ 2\theta$ aufgenommen, um einen möglichen „broad peak“ identifizieren zu können (Abb. 65). Im aufgenommenen Diffraktogramm erkennt man bei $2^\circ 2\theta$ den genannten „broad peak“, was auf das Auftreten der **reo**-Phase zurückgeführt wird.

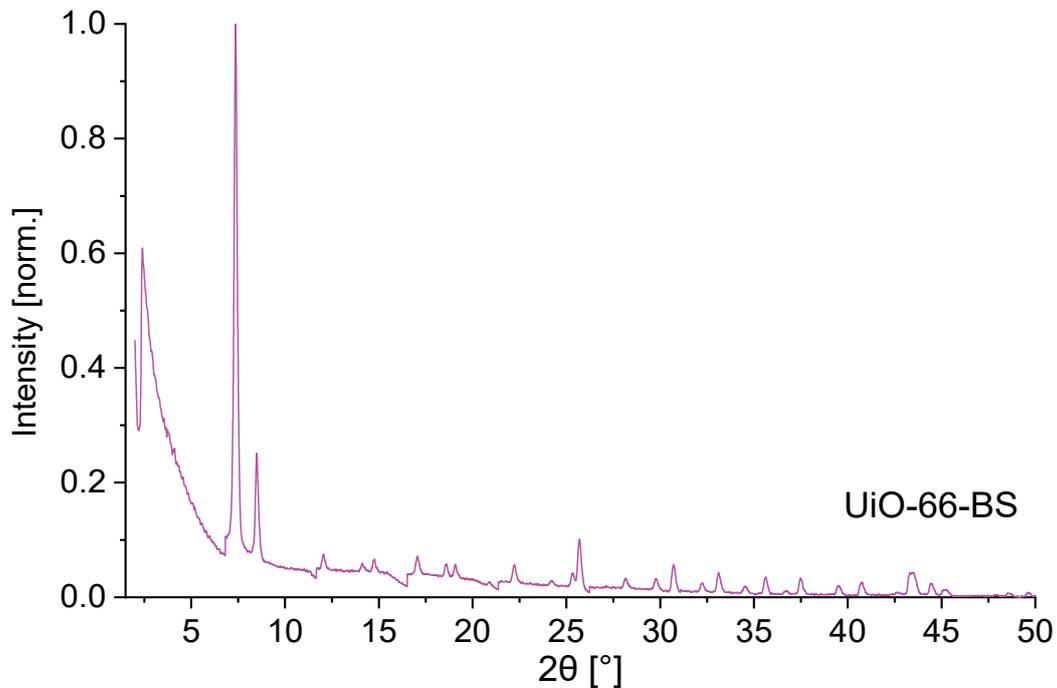


Abbildung 65 Pulverröntgendiffraktogramm von UiO-66-BS im Bereich von $2\text{-}50^\circ 2\theta$.

Von allen hergestellten MOFs wurden Schwingungsspektren (Infrarot- und Raman-Spektroskopie) angefertigt, um den erfolgreichen Einbau des Linkers in das Kristallgerüst von UiO-66 zu untersuchen. Abbildung 66 zeigt das IR-Spektrum aller vier hergestellten MOFs im Vergleich mit Terephthalsäure. Dabei achtet man vor allem auf die Carboxylatschwingungen bei 1590 und 1400 cm^{-1} und auf die OH Streckschwingung der Carbonsäure bei 1280 cm^{-1} , welche im MOF nicht mehr vorhanden sein sollte. Dies ist für alle gebildeten MOFs der Fall. Bei 1510 und 1150 cm^{-1} sind Banden der C-C-Gerüstschwingung des Terephthalats zu erkennen. Bei ca. 1000 und 1100 cm^{-1} sind in UiO-66-BS zusätzliche Gerüstschwingungen des Benzoats, also des Modulators, zu sehen.⁶⁶

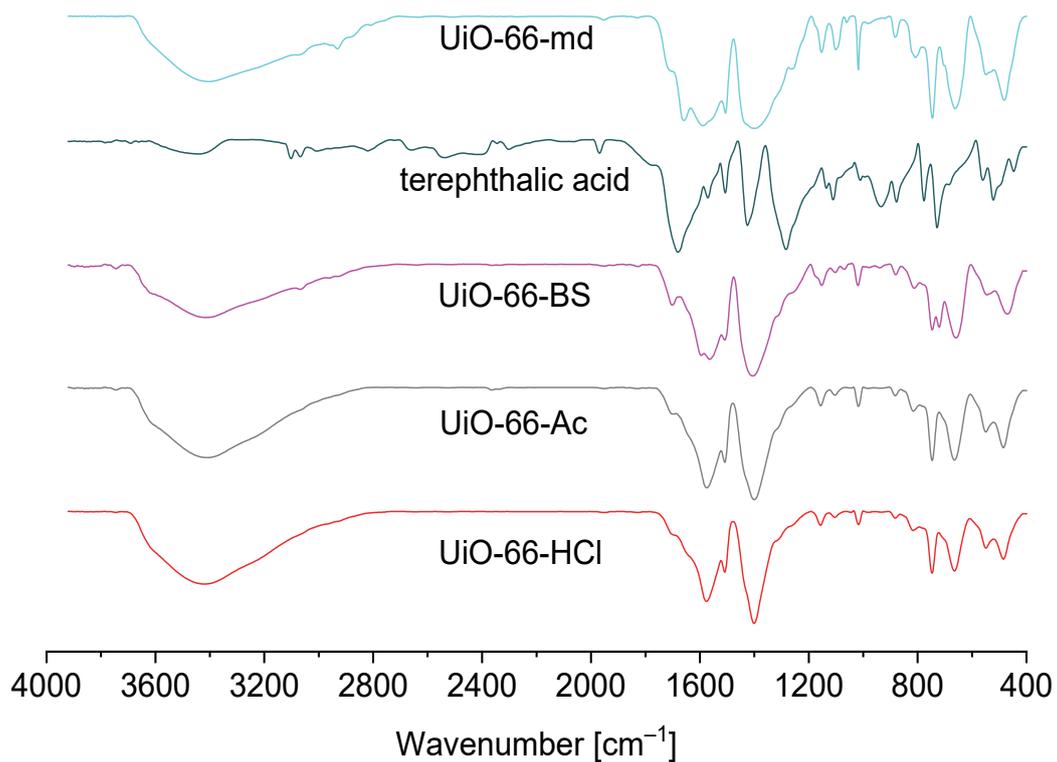


Abbildung 66 Vergleich der IR-Spektren von UiO-66-md, UiO-66-BS, UiO-66-Ac und UiO-66-HCl mit dem organischen Linker Terephthalsäure.

Es wurden auch Raman-Spektren der hergestellten MOFs aufgenommen. Dabei können, wie bei der IR-Spektroskopie, funktionelle Gruppen analysiert werden, aber auch C-C Schwingungsbanden detektiert werden, welche im IR-Spektrum nur schwach zu sehen sind. Auch hier wurden die vier hergestellten MOFs mit dem organischen Linker Terephthalsäure verglichen (Abb. 67).

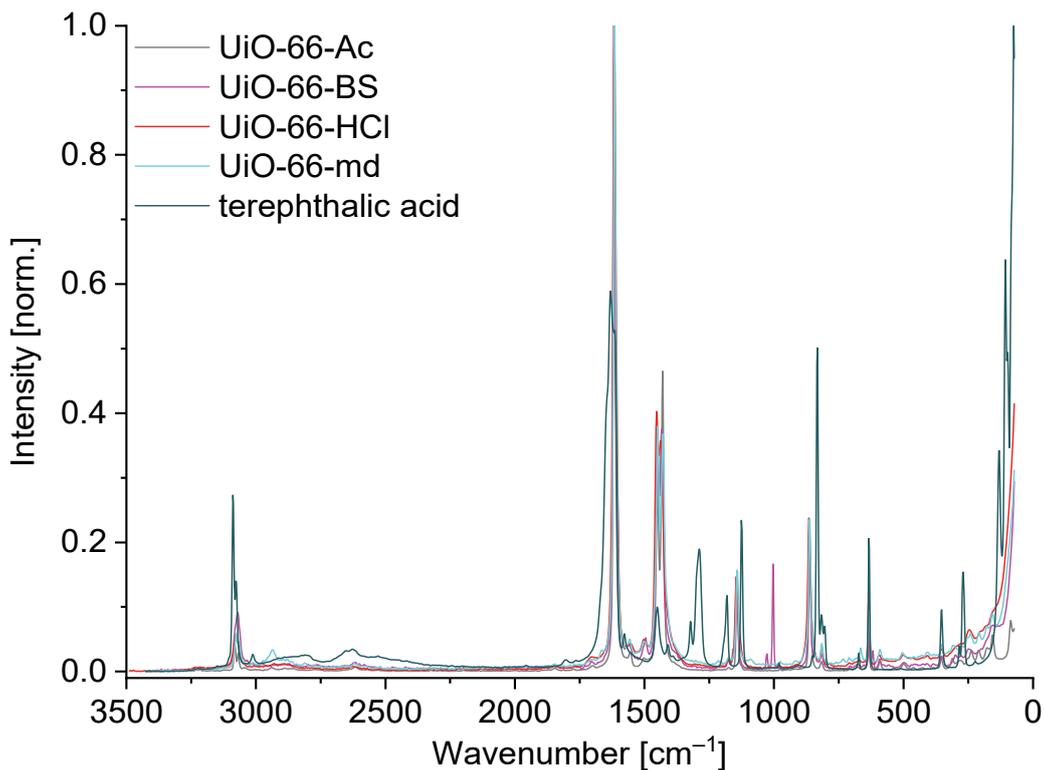


Abbildung 67 Vergleich der Raman-Spektren von UiO-66-md, UiO-66-BS, UiO-66-Ac und UiO-66-HCl mit dem organischen Linker Terephthalsäure.

Die im Spektrum der Terephthalsäure deutlich sichtbare C-O Streckschwingung der Carbonsäure bei 1290 cm^{-1} verschwindet sichtbar für alle MOFs, was auf einen erfolgreichen Einbau der Carbonsäure als Carboxylat schließen lässt. Dies erkennt man weiterhin daran, dass alle UiOs bei 1450 cm^{-1} Carboxylat-Schwingungen (O-C-O) zeigen. Weiterhin erkennt man die starken C-C Streckschwingungen des aromatischen Linkers bei 1610 cm^{-1} . UiO-66-BS weist weitere Schwingungen bei 1170 und 620 cm^{-1} , welche vom Modulator Benzoesäure verursacht werden, und eine weitere O-C-O Carboxylat-Streckschwingung bei 1435 Wellenzahlen auf. UiO-66-Ac zeigt bei ca. 3000 Wellenzahlen C-H Schwingungen vom Modulator. Ein ähnlicher Effekt trat auch in Kapitel 3.1.2 bei der Verwendung von Mercaptoessigsäure als Modulator auf.

Um die hergestellten MOFs weiter zu charakterisieren, wurden Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (REM) angefertigt.

Abbildung 68 zeigt die REM-Bilder von UiO-66-Ac.

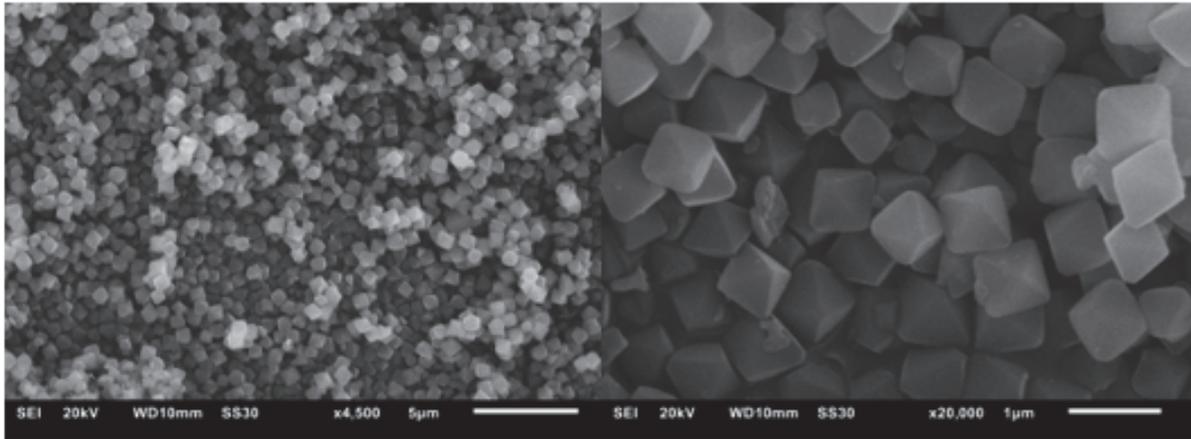


Abbildung 68 REM-Aufnahmen von UiO-66-Ac.

Die Größe der Partikel wurde händisch bestimmt. Die Partikel wiesen eine Größe zwischen 400 und 600 μm auf. Im rechten Bild erkennt man eine oktaedrische Struktur, die für UiO-66 in der Literatur für modulierte UiO-66 auch schon beschrieben wurde (siehe Kapitel 1.2.2). Bei der Verwendung von hohen Mengen an Essigsäure als Modulator erhielten Shearer *et al.* 1 μm große MOF Partikel, die ebenfalls eine oktaedrische Form aufwiesen.⁵¹

Es wurden ebenfalls für UiO-66-BS REM-Bilder aufgenommen. Diese sind in Abbildung 69 gezeigt.

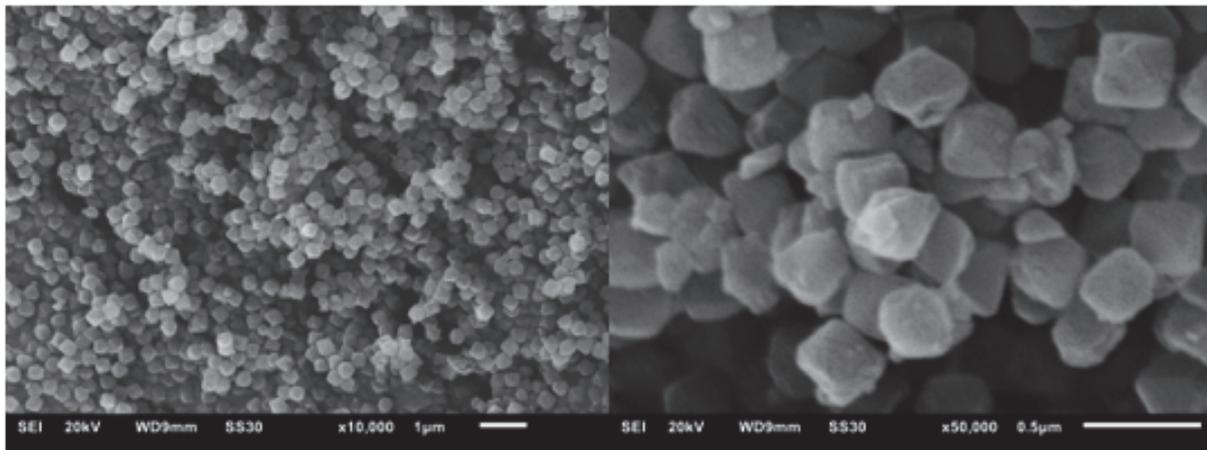


Abbildung 69 REM-Aufnahmen von UiO-66-BS

Auch für UiO-66-BS zeigt sich die oktaedrische Partikelform an separiert vorliegenden Partikeln, wobei die Kanten nicht so scharf bzw. definiert wirken wie bei UiO-66-Ac. In Abbildung 13 (Kapitel 1.2.2) sieht man, dass UiO-66 mit steigender Modulatormenge in die oktaedrische Partikelform übergeht. Die Partikel weisen eine Größe zwischen 300 und 500 μm auf.

Von UiO-66-HCl wurden keine REM-Aufnahmen gemacht, da im späteren Verlauf die SALE-Experimente nur mit UiO-66-md, UiO-66-Ac und UiO-66-BS durchgeführt wurden.

Abschließend wurden auch von UiO-66-md REM-Bilder aufgenommen. Diese sind in Abbildung 70 abgebildet.

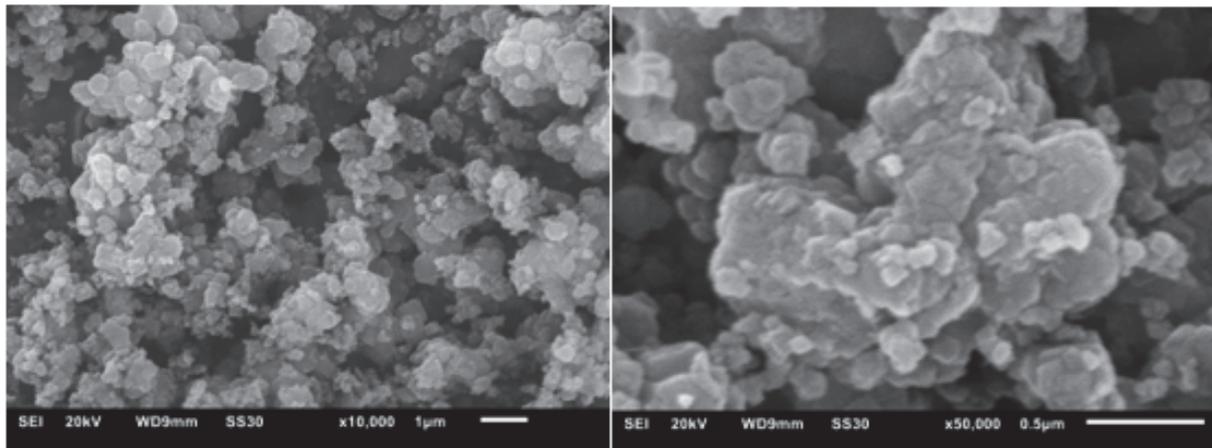


Abbildung 70 REM-Aufnahmen von UiO-66-md

Es entstanden deutlich kleinere MOF-Partikel, die stark agglomeriert sind und keine klar erkennliche Struktur aufweisen. Shearer *et al.* fanden in Ihren Untersuchungen auch sehr kleine Partikel mit einer Größe zwischen 100-200 nm, fanden jedoch die bekannte Oktaederstruktur.⁵¹ Dabei ist die Struktur kein Hinweis auf die Anzahl an Defekten und das Gelingen der Reaktion.

Eine zentrale Eigenschaft von MOFs ist die Porosität. Um diese zu testen wurden Stickstoffisothermen bei 77 K aufgenommen. Die Isothermen sind in Abbildung 71 gezeigt. Alle hergestellten MOFs zeigen Typ I Isothermen, was auf die Anwesenheit von Mikroporen hinweist.³⁷

Alle hergestellten MOFs desorbieren Stickstoff ohne das Auftreten einer Hysterese.

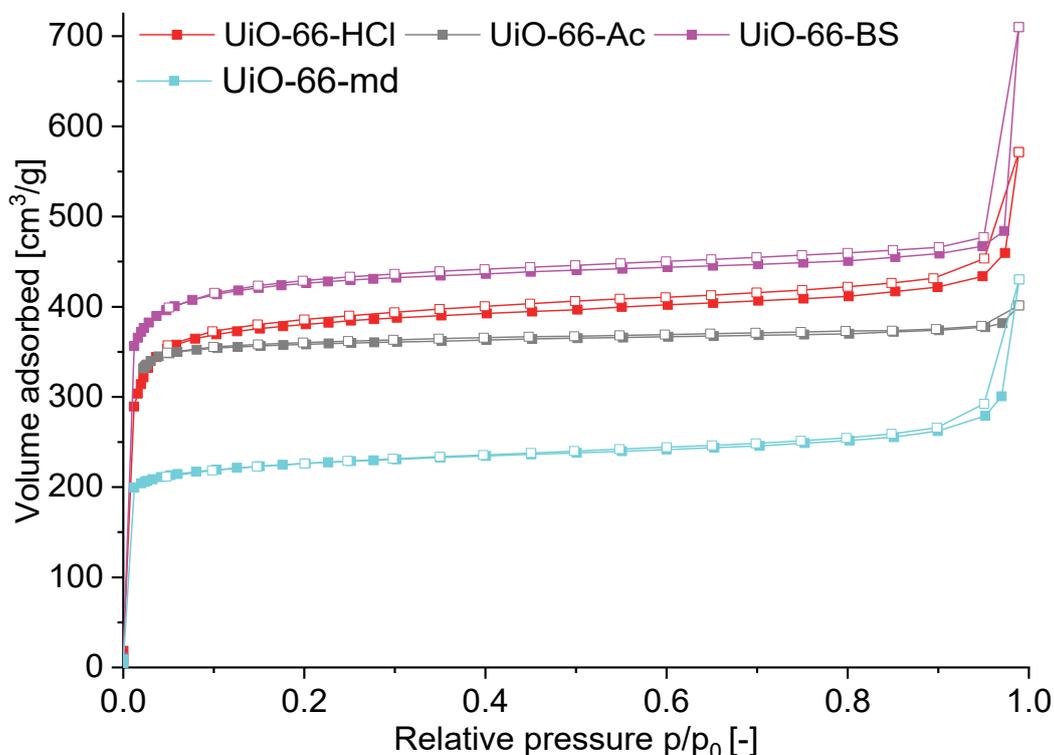


Abbildung 71 Stickstoffisothermen von UiO-66-md, UiO-66-HCl, UiO-66-Ac und UiO-66-BS aufgenommen bei 77 K. Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und unausgefüllte Symbole die Desorption.

Die erhaltenen BET-Oberflächen und ein Vergleich mit Literaturwerten sind in Tabelle 5 dargestellt. Die BET-Oberflächen wurden mit der Mehrpunkt-BET Methode (engl. Multi-point BET) im relativen Druckbereich von 0,01 bis 0,05 bestimmt.

Tabelle 5 Vergleich der gemessenen BET-Oberflächen von UiO-66-md, -HCl, -Ac und -BS mit Literaturwerten.

Material	S _{BET} Literatur [m ² /g]	S _{BET} gemessen [m ² /g]
UiO-66-md	1100 ^a	893
UiO-66-HCl	700-1580 ^{a,b}	1324
UiO-66-Ac	1350-1520 ^b	1556
UiO-66-BS	1500 ^c	1689

^a Literaturstelle 52, ^b Literaturstelle 51, ^c Literaturstelle 66.

UiO-66-md zeigt die geringste BET-Oberfläche. Bei Verwendung der verschiedenen Modulatoren steigt die BET-Oberfläche an. Dies entspricht deutlich dem Trend der Literatur. Die gemessenen Werte liegen

alle im Bereich der Literaturwerte und übersteigen diese teilweise leicht. Es ist in der Literatur bekannt, dass die BET-Oberfläche von UiO-66 mit der Anzahl an Defekten ansteigt (siehe Kapitel 1.2.2).^{51,226} Dadurch erklärt es sich, dass die BET-Oberfläche bei UiO-66-md am geringsten ist. Bei Verwendung von HCl steigt die Menge an Defekten und damit einhergehend die innere Oberfläche. Für Essigsäure und Benzoesäure ist es bekannt, dass mit diesen Modulatoren eine große Menge an Defekten erzeugt werden kann.^{51,66} Bei Verwendung von Benzoesäure kommt es dabei häufig zu missing-cluster Defekten und bei Essigsäure, als schwächere Säure, kommt es bevorzugt zu missing-linker Defekten.^{51,66,226}

Um zu bestimmen, wie defektreich oder -arm die hergestellten MOFs sind, kann man ein Verfahren nutzen, das auf thermogravimetrischen Messungen (TGA) beruht und von Shearer *et al.* vorgestellt wurde. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich in Kapitel 3.1.2.^{51,208}

Dabei werden TGA-Messungen durchgeführt und die Restmasse am Ende der Verbrennung wird auf 100% normiert (Abbildung 72), da man davon ausgeht, dass am Ende der Zersetzung der MOFs nur noch reines Zirconiumoxid ZrO_2 übrigbleibt und alle organischen Anteile vollständig verbrannt wurden. In den TGA Kurven kann man mehrere Stufen erkennen. Bei ca. 95 °C wird restliches Methanol aus den Poren des MOFs entfernt. Bis 200 °C werden höher siedende Lösemittelreste wie Wasser oder DMF, die auch an Defektstellen koordinieren können, entfernt. Zwischen 200 und 300 °C kommt es zur in Kapitel 1.2.1 beschriebenen Dehydroxylierung der SBU. Danach, je nach Modulator auch überlappend oder sogar früher, kommt es zur Zersetzung der jeweiligen Modulatoren, abhängig von deren Zersetzungstemperaturen. Für UiO-66-BS beobachtet man die Zersetzung des Modulators ab ca. 390 °C. An diese Zersetzung schließt sich direkt die Zersetzung des organischen Linkers an, welcher bei ca. 540 °C abgeschlossen ist. Bei UiO-66-md beobachtet man keine Modulatorzerersetzung, da hier kein Modulator eingesetzt wurde. Die Zersetzung des organischen Linkers beobachtet man ab ca. 350 °C direkt angeschlossen an die Dehydroxylierung. Bei UiO-66-Ac wird zwischen 200 und 350 °C der Modulator zersetzt und dann folgt die Dehydroxylierung bis ca. 400 °C und im Schritt danach folgt die Zersetzung des Linkers. Bei allen UiOs zeigt sich ab ca. 550 °C die vollständige Zersetzung des MOFs, bei der nur noch ZrO_2 übrig ist. Abbildung 72 zeigt die unnormierten TGA-Kurven und Abbildung 73 die auf 100 % Restmasse normierten TGA-Kurven, wie man sie zur Auswertung der Linkerdefekte pro SBU nach Shearer *et al.* benötigt.⁵¹

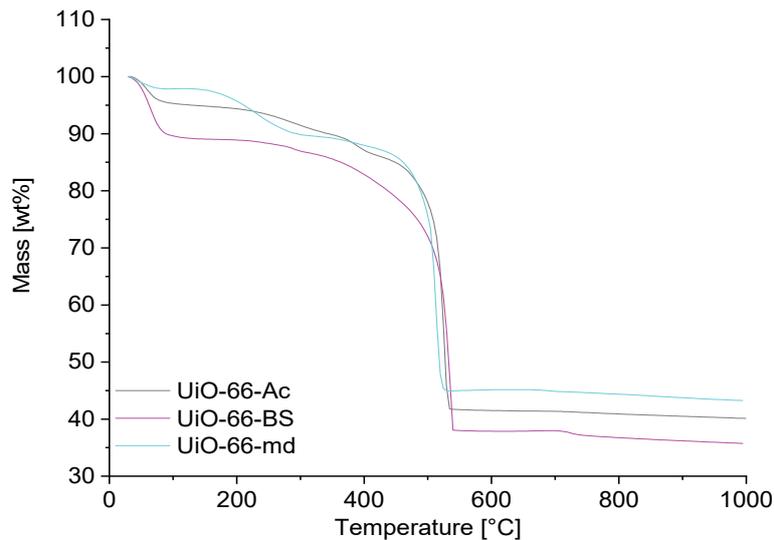


Abbildung 72 TGA-Kurven der hergestellten MOFs UiO-66-md, UiO-66-BS und UiO-66-Ac. Die Kurven sind unnormiert.

Für die Auswertung der Defektstellen ist es wichtig, unter synthetischer Luft bis zu 1000 °C die TGA-Kurven zu messen, um die vollständige Umsetzung zu ZrO_2 zu garantieren.

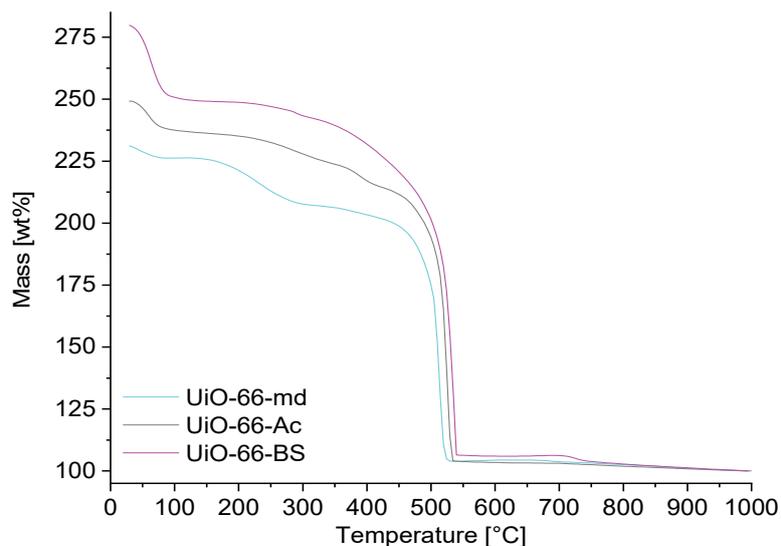


Abbildung 73 Auf 100 % Restmasse normierte TGA-Kurven von UiO-66-md, UiO-66-BS und UiO-66-Ac.

Man berechnet in den folgenden Schritten dann ein theoretisches Plateau in der TGA für lösungsmittelfreies, dehydroxyliertes UiO-66 mit leeren Poren. Folgt man der Berechnung (Details siehe Kapitel 3.1.2) kann man die Defekte pro SBU (x), und die Menge an BDC pro SBU, eine Summenformel und die molare Masse der dehydroxylierten Form von UiO-66 bestimmen. Für UiO-66-md und UiO-66-Ac sind die erhaltenen Werte in Tabelle 6 aufgeführt. Für UiO-66-BS sind keine Werte aufgeführt. Wie in der TGA Kurve ersichtlich, können nach der Entfernung des restlichen Lösemittels keine Stufen bzw. Plateaus mehr abgelesen werden, wodurch der Fehler beim Bestimmen der Plateautemperatur zu groß wäre. In solchen Fällen könnte die Zusammensetzung nur durch ein Auflösungs-/ Verdauungs-NMR,

analog zu den Versuchen in Kapitel 3.1.2, bestimmt werden. Dies wurde bisher für UiO-66-BS für die folgenden Versuche noch nicht durchgeführt.

Tabelle 6 Ergebnisse der Berechnung der Defektstellen pro SBU mittels TGA für UiO-66-md und UiO-66-Ac.

Material	Plateau [°C]	Plateau [wt%]	x	BDC	Summenformel	Mw [g/mol]
UiO-66-md	424	202	0.9	5.1	Zr ₆ O _{6,9} (BDC) _{5,1}	1494.73
UiO-66-Ac	480	204	0.8	5.2	Zr ₆ O _{6,8} (BDC) _{5,2}	1509.54

UiO-66-md weicht deutlich von der idealen Formel Zr₆O₆(BDC)₆ ab, was bedeutet, dass es nicht gelungen ist, ein nahezu defektfreies UiO-66 zu synthetisieren.

Es zeigt sich, dass das hergestellte UiO-66-md fast genauso viele Defekte aufweist wie das essigsäuremodulierte UiO-66-Ac.

Aus den Werten der BET-Oberflächen und den TGA-Messungen kann geschlossen werden, dass UiO-66-md und UiO-66-Ac etwa die gleiche Menge an Defekten aufweisen, während UiO-66-BS potenziell sogar noch mehr Defekte aufweist. Hier steht eine ausführliche Charakterisierung der tatsächlichen Anzahl an Defekten noch aus.

4.2.2 Lösungsmittelunterstützter Linkeraustausch (SALE) von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure

Die in Kapitel 4.2.1 hergestellten MOFs UiO-66-md, UiO-66-Ac und UiO-66-BS wurden in einem nächsten Schritt einem lösungsmittelunterstützten Linkeraustausch (SALE) mit dem aus Kapitel 3.1.2 schon bekannten Modulator Mercaptoessigsäure (siehe auch Abb. 63) unterworfen. Dabei wurde für die Versuche ein adaptiertes Reaktionsprotokoll nach Huang *et al.* verwendet.⁷²

Erste Versuche wurden mit UiO-66-md durchgeführt. Dabei wurde das MOF für 3 und 7 Tage mit Mercaptoessigsäure zur Reaktion gebracht.

Die beiden Ansätze werden daher im Folgenden mit SALE-md 3d und SALE-md 7d benannt.

Nach der Aufreinigung und Trocknung der Produkte wurden Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 dargestellt.

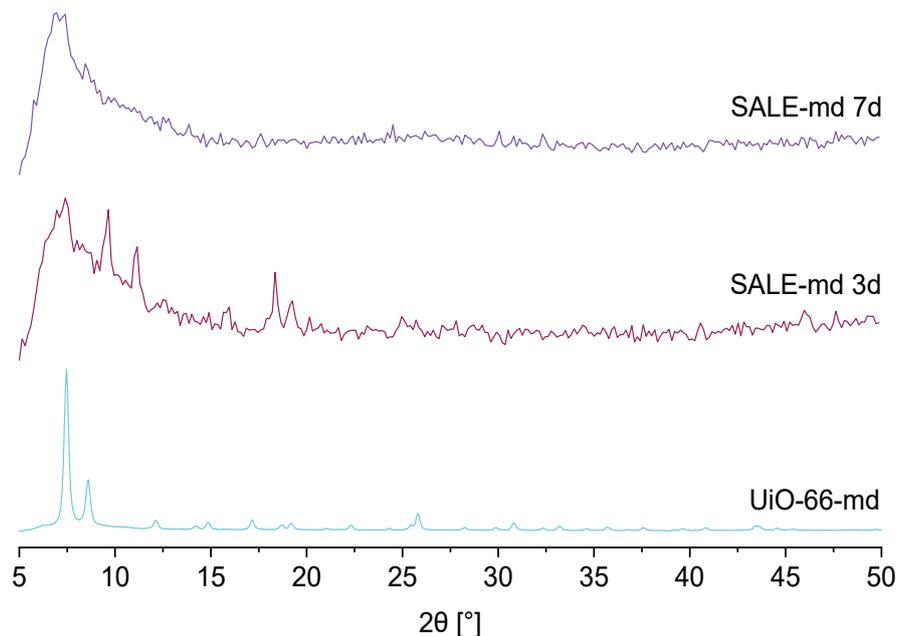


Abbildung 74 Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von SALE-md 3d und SALE-md 7d mit dem dafür verwendeten MOF UiO-66-md.

Nach dem SALE-Prozess hat das ursprüngliche MOF deutlich an Kristallinität verloren. Die ausgeprägten und scharfen Reflexe, die in UiO-66-md zu sehen sind, sind kaum noch zu erkennen.

Es wurden auch Stickstoffisothermen der drei MOFs aufgenommen und verglichen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 75 gezeigt. Dabei fällt auf, dass die Isothermen-Form unverändert ist, aber die Stickstoffaufnahme nach dem SALE-Prozess deutlich geringer war.

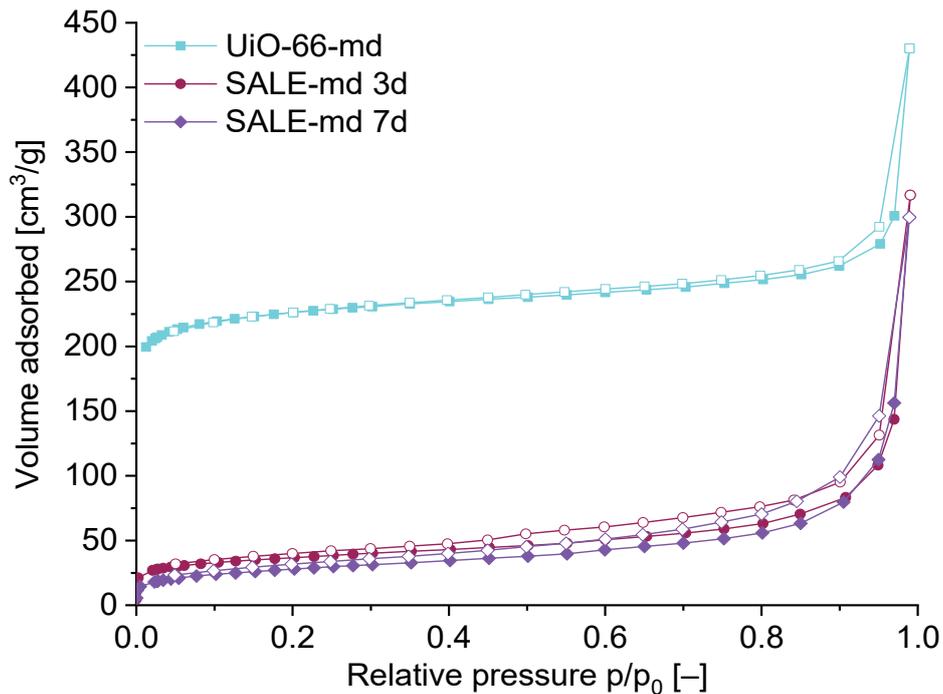


Abbildung 75 Stickstoffisothermen von UiO-66-md im Vergleich mit SALE-md 3d und SALE-md 7d bei 77 K. Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und unausgefüllte Symbole die Desorption.

UiO-66-md wies eine BET-Oberfläche von ca. 900 m²/g auf. SALE-md 3d wies eine deutlich niedrigere BET-Oberfläche von 130 m²/g und SALE-md 7d nur noch eine BET-Oberfläche von 93 m²/g auf. Aus dem PXRD und den Stickstoffisothermen kann geschlossen werden, dass die Kristallstrukturen von SALE-md 3d und SALE-md 7d in der Synthese zerstört wurden und die erhaltenen Produkte stark an Kristallinität und Porosität verloren haben.

Mit UiO-66-Ac wurden neben den 3 und 7 Tage andauernden SALE Versuchen auch noch Versuche mit einer Reaktionszeit von 24 h bzw. 48 h durchgeführt. Die vier Ansätze werden im Folgenden als SALE-Ac 1d, SALE-Ac 2d, SALE-Ac 3d und SALE-Ac 7d benannt. Nach dem SALE-Prozess wurden wieder PXRDs aufgenommen. Die Ergebnisse im Vergleich zum ursprünglichen UiO-66-Ac sind in Abbildung 76 dargestellt.

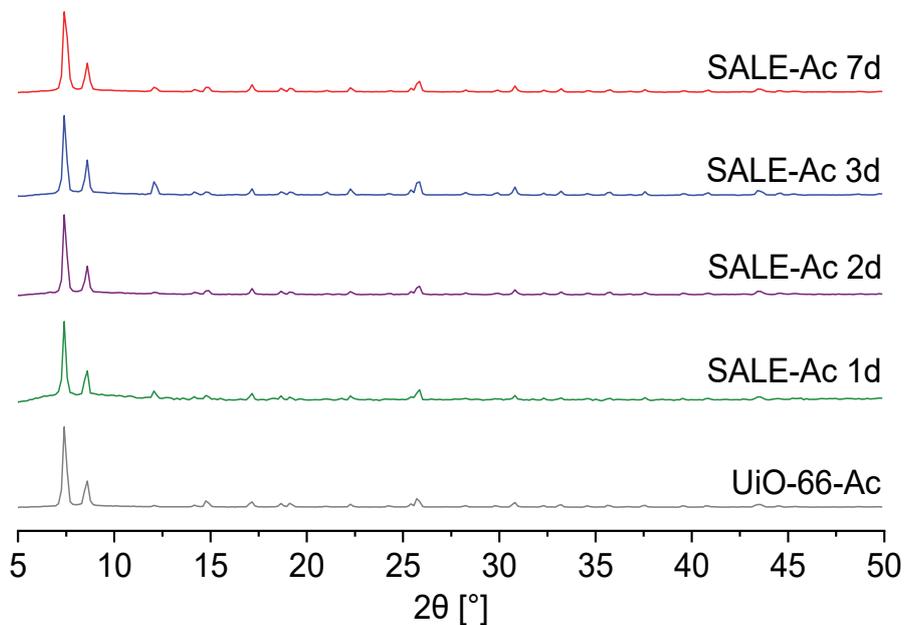


Abbildung 76 Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von SALE-Ac 1d, SALE-Ac 2d, SALE-Ac 3d und SALE-Ac 7d mit dem dafür verwendeten MOF UiO-66-Ac.

Die SALE-Ansätze weisen die gleichen Reflexe auf wie UiO-66-Ac. Es gibt auch keine Verschiebungen oder Verbreiterungen der Reflexe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Kristallstruktur und Kristallinität nach den SALE-Experimenten im Vergleich zu UiO-66-Ac erhalten blieb.

Um die Zusammensetzung bzw. den Einbau der Modulatoren und des Linkers im MOF weiter zu charakterisieren, wurden IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Die erhaltenen IR-Spektren mit dem Vergleich zu UiO-66-Ac sind in Abbildung 77 aufgeführt.

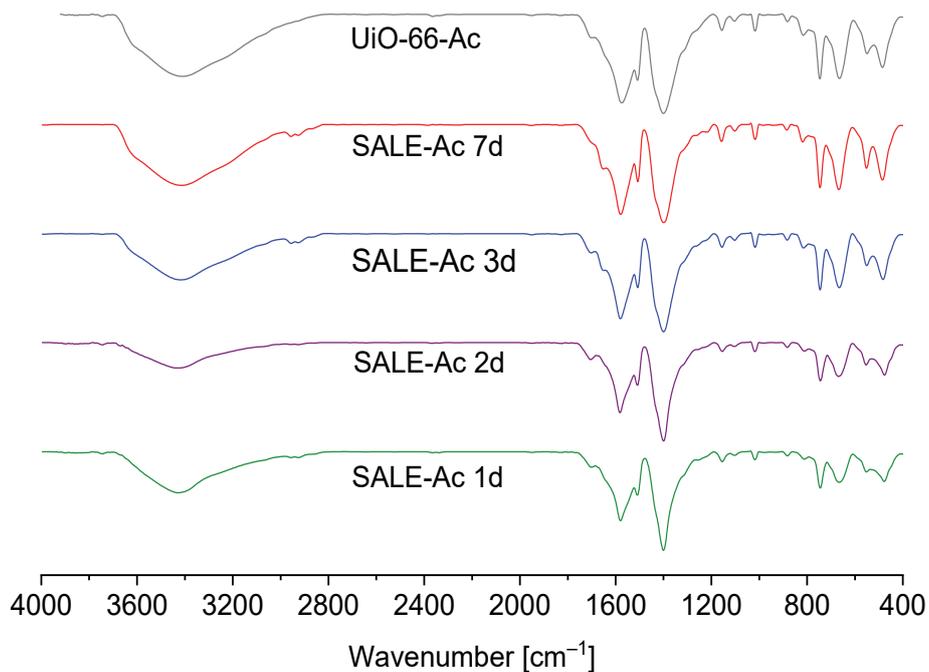


Abbildung 77 Vergleich der IR-Spektren von SALE-Ac 1d, SALE-Ac 2d, SALE-Ac 3d und SALE-Ac 7d mit dem dafür verwendeten MOF UiO-66-Ac.

Die IR-Spektren der durchgeführten SALE-Ansätze stimmen sehr gut mit dem Spektrum von UiO-66-Ac überein. Bei allen mittels SALE modifizierten MOFs finden sich bei ca. 2925 und ca. 2950 cm^{-1} Schwingungen für aliphatische C-H Schwingungen, die beim Einbau von Mercaptoessigsäure erwartet werden. Da man solche Schwingungen auch für den Modulator UiO-66-Ac erwarten würde, müssen hier zusätzliche Gruppen eingebaut worden sein. Die Intensität dieser Schwingungen wächst mit der Reaktionszeit der SALE-Ansätze an, was daran liegen könnte, dass mit steigender Reaktionszeit mehr Mercaptoessigsäure an freie Koordinationsstellen, die durch Defekte erzeugt werden, binden kann. Zusätzlich zu den IR-Spektren wurden auch Raman-Spektren aufgenommen, da mittels Raman-Spektroskopie C-C und C-S bzw. S-H Schwingungen besser sichtbar gemacht werden können, da diese Schwingungen in Raman-Spektren deutlich intensiver sind als in IR-Spektren. Der Vergleich der Raman-Spektren findet sich in Abbildung 78.

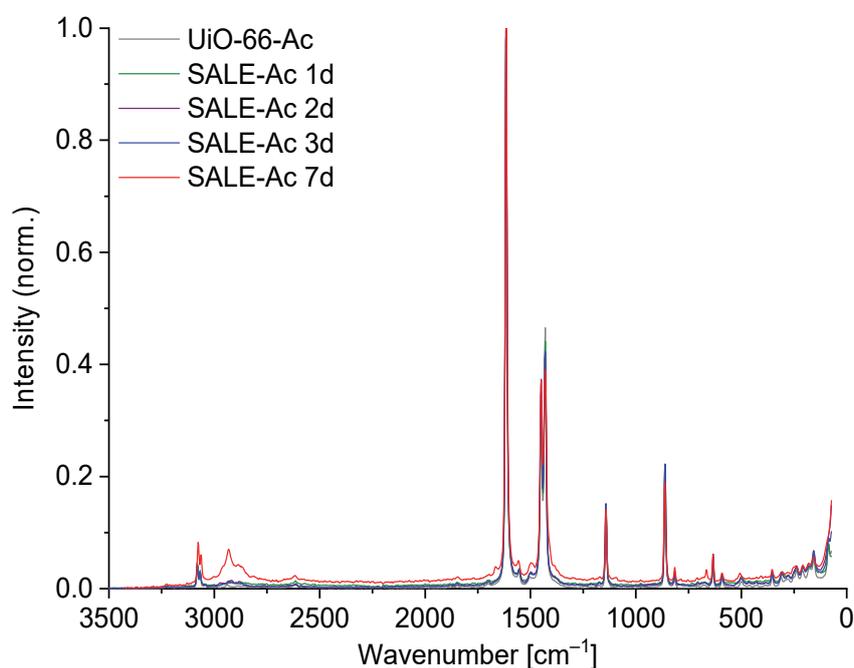


Abbildung 78 Vergleich der Raman-Spektren von SALE-Ac 1d, SALE-Ac 2d, SALE-Ac 3d und SALE-Ac 7d mit dem dafür verwendeten MOF UiO-66-Ac.

Auch in den Raman Spektren stimmen die Schwingungen nach den SALE-Ansätzen gut mit UiO-66-Ac überein. Daraus kann geschlossen werden, dass UiO-66 in allen Synthesen erhalten blieb. Bei einem erfolgreichen Einbau von Mercaptoessigsäure sollte bei ca. 2580 cm^{-1} ein intensives Signal für S-H Schwingungen der Thiolgruppe zu sehen sein. Dies ist in den erhaltenen Spektren nicht zu sehen. Allerdings muss dies nicht bedeuten, dass der Modulator nicht eingebaut wurde. Bei einem nur geringen Einbau ins MOF-Gitter würden nur wenige funktionelle Gruppen vom Laser angeregt werden, wodurch nur sehr schwache Schwingungsbanden sichtbar wären. Auch in den Raman-Spektren ist eine C-H Schwingungen bei ca. 2950 cm^{-1} Wellenzahlen zu erkennen, die mit steigender Reaktionszeit größer wurden.

Es wurden REM-Bilder aufgenommen, um die Form der MOF-Partikel nach den SALE-Experimenten mit denen von UiO-66-Ac zu vergleichen. Weiterhin wurden EDX-Mappings durchgeführt. Findet man nur dort signifikante Signale für Schwefel, wo auch MOF Partikel sind, so deutet dies auf einen Einbau des Modulators im MOF hin. Aufgrund der zeitlichen Dauer der Messungen inklusive Probenvorbereitung und wegen der Auslastung des Gerätes wurde nur die Probe SALE-Ac 7d im REM vermessen. Abbildung 79 zeigt einen Vergleich von SALE-Ac 7d mit dem in der Synthese eingesetzten UiO-66-Ac.

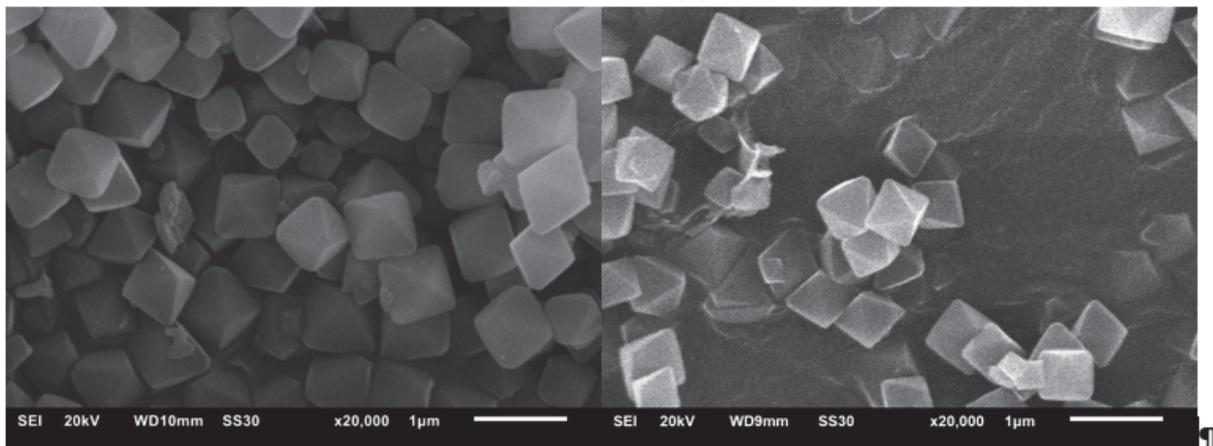


Abbildung 79 REM Aufnahmen von SALE-Ac 7d (rechts) mit UiO-66-Ac (links).

Nach sieben Tagen Reaktion mit Mercaptoessigsäure zeigt sich keine Veränderung der oktaedrischen Partikel. Die Größe beträgt ca. 500-700 nm und es sind separierte Partikel sichtbar.

Das EDX-Mapping (der Elemente Schwefel und Zirconium) ist in Abbildung 80 zu sehen. An Stellen, an denen MOF in der Probe ist (größere Mengen Zirconium), befindet sich auch minimal mehr Schwefel. Allerdings unterliegt Schwefel einem stärkeren Rauschen im EDX, da die Signale von Schwefel und Gold vom Sputtern überlagern, sodass eine eindeutige Zuordnung schwierig ist. Da davon ausgegangen wird (z.B. aus den Raman-Spektren), dass nur geringe Mengen der Mercaptoessigsäure eingebaut wurden, könnte sich somit das schwache Schwefelsignal erklären.

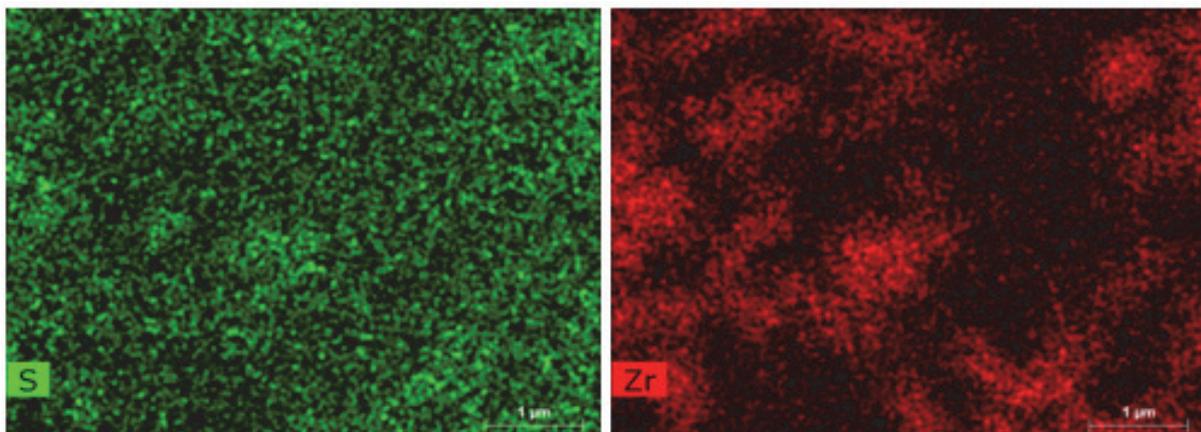


Abbildung 80 REM-EDX Mapping von SALE-Ac 7d (links, grün: Schwefel, rechts, rot: Zirconium).

Um die genaue Menge an Schwefel im MOF zu bestimmen, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt (CHNS). Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Ergebnisse der Elementaranalysen (CHNS) für UiO-66-Ac und SALE-Ac 1d, SALE-Ac 2d, SALE-Ac 3d und SALE-Ac 7d

Material	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
UiO-66-Ac	33.62	2.91	-	-
SALE-Ac 1d	27.62	2.44	-	1.06
SALE-Ac 2d	33.09	3.09	-	2.38
SALE-Ac 3d	33.12	2.42	-	2.67
SALE-Ac 7d	30.90	2.57	-	2.90

Die Menge an Schwefel steigt mit zunehmender Reaktionszeit, wobei der größte Anstieg in der Schwefelmenge nach 2 Tagen zu beobachten sind. Danach steigt die Menge an Schwefel in den Materialien nur noch langsam an. Es kann von einem Einbau des Modulators MAA in UiO-66 ausgegangen werden.

Es wurden Stickstoffisothermen (77 K) aufgenommen. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 81 dargestellt. Alle Produkte der SALE-Ansätze zeigen eine Typ I-Isotherme. Auffällig ist, dass bei SALE-Ac 1d in der Desorptionskurve eine Typ H4 Hysterese zu beobachten ist (Erklärung dazu siehe Kapitel 1.3.3). Typ H4 Hysteresen entstehen dabei durch die Formation von Mesoporen durch Agglomeration von Partikeln. Dieses Phänomen zeigte aber nur die Probe SALE-Ac 1d.

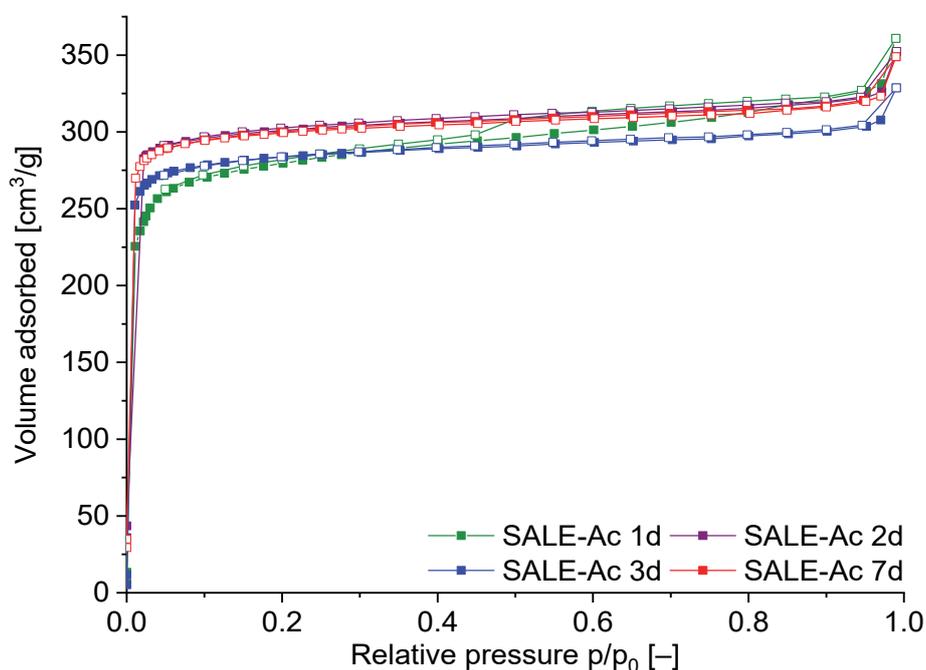


Abbildung 81 Stickstoffisothermen von SALE-Ac 1d, SALE-Ac 2d, SALE-Ac 3d und SALE-Ac 7d bei 77 K. Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und unausgefüllte Symbole die Desorption.

Zur übersichtlicheren Darstellung der Ergebnisse und für den Vergleich mit UiO-66-Ac sind die BET-Oberflächen, die ermittelten Werte für die innere Mikroporenfläche (A_{int}) und die externe (A_{ext}) Oberfläche aus Meso- und Makroporen (beide über t-Plot und V-t Methode bestimmt) und der aus CHNS

ermittelte Schwefelgehalt in Tabelle 8 aufgeführt. Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte über das Multi-Point BET-Verfahren in einem relativen Druckbereich von 0.01 – 0.05.

Tabelle 8 BET-Oberflächen, innere und äußere Oberfläche (A_{Int} und A_{Ext}) und Schwefelgehalt für UiO-66-Ac und SALE-Ac 1d, 2d, 3d und 7d.

Material	S_{BET} [m ² /g]	A_{Int} [m ² /g]	A_{Ext} [m ² /g]	S [wt%]
UiO-66-Ac	1482	1420	62	-
SALE-Ac 1d	1128	998	130	1.06
SALE-Ac 2d	1216	1133	83	2.38
SALE-Ac 3d	1156	1091	65	2.67
SALE-Ac 7d	1224	1173	51	2.90

Nach der Funktionalisierung mittels SALE-Prozess sinkt die Oberfläche der modifizierten Materialien leicht um ca. 200-300 m²/g. Dies kann durch den größeren räumlichen Anspruch von Schwefel gegenüber Kohlenstoff erklärt werden. Die Verhältnisse von Mikroporen (A_{Int}) zu Oberfläche aus Meso- und Makroporen bleibt überall gleich. Einzig für SALE-Ac 1d zeigt sich ein größerer Anteil an Oberfläche aus Meso- bzw. Makroporen, was dort auch schon aus der Typ H4 Hysterese zu sehen war. Dies könnte durch die Ausbildung von Disulfidbrücken durch Oxidation der Thiolgruppe zu erklären sein. Dies ist ein bekanntes Verhalten von Thiolen, das z.B. Yee *et al.* bei der Verwendung von Thiol-funktionalisierter Terephthalsäure beobachten konnten.^{33a} Auch bei den Eintopfsynthesen von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure als Modulator (siehe Kapitel 3.1.2) konnte das Auftreten von Mesoporen beobachtet werden. In den Verdauungs-NMRs konnte dabei die Anwesenheit von Dimeren der MAA nachgewiesen werden.

Interessant ist hierbei, dass die Hysterese bzw. das Auftreten von Mesoporen dabei nicht mit steigender Menge an Schwefel einhergeht, sodass hier nicht von einem Trend gesprochen werden kann.

Um die Linkerkonnektivität bzw. die Menge an Defekten und eine Summenformel zu bestimmen, wurde die bereits vorgestellte Methode von Shearer *et al.* basierend auf TGA-Messungen verwendet.⁵¹

Abbildung 82 zeigt die auf 100 % Restmasse normierte TGA-Kurve von SALE-Ac 7d.

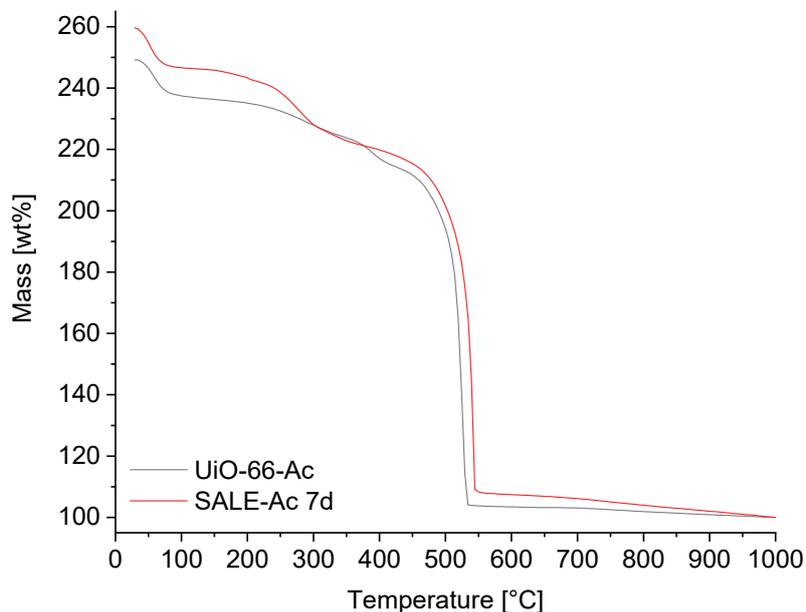


Abbildung 82 Auf 100 % Restmasse normierte TGA-Kurve von SALE-Ac 7d im Vergleich mit UiO-66-Ac.

Im ersten Schritt bis ca. 140 °C werden Reste von Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol aus den Poren des MOFs entfernt. Danach kommt es im Bereich von 170- 410 °C zu zwei Prozessen. Zuerst wird der Modulator MAA zersetzt und dann findet die Dehydroxylierung der SBU statt. Diese beiden Prozesse sind dabei schwierig zu trennen, da kein eindeutiges Plateau abgelesen werden kann. Ab 410 °C findet die Zersetzung des Linkers statt, welche bei ca. 545 °C abgeschlossen ist. Danach ist das MOF komplett zersetzt und das restliche Zirconium liegt als ZrO₂ vor. Die Ergebnisse der Defektstellenauswertung ist analog zu der vorherigen Auswertung (Tabelle 6) in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 Ergebnisse der Berechnung der Defektstellen pro SBU mittels TGA für UiO-66-Ac und SALE-Ac 7d

Material	Plateau [°C]	Plateau [wt%]	x	BDC	Summenformel	Mw [g/mol]
UiO-66-Ac	480	204	0.8	5.2	Zr ₆ O _{6,8} (BDC) _{5,2}	1509.54
SALE-Ac 7d	499	202	0.9	5.1	Zr ₆ O _{6,9} (BDC) _{5,1}	1494.73

Es wird ersichtlich, dass der SALE Prozess nur zu einer sehr geringfügigen Erhöhung der Defekte führt. Allerdings ist es möglich, dass der Fehler bei der Methode recht groß ist, da die einzelnen Schritte der Zersetzung nicht immer eindeutig trennbar sind. Ein genaueres Ergebnis würde hier ein Auflösungs-NMR liefern, auf das zugunsten der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Arbeiten bisher verzichtet wurde.

Als letztes wurde noch das benzoessäuremodulierte UiO-66 dem SALE-Prozess unterworfen. Dabei wurde, wie schon für die Versuche mit UiO-66-md und UiO-66-Ac ein adaptiertes Reaktionsprotokoll nach Huang *et al.* verwendet.⁷²

Analog zu SALE-Ac wurden die Reaktionsprodukte SALE-BS (mit BS = Benzoesäure) benannt. Für UiO-66-Ac wurden die höchsten Schwefelmengen nach drei und sieben Tagen detektiert. Daher wurden für UiO-66-BS alle SALE-Prozesse für drei bzw. sieben Tage zur Reaktion gebracht. Wie schon zuvor wurde als erstes PXRD gemessen. Die erhaltenen Diffraktogramme mit einem Vergleich zu UiO-66-BS sind in Abbildung 83 gezeigt.

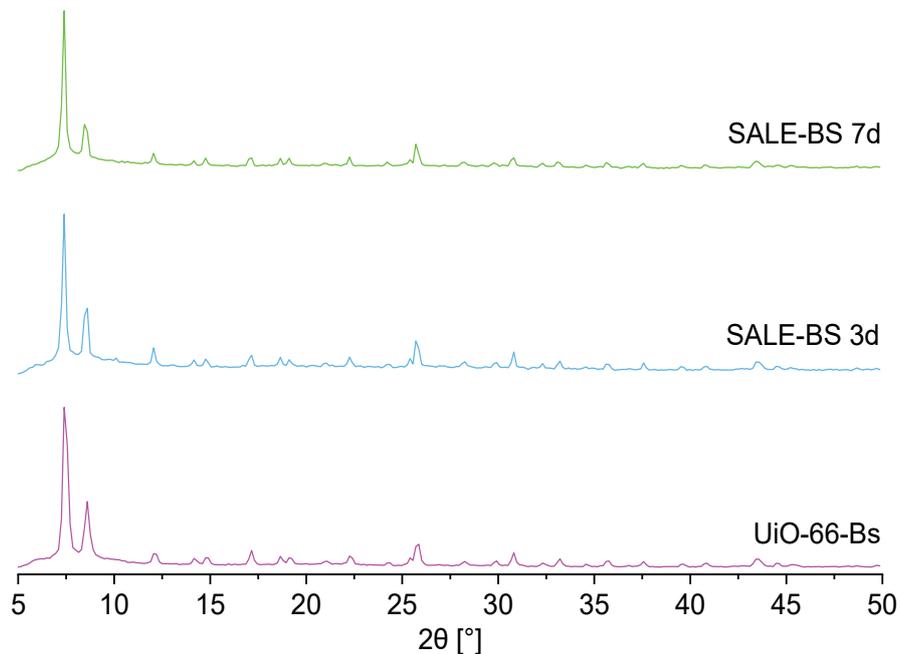


Abbildung 83 Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66-BS, SALE-BS 3d und SALE-BS 7d.

Wie auch bei den SALE-Ansätzen mit essigsäuremoduliertem UiO-66 wiesen die SALE-Ansätze mit UiO-66-BS die gleichen Reflexe auf wie UiO-66-BS. Es gibt auch keine Verschiebungen oder Verbreiterungen der Reflexe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Kristallstruktur und Kristallinität nach den SALE-Experimenten im Vergleich zu UiO-66-BS erhalten blieb.

Analog zu den vorangegangenen Experimenten wurden Schwingungsspektren aufgenommen. Abbildung 84 zeigt das IR-Spektrum von SALE-BS 3d und SALE-BS 7d im Vergleich zum verwendeten MOF UiO-66-BS. Die IR-Spektren zeigen gute Übereinstimmungen zu UiO-66-BS. Bei $29025 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ finden sich, wie schon bei den SALE-Experimenten mit UiO-66-Ac, zusätzliche Schwingungen, die den aliphatischen C-H Schwingungen des Modulators MAA zugeordnet werden können. Bei 1650 cm^{-1} gibt es eine zusätzliche Schwingung, die für eine C-O Schwingung spricht, die DMF in den Poren des MOFs zugeordnet wurde. Dabei ist es wahrscheinlich, dass dieses an, durch Defekte entstandene, ungesättigte Koordinationsstellen koordiniert ist.⁶⁶

Es sind keine weiteren Schwingungen zu sehen, die dem Modulator zugeordnet werden könnten.

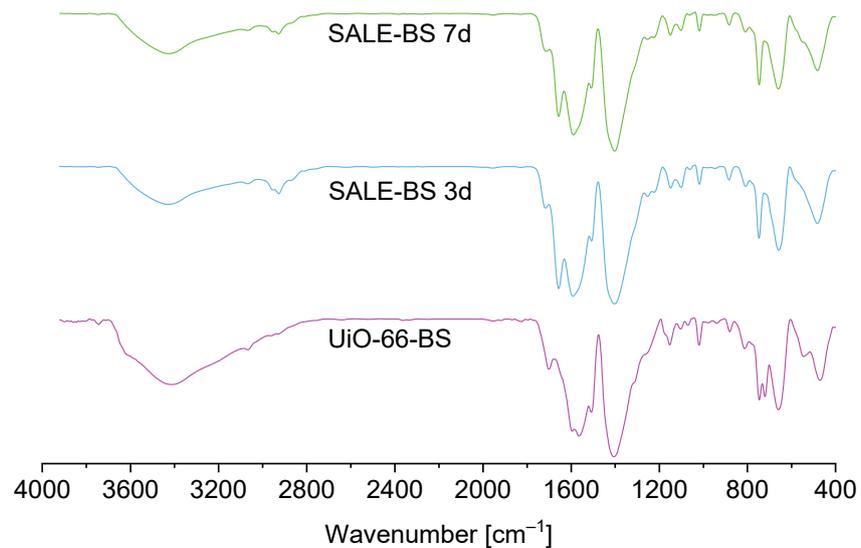


Abbildung 84 Vergleich der IR-Spektren von UiO-66-BS mit SALE-BS 3d und SALE-BS 7d.

Zusätzlich zu den IR-Spektren wurden auch Raman-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 85 gezeigt. Die Raman-Spektren von SALE-BS 3d und SALE-BS 7d stimmen gut mit dem Raman-Spektrum von UiO-66-BS überein. Bei ca. 2930 cm⁻¹ ist deutlich eine zusätzliche Schwingungsbande zu sehen, welche den aliphatischen C-H Schwingungen des Modulators MAA zugeordnet werden kann. Die zu erwartende Thiol-Schwingung (-SH), welche im Bereich von 2500 cm⁻¹ sichtbar sein sollte, ist im Spektrum nicht zu sehen. Dies kann entweder an einer zu geringen Menge des eingebauten Modulators liegen, oder daran, dass viele Thiolgruppen an der Oberfläche des MOFs zu Disulfiden oxidiert werden. In dem Falle würde es durch die S-S-Brücken innerhalb der Eindringtiefe des Lasers keine anregbaren Thiol-Schwingungen geben.

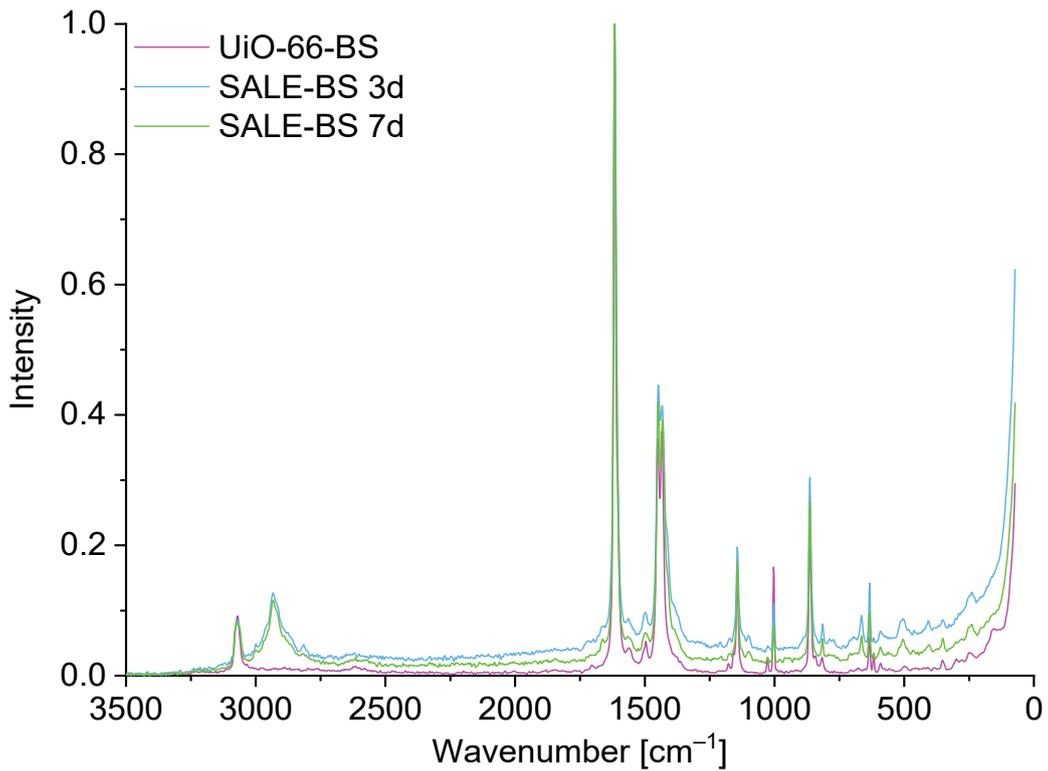


Abbildung 85 Vergleich der Raman-Spektren von UiO-66-BS mit SALE-BS 3d und SALE-BS 7d.

Sowohl SALE-BS 3d als auch SALE-BS 7d zeigen bei 664 cm^{-1} eine zusätzliche Schwingung, welche nicht im Spektrum von UiO-66-BS zu sehen ist. Bei dieser Schwingung könnte es sich um eine C-S Schwingung handeln, welche sich dann dem Modulator MAA zuordnen lässt. Insgesamt sprechen die Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie für einen erfolgreichen Einbau der Mercaptoessigsäure ins UiO-66-Gerüst.

Es wurden REM Bilder von SALE-BS 7d aufgenommen und EDX-Mappings durchgeführt, um den Einbau von Schwefel in die Probe zu untersuchen. Die REM Bilder sind in Abbildung 86 dargestellt und die EDX-Mappings in Abbildung 87.

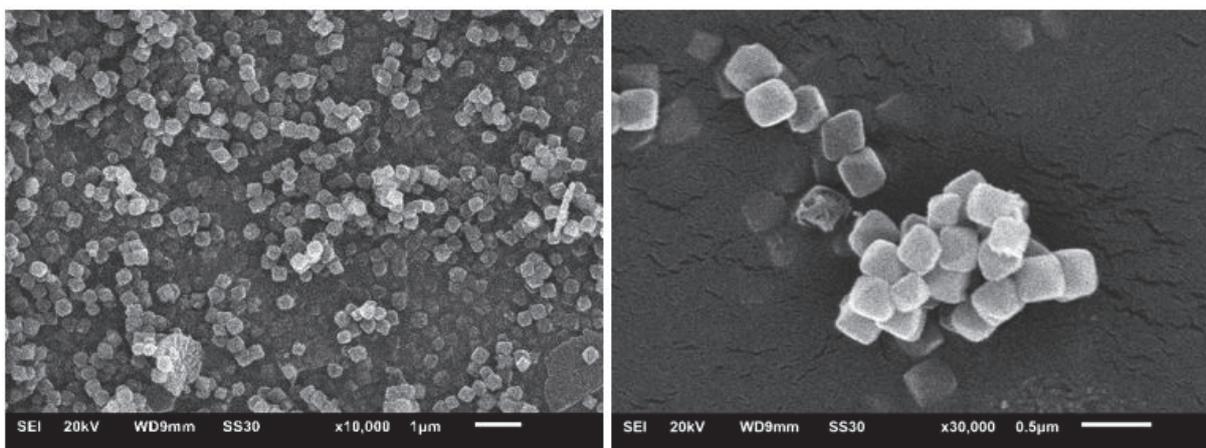


Abbildung 86 REM-Aufnahmen von SALE-BS 7d.

Die REM-Bilder zeigen, dass die Struktur von UiO-66-BS (siehe Kapitel 4.2.1) nach dem SALE-Prozess erhalten blieb. Die Partikel zeigen weiterhin eine oktaedrische Partikelform mit separiert vorliegenden Partikeln. Dabei sind die Kanten nicht so scharf bzw. definiert wie bei UiO-66-Ac (Kapitel 4.2.1).

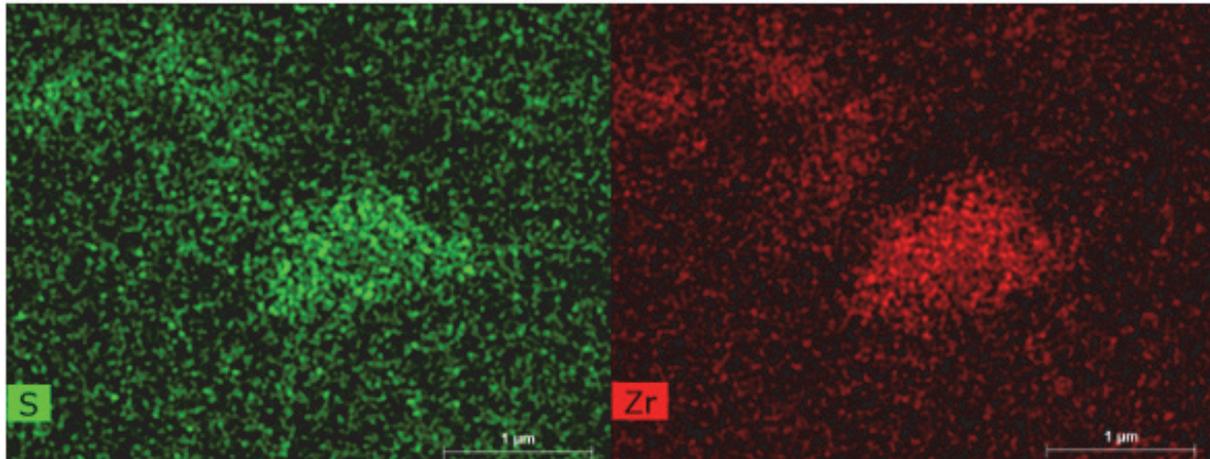


Abbildung 87 REM-EDX Mapping von SALE-BS 7d (links, grün: Schwefel, rechts, rot: Zirconium).

Die EDX-Mappings zeigen dort, wo größere Mengen Zirconium zu sehen sind, auch größere Mengen Schwefel, woraus geschlossen werden kann, dass der Modulator ins MOF eingebaut wurde.

Es wurden Stickstoffisothermen bei 77 K aufgenommen, um die Porosität der Materialien nach dem SALE-Prozess zu untersuchen. Die vollständigen Stickstoffisothermen sind in Abbildung 88 abgebildet. SALE-BS 3d und SALE-BS 7d zeigen bei wie UiO-66-BS eine Typ I Isotherme. Beide MOFs sind somit noch mikroporös. Allerdings ist die Stickstoffaufnahme deutlich geringer als bei UiO-66-BS. Dies lässt sich, wie schon bei den SALE-Ac Ansätzen, auf die Größe des Modulators zurückführen. Die Größe der Thiolgruppe blockiert dabei einen Teil der Pore und die innere Oberfläche sinkt etwas im Vergleich zum Ursprungs-MOF. Weiterhin weisen beide SALE-Ansätze eine leichte Typ H4-Hysterese auf, was auf das Auftreten von leichter Agglomeration durch über Disulfidbrücken verknüpfte MOF-Partikel hindeutet. Dadurch kommt es zur Ausformung von Mesoporen zwischen Partikeln.

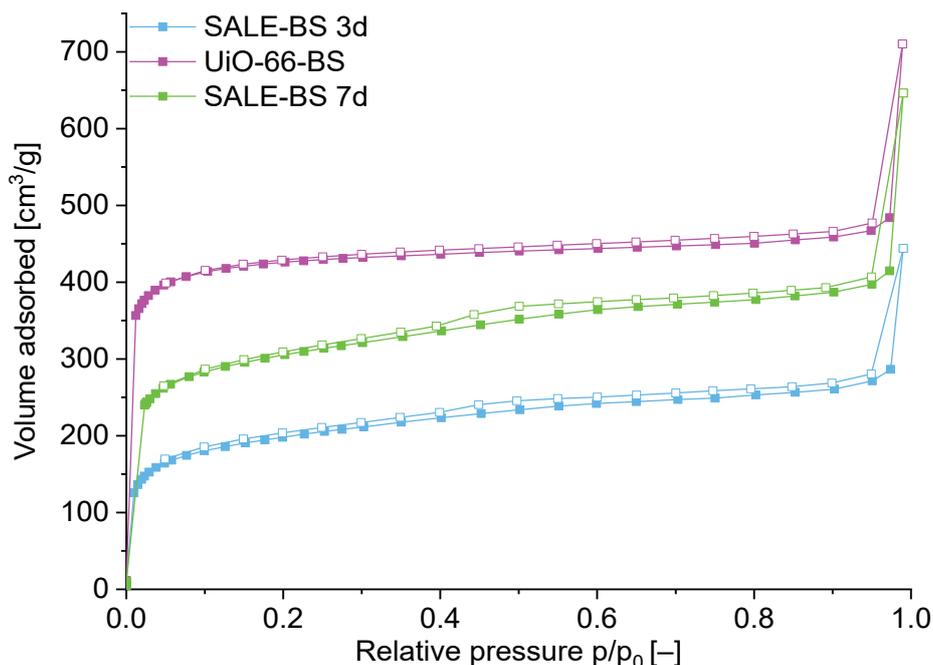


Abbildung 88 Stickstoffisothermen von SALE-BS 3d, SALE-BS 7d und UiO-66-BS bei 77 K. Gefüllte Symbole zeigen die Adsorption und unausgefüllte Symbole die Desorption.

Die BET-Oberflächen, innere und äußere Oberfläche (A_{Int} und A_{Ext}) und Schwefelgehalt für UiO-66-BS und SALE-BS 3d und 7d sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 BET-Oberflächen (Multi-Point BET im relativen Druckbereich $p/p_0 = 0.01 - 0.05$), innere und äußere Oberfläche (A_{Int} und A_{Ext}) und Schwefelgehalt für UiO-66-BS und SALE-BS 3d und 7d.

Material	S_{BET} [m ² /g]	A_{Int} [m ² /g]	A_{Ext} [m ² /g]	S [wt%]
UiO-66-BS	1688	1591	97	-
SALE-BS 3d	727	430	296	4.38
SALE-BS 7d	1155	788	366	4.22

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen höhere Schwefelgehalte für die benzoessäuremodulierten UiO-66-MOFs im Vergleich zu den vorher gezeigten essigsäuremodulierten MOFs (SALE-Ac).

Da davon ausgegangen werden kann, dass Benzoessäure mehr Defekte und außerdem missing-cluster statt missing-linker Defekte erzeugt, kann darauf geschlossen werden, dass die Anzahl an Defekten einen Einfluss auf den Einbau von Modulatoren durch SALE-Prozesse hat. Es zeigt sich hier außerdem, dass nach 3 Tagen mehr Schwefel im MOF zu finden ist als nach sieben Tagen. Allerdings liegen die Abweichungen der Schwefelmengen im Bereich des Gerätefehlers. Daher ist davon auszugehen, dass der SALE-Prozess mit benzoessäuremodulierten UiO-66 bereits nach drei Tagen vollständig abgeschlossen ist.

Der Einbau des Modulators Mercaptoessigsäure in UiO-66 führt zu einem deutlichen Verlust an innerer Oberfläche. Weiterhin steigt das Verhältnis an externer, also durch Mesoporen entstandener, Oberfläche, was auch die H4 Hysterese erklärt. Diese kann durch das Agglomerieren von Partikeln durch die Oxidation der Thiolgruppe zur Disulfidbrücke erklärt werden. Allerdings zeigen sich bei SALE-BS 3d und 7d deutliche Unterschiede in der BET-Oberfläche bei fast gleichem Schwefelgehalt, sodass

hier davon ausgegangen werden muss, dass die Abnahme an Oberfläche nicht nur durch den Raumanpruch der Thiolgruppe erklärt werden kann.

Möglicherweise hat die während der Synthese zugesetzte Base hier eine Schädigung des UiO-66 verursacht, wobei noch ein wenig innere Oberfläche verloren hing. UiO-66 ist gegenüber Basen nicht stabil und kann schnell an Kristallinität verlieren.²²⁷ Daher könnten Schwankungen im pH-Wert über die für den SALE Prozess benötigte Menge an Base hinaus das MOF-Gerüst beschädigen.

Die ins MOF eingebauten Mengen an Schwefel liegen dabei im Bereich der in Kapitel 3.1.2 gezeigten Eintopfsynthesen mit MAA als Modulator, bei denen 30 Äquivalente MAA während der Synthese zugesetzt wurden.

Abschließend sollte die von Shearer *et al.* bekannte TGA-Methode noch einmal angewendet werden, um die Linkerkonnektivität bzw. die Menge an Defekten und eine Summenformel zu bestimmen.⁵¹

Abbildung 89 zeigt die auf 100 % Restmasse normierten TGA-Kurven von SALE-BS 7d im Vergleich mit UiO-66-BS.

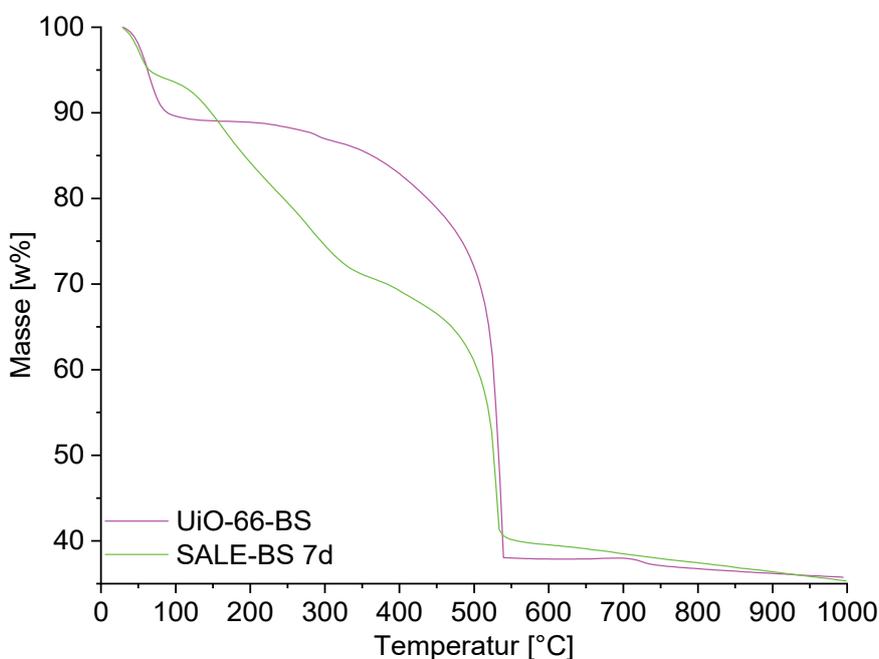


Abbildung 89 Auf 100 % Restmasse normierte TGA-Kurve von SALE-BS 7d im Vergleich mit UiO-66-BS.

Sowohl in UiO-66-BS als auch in SALE-BS 7d können die Plateaus der einzelnen Gewichtsverluste nicht klar abgelesen werden. Dadurch würde der Fehler in der Berechnung der Defektstellen sehr groß werden, weshalb an dieser Stelle auf eine Durchführung der Rechnung verzichtet wurde. Eine geeignete Methode zur Untersuchung der eingebauten Modulatormenge wäre ¹H-NMR-Spektroskopie von basisch aufgelösten MOF-Proben. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Vergleichbare Experimente wurden aber im Rahmen der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Eintopfsynthesen von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure als Modulator durchgeführt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass ein Einbau von Mercaptoessigsäure in hergestelltes UiO-66 durch einen SALE-Prozess möglich ist. Dabei zeigte sich ein Zusammenhang zwischen der

Anzahl an Defektstellen in den Vorläufer-MOFs zur Menge des eingebauten MAA-Modulators. Die Experimente waren reproduzierbar (weiter untersucht in der Bachelorarbeit von Hr. Tim Müller). Dies legt nahe, dass der Einbau an durch Defekte erzeugte freie Koordinationsstellen stattfindet und nicht, wie der Name „*solvent-assisted linker exchange*“ andeutet, durch einen Austausch an Linker-Molekülen gegen den neuen Modulator. So zeigt sich, dass, je mehr Defekte vorhanden sind, auch mehr Modulator eingebaut wird. Dabei lagen alle Ergebnisse im Bereich der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Materialien oder darunter, weshalb die Eintopfsynthesen bevorzugt wurden. Auch sind diese Materialien schneller herzustellen und ökonomischer, weil weniger Chemikalien verbraucht werden. So muss für die SALE-Prozesse erst ein defektreiches, moduliertes Vorläufer-UiO hergestellt werden, welches aufgereinigt und getrocknet werden muss und dann unter Einsatz von größeren Mengen an Lösungsmitteln und durch zusätzliche Modulatoren weiter funktionalisiert wird.

Nichtsdestotrotz bieten SALE-Prozesse und weitere ähnliche postsynthetische Prozesse einen einfachen Weg zur Funktionalisierung von UiO-66 mit verschiedenen funktionalen Gruppen.

Es könnte dabei von Interesse sein, den Zusammenhang von Funktionalisierung und vorhandenen Defekten in UiO-66 detailliert zu untersuchen.

5 Experimentaltteil

5.1 Allgemeine Hinweise

Falls nicht gesondert angegeben, wurden alle hier aufgeführten Synthesen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Zur Reinigung wurden Glasgeräte für mindestens 24 h in Kaliumhydroxid/Isopropanol gelagert und anschließend in verdünnter Salzsäure für mindestens 1 h gelagert. Danach wurden die Geräte mit entionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

5.2 Geräte und Parameter

Pulverröntgendiffraktometer (PXRD)

Pulverröntgendiffraktogramme wurden an einem *Bruker D2 Phaser* unter Nutzung von Cu K α 1/ α 2 Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ bei 30 kV) aufgenommen. Die Diffraktogramme wurden bei Raumtemperatur (RT) im Bereich von 5 – 50° 2 θ mit einer Schrittrate von 0.125 °/s aufgenommen.

Für Diffraktogramme unter 5° 2 θ wurde ein *Rigaku Miniflex 600* mit Cu K α 1/ α 2 Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ bei 40 kV) genutzt. Die Proben wurden dabei bei von 2-50° 2 θ gemessen. Zum Auswerten der Diffraktogramme wurde die Software *Match! Der Fa. Crystal Impact* in Version 3.5.3 benutzt.

Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

IR-Spektren wurden an einem *Bruker Tensor 37 FT-IR* Spektrometer durchgeführt. Die Messungen wurden im KBr-Modus durchgeführt. Dabei wurde über einen Bereich von 400 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ gemessen.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden an einem *Bruker MultiRAM FT-Raman* Spektrometer mit einem Nd:YAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm gemessen. Alle Spektren wurden für mindestens 2500 Scans gemessen (bis hoch zu 5000 Scans) und mit einer Laserintensität von mindestens 50 mW (maximal 700 mW).

Thermogravimetrie (TGA)

TGA-Kurven wurden mit einem *TG Tarsus 209 F3* der Fa. *Netzsch* aufgenommen. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 20 – 1000 °C unter Luft gemessen. Es wurde dabei mit einer Heizrate von 5 K/min geheizt.

Gas-Sorptionsmessungen

Stickstoffisothermen wurden an einem *Autosorb-6* der Fa. *Quantachrome* durchgeführt. Es wurde Stickstoff mit einer Reinheit von 99.999 % (N₂; 5.0) genutzt. Die Proben wurden vor den Messungen im Vakuum bei materialspezifischen Temperaturen entgast und die Messungen der Isothermen mittels mit

Flüssigstickstoff gefüllten Dewaren bei 77 K durchgeführt. Die BET- Auswertung erfolgte bei relativen Drücken zwischen p/p_0 0.01 und 0.05.

Elementaranalyse (CHNS)

Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Analysensysteme vario MICRO cube* und einem *Perkin Elmer CHN 2400 series 2 elemental analyzer* durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden an einem *JSM-6510* (Fa. *Joel*) mit einer LaB₆- oder einer Wolframkathode aufgenommen. EDX-Messungen konnten mit einem *Joel Q-SEM Paket* von *Bruker* mit einem Si(Li)-Detektor durchgeführt werden.

Die Proben wurden vor den Messungen mit Gold gesputtert. Dazu wurde *ein Jeol JFC 1200 finecoater* (20 mA für 25 s) genutzt.

5.3 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Reinstwasser wurde durch eine Merck Millipore Synergy[®] Anlage erzeugt.

Tabelle 11 Verwendete Chemikalien, Hersteller und verwendete Reinheiten

Chemikalie	Formel	Hersteller	Reinheit
Benzoessäure	$C_6H_5CO_2H$	Merck Millipore	98 %
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	Merck Millipore	99 %
Ethanol	C_2H_5OH	Honeywell	≥ 99,8 %
Kaliumhydroxid	KOH	Applichem	85 %
L-Cystein	$HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$	J&K Scientific GmbH	99 %
Mercaptoessigsäure	$C_2H_4O_2S$	PanReac AppliChem	98 %
Methanol	CH_3OH	Honeywell	≥ 99,8 %
N,N-Dimethylformamid	C_3H_7NO	Fischer Scientific	≥ 99,5 %
Salzsäure (37 %)	HCl	Fischer Scientific	p.a.
Terephthalsäure	$p-C_6H_4(CO_2H)_2$	Sigma Aldrich	98 %
Zirconium(IV)-chlorid	$ZrCl_4$	Alfa Aesar	≥ 98 %

5.4 Präparativer Teil

5.4.1 Darstellung von UiO-66-Cys [70]

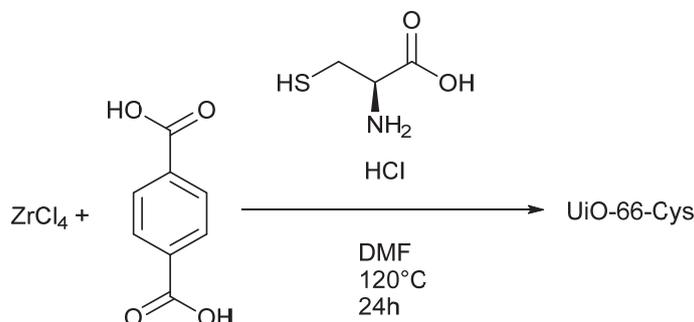


Abbildung 90 Reaktionsschema zur Darstellung von UiO-66-Cys.

Die Synthese wurde in einer abweichenden Form von Marshall *et al.* durchgeführt. In einer typischen Synthese mit 10 Äquivalenten Modulator (bezüglich ZrCl₄) wurden Zirconium(IV)-chlorid (105 mg, 0.45 mmol, 1eq) mit L-Cystein (546 mg, 4.5 mmol, 10 eq) und 0.14 ml HCl (37 %) in 5 ml DMF vorgelegt in einer Pyrex-Flasche vorgelegt und für 15 min. im Ultraschallbad homogenisiert. Dazu wurde eine Suspension von Terephthalsäure (H₂BDC, 75 mg, 0.45 mmol, 1eq) in 5 ml DMF gegeben und die Mischung für weitere 15 min. im Ultraschallbad homogenisiert. Die Reaktionsmischung wurde im Ofen innerhalb von 3 h auf 120 °C erhitzt und die Temperatur für 24 h gehalten. Die Reaktionslösung wurde dann innerhalb von 3 h auf RT gekühlt und der erhaltene Feststoff abzentrifugiert (15 min., 10000 RPM). Die Ansätze wurden 2x mit DMF gewaschen und dann über Nacht in ultrareinem Wasser gerührt. Anschließend wurde das Wasser gegen Methanol ausgetauscht und über Nacht gerührt. Dieser Austausch wurde 2x durchgeführt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Im Rahmen der Arbeit mit UiO-66-Cys wurde zudem der Einfluss der Menge an HCl oder eines DMF/Wasser Gemisches auf die Synthese untersucht (siehe Kapitel 4.1). Dabei wurden folgende Ansätze untersucht, deren Ergebnisse in Kapitel 4.1 beschrieben und diskutiert werden.

Tabelle 12 Im Rahmen der Versuchsreihe angepasste UiO-66-Cys Experimente und deren Änderungen.

Ansatzname	Äquivalente L-Cys (eq.) ^a	Anpassung
BM 7-6A	10	-
BM 7-6B	10	Doppelte Menge HCl
BM 7-7	30	Doppelte Menge HCl
BM 7-8	10	DMF:Wasser Gemisch 4:1

^a bezogen auf ZrCl₄

Ausbeute: 20- 75 mg

BET-Oberfläche: 321 – 803 m²/g

5.4.2 UiO-66 Ansätze für die Nutzung in SALE-Experimenten

5.4.2.1 Darstellung von UiO-66-md (md = defektarm) [51]

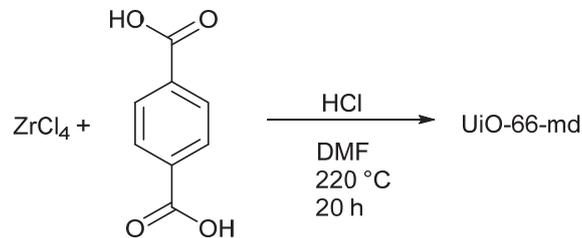


Abbildung 91 Darstellung von UiO-66-md.

Zirconium(IV)-chlorid (ZrCl₄, 378 mg, 1.6 mmol) und Terephthalsäure (H₂BDC, 538 mg, 1.5 mmol = 2eq) wurden in einem Teflon-Liner vorgelegt. Anschließend wurden 10 ml DMF und 0,035 ml einer 37%ige Salzsäure (1 mmol = 0.6eq) zugegeben. Anschließend wurde der Teflon-Liner in einen Stahlautoklaven überführt und im Ofen innerhalb von drei Stunden von RT auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 20 Stunden gehalten und dann innerhalb von vier Stunden auf RT abgekühlt. Die Proben wurden zentrifugiert (15 min, 10000 RPM) und der flüssige Überstand abdekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wurde zweimal mit DMF bei RT gewaschen. Anschließend wurde noch zweimal mit Methanol bei RT gewaschen. Das gewaschene Produkt wurde bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 451 mg

BET-Oberfläche: 893 m²/g

5.4.2.2 Darstellung von UiO-66-HCl [20]

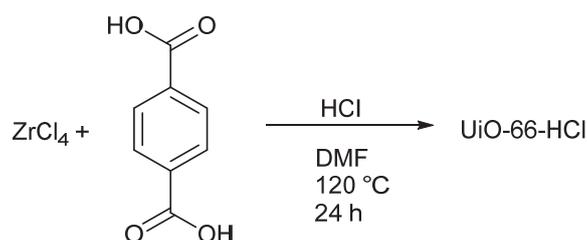


Abbildung 92 Darstellung von UiO-66-HCl.

Zirconium(IV)-chlorid (ZrCl_4 , 253 mg, 1 mmol) und Terephthalsäure (245 mg, 1.48 mmol) wurden in einer Pyrex-Flasche vorgelegt. Anschließend wurden 30 ml DMF und 2 ml einer 37%igen Salzsäure (24.15 mmol) zugegeben. Die Feststoffe wurden innerhalb von 20 Minuten im Ultraschallbad gelöst und anschließend im Ofen innerhalb von drei Stunden auf 120 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 24 Stunden gehalten und dann innerhalb von drei Stunden auf RT abgekühlt. Die Suspension wurde in Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert (15 min, 10000 RPM) und der flüssige Überstand abdekantiert. Das erhaltene MOF wurde viermal mit jeweils 25 ml Methanol für jeweils 24 Stunden gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abzentrifugiert und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 179 mg

BET-Oberfläche: 1324 m²/g

5.4.2.3 Darstellung von UiO-66-Ac [51]

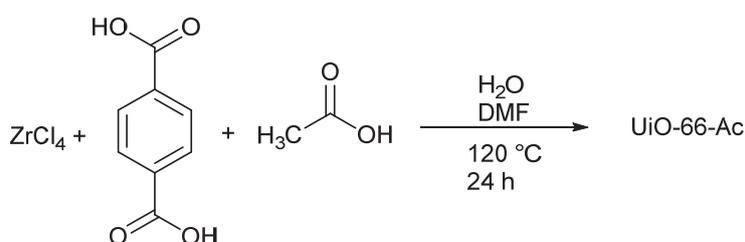


Abbildung 93 Darstellung von UiO-66-Ac.

Zirconium(IV)-chlorid (ZrCl_4 , 797 mg, 3.4 mmol) und Terephthalsäure (587 mg, 3.5 mmol) wurden in einer Pyrexflasche vorgelegt. Dazu wurden 200 ml DMF und 20 ml Essigsäure zugegeben. Die Feststoffe wurden innerhalb von 20 Minuten im Ultraschallbad gelöst und anschließend im Ofen in drei Stunden auf 120 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 24 Stunden gehalten und dann innerhalb von drei Stunden auf RT abgekühlt. Die Suspension wurde in Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert (15 min., 10 RPM) und der flüssige Überstand dekantiert. Der erhaltene weiße Feststoff wurde vier Mal mit 35 ml Methanol für jeweils 24 Stunden gerührt, der Feststoff anschließend abzentrifugiert und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 262 mg

BET-Oberfläche = 1556 m²/g

5.4.2.4 Darstellung von UiO-66-BS [51,66]

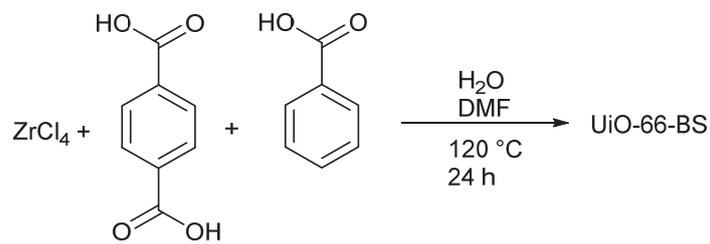


Abbildung 94 Darstellung von UiO-66-BS.

Zirconium(IV)-chlorid (ZrCl₄, 346 mg, 1.48 mmol), Terephthalsäure (240 mg, 1.44 mmol) und Benzoesäure (5.29 g, 43 mmol) wurden in einer Pyrexflasche vorgelegt. Anschließend wurden 45 ml DMF und 35 µl destilliertes Wasser zugegeben. Die Feststoffe wurden innerhalb von 20 Minuten im Ultraschallbad gelöst und im Ofen innerhalb von 3 h auf 120 °C erhitzt und die Temperatur für 24 h gehalten. Der Ofen wurde danach innerhalb von 3 h auf RT abgekühlt. Die erhaltene Suspension wurde zentrifugiert (10 min., 10000 RPM) und der flüssige Überstand abdekantiert. Anschließend wurde der Feststoff viermal mit je 35 ml Methanol für jeweils 24 Stunden gerührt und wieder abzentrifugiert. Der Feststoff wurde bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 389 mg

BET-Oberfläche = 1680 m²/g

5.4.3 SALE-Prozess von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure (MAA)

5.4.3.1 SALE-Prozess von UiO-66-md mit Mercaptoessigsäure (MAA) [72]

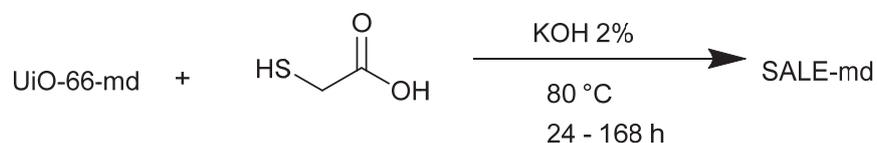


Abbildung 95 Synthese von SALE-md durch einen SALE-Prozess von UiO-66-md.

Jeweils 100 mg (0,07 mmol) UiO-66-md wurden in Pyrexröhrchen vorgelegt. Anschließend wurden 5 ml einer 2%-KOH-Lösung, gefolgt von 0.05 ml MAA (0.72 μ mol, 11eq) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit 2% KOH-Lösung und 1M Salzsäure auf einen Wert zwischen pH 5 und 7 eingestellt. Alle Ansätze wurden bei 80 °C für drei (SALE-md 3d) bzw. sieben Tage (SALE-md 7d) zur Reaktion im Ofen stehen gelassen. Die Suspensionen wurden in Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert (15 min., 10000 RPM) und der flüssige Überstand abdekantiert. Es wurde viermal mit 25 ml Methanol für jeweils 24 Stunden gerührt und der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Eine Übersicht der erhaltenen Ausbeuten und BET-Oberflächen ist in Tabelle 13 zu sehen.

Tabelle 13 Ausbeuten und BET-Oberflächen der hergestellten SALE-md Ansätze.

Ansatzname	Ausbeute [mg]	S _{BET} [m ² /g]
SALE-md 3d	81	131
SALE-md 7d	42	93

5.4.3.2 SALE-Prozess von UiO-66-Ac mit Mercaptoessigsäure (MAA) [72]

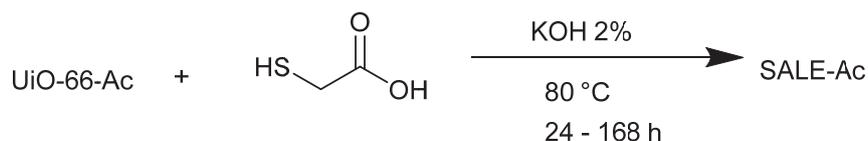


Abbildung 96 Synthese von SALE-Ac durch einen SALE-Prozess von UiO-66-Ac.

UiO-66-Ac wurden in einem Pyrexröhrchen vorgelegt (Ansatzgrößen siehe Tabelle 14). Anschließend wurden 5 ml einer 2%-KOH-Lösung, gefolgt von 0.05 ml MAA (0.72 μmol , 11eq) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit 2% KOH-Lösung und 1M Salzsäure auf einen Wert zwischen pH 5 und 7 eingestellt. Alle Ansätze wurden bei 80 °C für 1 – 7 Tage zur Reaktion im Ofen stehen gelassen. Die Suspensionen wurden in Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert (15 min., 10000 RPM) und der flüssige Überstand abdekantiert. Es wurde viermal mit 25 ml Methanol (MeOH) für jeweils 24 Stunden gerührt und der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine Übersicht der erhaltenen Ausbeuten und BET-Oberflächen ist in Tabelle 15 zu sehen.

Tabelle 14 Einwaagen und Verhältnisse bei der Darstellung von SALE-Ac

Ansatzname	Reaktionszeit [d]	m UiO-66-Ac [mg]	n UiO-66-Ac [mmol]	V _{MAA} [ml]	n _{MAA} [μmol]	m _R ZrCl ₄ : MAA
SALE-Ac 1d	1	100	0.064	0.05	0.72	1: 11.28
SALE-Ac 2d	2	99	0.063	0.05	0.72	1: 11.41
SALE-Ac 3d	3	110	0.070	0.05	0.72	1: 10.25
SALE-Ac 7d	7	102	0.065	0.05	0.72	1: 11.06

Tabelle 15 Erhaltene Ausbeuten und BET-Oberflächen der hergestellten SALE-Ac Ansätze.

Ansatzname	Ausbeute [mg]	S _{BET} [m ² /g]
SALE-Ac 1d	67	1128
SALE-Ac 2d	65	1216
SALE-Ac 3d	102	1156
SALE Ac 7d	103	1226

5.4.3.3 SALE-Prozess von UiO-66-BS mit Mercaptoessigsäure (MAA) [72]

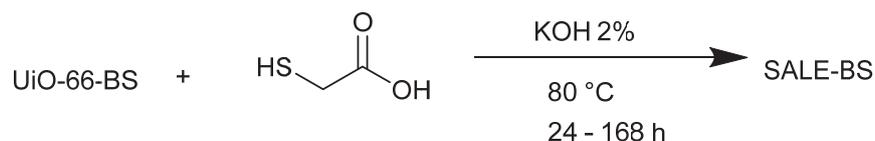


Abbildung 97 Synthese von SALE-BS durch einen SALE-Prozess von UiO-66-BS.

100 mg (0.07 mmol) UiO-66-BS wurden in einem Pyrexröhrchen vorgelegt. Anschließend wurden 5 ml einer 2%-KOH-Lösung, gefolgt von 0.05 ml MAA (0.72 μ mol, 11eq) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit 2% KOH-Lösung und 1M Salzsäure auf einen Wert zwischen pH 5 und 7 eingestellt. Alle Ansätze wurden bei 80 °C für 3 bzw. 7 Tage zur Reaktion im Ofen stehen gelassen. Die Suspensionen wurden in Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert (15 min., 10000 RPM) und der flüssige Überstand abdekantiert. Es wurde viermal mit 25 ml Methanol für jeweils 24 Stunden gerührt und der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Eine Übersicht der erhaltenen Ausbeuten und BET-Oberflächen ist in Tabelle 16 zu sehen.

Tabelle 16 Erhaltene Ausbeuten und BET-Oberflächen der hergestellten SALE-BS Ansätze.

Ansatzname	Ausbeute [mg]	S _{BET} [m ² /g]
SALE-BS 3d	65	726
SALE-BS 7d	61	1155

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Ansätze für die Thiol-Funktionalisierung von Metallorganischen Gerüstverbindungen (MOF) untersucht werden.

Als Plattform-MOF wurde dabei UiO-66 intensiv untersucht, da es gegenüber Wasser und verschiedenen Chemikalien sehr beständig ist.

Es gelang Mercaptoessigsäure in einer Eintopfsynthese in das MOF UiO-66 einzubauen (siehe Kapitel 3.1.2).

Dafür wurden bei der Synthese entstandene Defekte im Kristallgitter von UiO-66 für die Funktionalisierung genutzt. Die hergestellten MOFs konnten umfassend charakterisiert werden, wobei großes Augenmerk auf die Bestimmung der eingebauten Menge an Modulator gelegt wurde. Es wurde festgestellt, dass beim Einsatz von 10, 30 und 50 Äquivalenten an Modulator während der Synthese (bezogen auf das eingesetzte Metallsalz $ZrCl_4$) die Menge an Modulator stieg und die MOFs defektreicher wurden. Die eingebaute Menge an Modulator wurde mittels 1H -NMR-Spektroskopie, direkter Bestimmung durch TGA, REM-EDX, Elementaranalyse und einer Defektstellenanalyse mittels TGA untersucht. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Einsatz einer sehr hohen Menge an Modulator (100 eq) zu einer Änderung der Kristallstruktur des erhaltenen MOFs führte. So wurde die für UiO-66 typische **fcu** (kubisch flächenzentriert) zu einer **hcp** (hexagonal dichteste Packung) Struktur. Diese Struktur wurde erstmals 2018 beschrieben und wurde bisher nur einige wenige Male in der Literatur synthetisiert. Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit, war keine andere funktionalisierte **hcp** UiO-66 Struktur bekannt. Das in Kapitel 3.1.2 vorgestellte funktionalisierte **hcp** UiO-66 wurde wie die **fcu** Struktur umfangreich charakterisiert.

Im Anschluss an die Charakterisierung der hergestellten MOFs wurden diese für das Entfernen von Silber(I) aus wässriger Lösung getestet (Schematische Darstellung siehe Abb. 98).

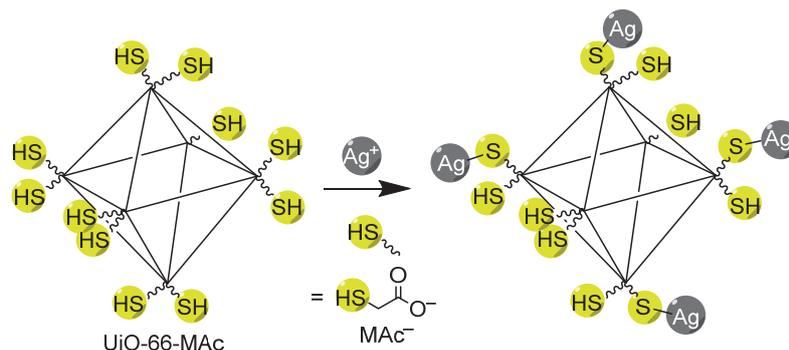


Abbildung 98 Schematische Darstellung der Aufnahme von Silber(I)-Ionen mit dem Thiol-funktionalisierten MOF UiO-66-MAc. Nachdruck aus Ref. 208

Diese Studien wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durchgeführt. Silber-Ionen und Silber-Nanopartikel werden heute in der Industrie in großer Menge benutzt, da diese stark antibakteriell und antimikrobiell wirken (siehe Kapitel 1.1.2). Dadurch hat sich aber auch die in die Umwelt freigesetzte Menge an Silber stark erhöht. Eine steigende Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten beschäftigen sich mit den möglichen gesundheitlichen Risiken für Menschen und die Umwelt durch dieses freigesetzte Silber.

Die getesteten MOFs konnten dabei Silber(I)-Ionen aufnehmen. Die Adsorption folgte in allen Untersuchungen dem Langmuir-Adsorptionsmodell. Es wurde ein Maximum von 84 mg/g Silber(I)-Ionen aufgenommen. Die Kinetik der Silber-Aufnahme wurde auch mittels AAS-Experimenten untersucht. Dabei zeigte sich zu Beginn ein Verhalten Pseudo-2. Ordnung durch Chemisorption von Silber-Ionen an den Thiolgruppen der äußeren MOF-Oberfläche, gefolgt von einem Wechsel zu einer Kinetik 1. Ordnung die sich durch die Chemisorption in den MOF-Poren erklären lässt, die nach der Diffusion von Silber(I) ins MOF stattfindet.

Die für die Silberaufnahme getesteten MOFs wurden nach der Aufnahme untersucht, zeigten im PXRD aber einen deutlichen Verlust an Kristallinität. Auch nach einer Entfernung des Silbers durch eine Cyanidlösung zeigte sich dieser Verlust an Kristallinität in den hergestellten MOFs. Daraus wurde geschlossen, dass die MOFs während der Aufnahme von Silber Schaden an der kristallinen Struktur nehmen.

Es konnte eine maximale Aufnahme von 84 mg/g Silber nachgewiesen werden.

Insgesamt zeigten die Experimente eine einfache und vergleichsweise schnelle Möglichkeit, Thiolgruppen in das Gerüst von UiO-66 einzubauen. Dabei blieben die grundlegenden Eigenschaften von MOFs, wie die große innere Oberfläche, erhalten. Es konnten mit diesen MOFs erfolgreich Silber-Ionen aus Wasser entfernt werden und diese Arbeit wurde zur Veröffentlichung in einem wissenschaftlichen Fachjournal eingereicht.

In weiteren unveröffentlichten Arbeiten konnten weitere Thiol-modifizierungen von UiO-66 untersucht werden. Es wurden Versuchsreihen zum Einbau der Aminosäure L-Cystein als Modulator in UiO-66 durchgeführt (Kapitel 4.1). Dabei konnte der Einbau des Modulators in UiO-66 mittels verschiedener analytischer Methoden wie Schwingungsspektroskopie, REM-EDX oder der Thermogravimetrie nachgewiesen werden. Allerdings erwies es sich als schwierig, nicht reagierten Modulator aus dem MOF zu entfernen, was einen erheblichen Einfluss auf die BET-Oberflächen der hergestellten MOFs hatte. Durch ein angepasstes Syntheseprotokoll und intensives Waschen der hergestellten Produkte konnte der überschüssige Modulator weitestgehend entfernt werden. Allerdings lagen die erzielten BET-Oberflächen noch unter den z.B. in Kapitel 3.1.2 vorgestellten MOFs, welche mit Mercaptoessigsäure moduliert wurden. Dies wird mit einem größeren Raumanpruch von L-Cys in der Pore begründet (pore-blocking).

Das Einbringen von Aminosäuren kann dabei aus mehreren Gründen interessant sein, da so eine große Menge an funktionellen Gruppen mit dem gleichen Mechanismus in ein MOF eingebaut werden kann. Im hier genannten Beispiel wurden die Studien aber zugunsten der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten MOFs zurückgestellt, da diese sich mit einfachen Mitteln schneller und mit reproduzierbareren Ergebnissen synthetisieren ließen. Trotzdem bieten Aminosäuren ein großes Potenzial als Modulatoren in der Synthese von MOFs des UiO-Typs.

Es wurden auch postsynthetische Wege zur Funktionalisierung von UiO-66 mit Mercaptoessigsäure untersucht. Dafür wurde ein lösungsmittelunterstützter Linker-Austausch versucht. Es stand vor allem der Zusammenhang zwischen Defekten im Ausgangs-MOF und der eingebauten Menge an Modulator im Vordergrund. Es zeigte sich, dass, je mehr Defekte das für den SALE-Prozess verwendete MOF

besitzt, desto mehr MAA in das MOF eingebaut werden kann. Allerdings liegen die maximal erreichten Modulatormengen dabei im unteren Bereich der Eintopfsynthesen aus Kapitel 3.1.2. Außerdem benötigt diese Methode mehr Chemikalien und Lösungsmittel als eine Eintopfsynthese.

Trotzdem bieten postsynthetische Modifizierungen von MOFs, gerade das postsynthetische Einbringen von Modulatoren, eine gute Möglichkeit, um gezielt funktionelle Gruppen in Metall-organische Gerüstverbindungen einzubringen.

Es wurde sich weiterhin intensiv mit Raman-Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit beschäftigt.

In einer weiteren veröffentlichten Arbeit konnten erfolgreich die Wechselwirkungen zwischen funktionalisierten Phenothiazin-Farbstoffen (Abb. 99) und Gold-Nanomaterialien bezüglich Ihrer Tauglichkeit in Farbstoffsolarzellen (engl. dye sensitized solar cells, DSSC), nach Ihrem Erfinder auch Grätzel-Zellen genannt, untersucht werden.

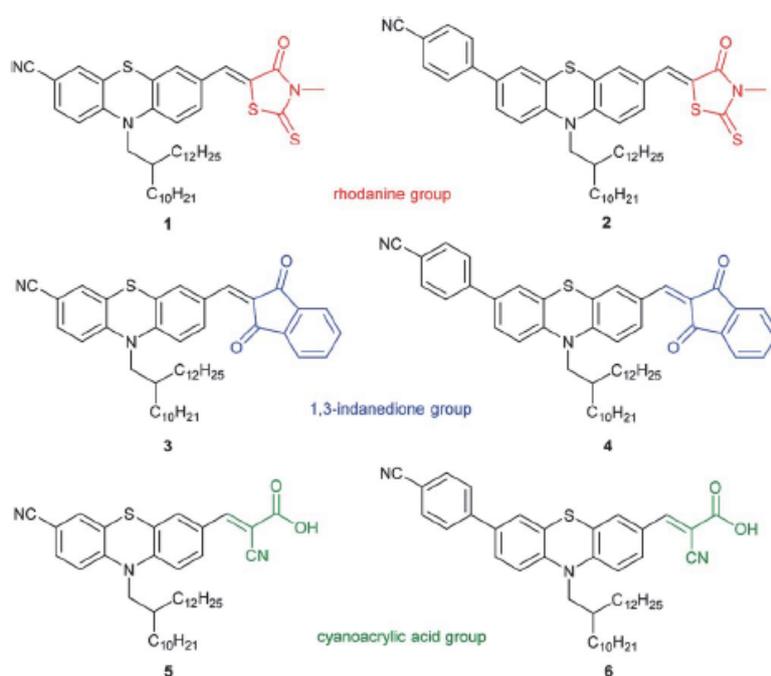


Abbildung 99 Verwendete funktionalisierte Phenothiazin-Farbstoffe. Nachdruck aus Ref. 80, mit Genehmigung, © 2019, Royal Society of Chemistry.

Dafür wurden sphärische Gold-Nanopartikel hergestellt, welche mit Natriumcitrat stabilisiert wurden. Diese Nanopartikel wurden umfangreich unter anderem mit Transmissionselektronenmikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Außerdem wurden Gold-Nanostäbchen, stabilisiert mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), hergestellt und charakterisiert.

Mit diesen Nanomaterialien konnten die Interaktionen zu den funktionalisierten Farbstoffen anhand der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie getestet werden (Eine schematische Darstellung ist in Abb. 100 dargestellt). Für die Messungen wurde die Plasmonenresonanz der Nanomaterialien durch Agglomeration (sphärische Partikel) bzw. durch Wahl der Syntheseparameter (Nanostäbchen) gezielt in Richtung der Anregungswellenlänge des verwendeten Lasers verschoben, um einen maximalen SERS-Effekt zu gewährleisten. Bei den Messungen konnte der Einfluss der Funktionalisierung auf den Kontakt der Nanopartikel nachgewiesen werden. Dabei zeigten die Rhodanin-Gruppen die stärksten

Wechselwirkungen mit den Gold-Nanomaterialien, was durch die Thiophilie von Gold gemäß des HSAB-Prinzips erklärt wurde (siehe Kapitel 3.1.1). 1,3-Indandion funktionalisierte Farbstoffe zeigten die zweitstärksten Wechselwirkungen, während bei den mit Cyanoacrylsäure funktionalisierten Farbstoffen fast keine Verstärkung der Raman-Signale durch den SERS-Effekt festgestellt werden konnten.

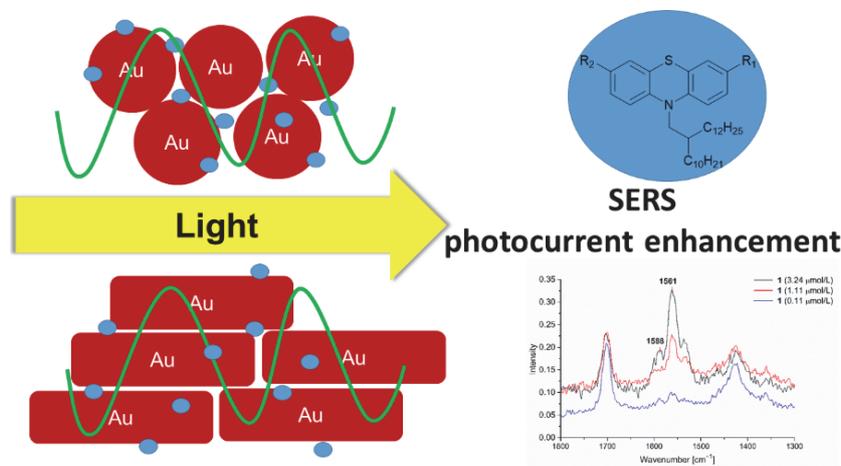


Abbildung 100 Schematischer Ablauf der durchgeführten SERS-Experimente. Nachdruck aus Ref. 80, mit Genehmigung, © 2019, Royal Society of Chemistry.

Aufgenommene Fluoreszenzspektren der Farbstoffe nach Zugabe von Nanopartikeln bzw. -stäbchen oder Wasser zeigten für die Rhodanin- und 1,3-Indandion-funktionalisierten Farbstoffe ein leichtes Quenching. Bei der Cyanoacrylsäure zeigte sich ein deutlicher Shift der Fluoreszenzsignale. Dies wurde auf die Ausbildung von H-Aggregaten durch Kopf-Schwanz verknüpfte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carbonsäuregruppe und den Wassermolekülen zurückgeführt, welche dann in Konkurrenz zur Interaktion mit den Nanomaterialien stand.

Es konnte also festgestellt werden, dass die funktionalisierten Phenothiazin-Farbstoffe mit Rhodanin- oder 1,3-Indandion-Gruppen deutliche Wechselwirkungen mit Gold-Nanomaterialien zeigten. Dies konnte anhand der niedrigen Detektionsgrenzen in den SERS-Spektren festgestellt werden. Außerdem quenchen die Nanomaterialien bei diesen beiden Farbstoffen die Fluoreszenz nur minimal. Dadurch wäre es in Grätzel-Typ Solarzellen möglich, Gold-Nanopartikel zuzugeben, um die Leistung der Solarzellen zu erhöhen. Für diese Verstärkung von Grätzel-Typ Solarzellen gibt es in der Literatur verschiedene Beispiele (siehe Kapitel 3.1.1). Für die Cyanoacrylsäure-modifizierten Farbstoffe kann dies nicht eindeutig gesagt werden, da zumindest unter den gewählten Versuchsbedingungen in Dispersion die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem starken Quenching der Fluoreszenz führte. In allen Experimenten zeigten die sphärischen Nanopartikel bessere Detektionslimits, was auf die Wahl des Stabilisators zurückgeführt wurde.

Die SERS-Spektroskopie wird aktuell intensiv untersucht und besitzt ein großes Potenzial in der industriellen Anwendung, aber auch in der Forensik, der Diagnostik und anderen Gebieten. Die Möglichkeit, unter geeigneten Umständen Einzelmolekülspektroskopie zu betreiben, schafft eine große Zahl an potenziellen Anwendungen.

In der vorliegenden Arbeit zeigten sich aber auch weitere potenzielle Anwendungen von plasmonischen Nanopartikeln. Gerade die hier gezeigte Optimierung von Farbstoffsolarzellen ist von großer Bedeutung,

da man dadurch den Verbrauch an teuren Halbleitermaterialien, die in den meisten Solarzellen eingesetzt werden, deutlich reduzieren kann.

Eine Verbesserung dieser Zellen unter dem Einsatz kleiner Mengen an Gold- oder Silber-Nanomaterialien könnte dabei im besten Fall Effizienz und Kosten von Solarzellen positiv beeinflussen. Dabei zeigt die in Kapitel 3.1.1 veröffentlichte Arbeit das Potenzial der Nanomaterialien in beiden hier aufgeführten Anwendungsbereichen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte außerdem an einer Reihe von wissenschaftlichen Publikationen in internationalen Fachjournalen mitgewirkt werden. Dabei wurde vor allem die Raman-Spektroskopie genutzt, um MOFs, Nanopartikel und organische Moleküle zu untersuchen. Die Raman-Spektroskopie konnte dabei unter anderem auch zum Nachvollziehen von Reaktionsabläufen genutzt werden.

Weiterhin konnten in Kooperationen Kenntnisse der dynamischen Lichtstreuung bei der Charakterisierung von Nanopartikeln genutzt werden, um die Größenverteilungen der hergestellten Partikel zu untersuchen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelang, mehrere Möglichkeiten zur Thiol-Modifizierung von Metall-organischen Gerüstverbindungen erfolgreich zu untersuchen. Dabei erwies sich vor allem das Einbringen von funktionellen Gruppen durch modulierte Synthesen als sehr effizient, da man hier schnell, einfach, kostengünstig und ohne weitgehende Änderungen an bekannten Syntheseprotokollen funktionelle Gruppen in UiO-Typ MOFs einbringen kann.

Dabei konnte gezeigt werden, dass diese MOFs in der Lage sind mittels der eingebrachten Thiogruppen Schwermetallionen aus Wasser zu entfernen, was eine Anwendung mit steigender Bedeutung darstellt. Die hergestellten MOFs wurden intensiv charakterisiert und ein Teil der Ergebnisse wurde zur Publikation in einem Fachjournal eingereicht.

Weiterhin konnte erfolgreich das Potenzial der Raman-Spektroskopie für die Forschung untersucht werden. Dabei wurde der SERS-Effekt als interessantes Mittel in der Analytik untersucht und es gelang damit die Interaktion von literaturunbekannten Farbstoffen mit plasmonischen Nanopartikeln intensiv zu untersuchen. Diese Ergebnisse konnten erfolgreich im Rahmen einer wissenschaftlichen Veröffentlichung publiziert werden.

Die Raman-Spektroskopie und die dynamische Lichtstreuung wurden außerdem erfolgreich für die Mitwirkung als Co-Autor an insgesamt neun wissenschaftlichen Veröffentlichungen eingesetzt.

Literaturverzeichnis

-
- ¹ R. A. Fischer, I. Schwedler, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7209-7214.
- ² M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- ³ O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- ⁴ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- ⁵ M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725-1727.
- ⁶ a) H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186-2187.
b) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- ⁷ C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 111546-1550.
- ⁸ S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. Guy Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- ⁹ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpınar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048-14053.
- ¹⁰ H. Hayashi, A. P. Côte, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501-506.
- ¹¹ 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.
- ¹² https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2014-001-2-200 (Stand: 7.05.2020, 14:25 Uhr).
- ¹³ C. Bonneau, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, V. A. Blatov, S. R. Batten, S. A. Bourne, M. S. Lah, J.-G. Eon, S. T. Hyde, S. B. Wiggin, L. Öhrström, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3411-3418.
- ¹⁴ D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2751-2754.
- ¹⁵ C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366-2388.
- ¹⁶ H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- ¹⁷ D. Banerjee, Z. Hu, J. Li, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10668-10685.
- ¹⁸ G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104-3107.
- ¹⁹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienińska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- ²⁰ J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- ²¹ P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565-2572.
- ²² P. Pachfule, R. Das, P. Poddar, R. Banerjee, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1215-1222.
- ²³ a) J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321-330. b) G. H. Albuquerque, G. S. Herman, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 156-162.
- ²⁴ a) N. Tannert, S. Gökpınar, E. Hastürk, S. Nießing, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9850-9860. b) S. Gökpınar, T. Diment, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9895-9900.
- ²⁵ W. Yuan, A. L. Garay, A. Pichon, R. Clowes, C. D. Wood, A. I. Cooper, S. L. James, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4063-4065.
- ²⁶ E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 111-117.

-
- ²⁷ a) D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin, P. M. Bhatt, Ł. J. Weseliński, V. Solovyeva, K. Adil, I. Spanopoulos, P. N. Trikalitis, A.-H. Emwas, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13308-13318. b) C.-Y. Gao, H.-R. Tian, J. Ai, L.-J. Li, S. Dang, Y.-Q. Lan, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11147-11150 c) Y. Li, R. T. Yang, *Langmuir* **2007**, *23*, 12937-12944.
- ²⁸ a) H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14003-14027. b) Z. Kang, L. Fan, D. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10073-10091.
- ²⁹ a) J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1793-1801 b) Y. Yu, X.-M. Zhang, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, P. Wang, Y.-B. Dong, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1444-1446. c) D. Ma, B. Li, X. Zhou, K. Liu, G. Zeng, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8964-8966.
- ³⁰ S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2625-2634.
- ³¹ a) J.V. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S.B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459. b) M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827-3832. c) K. Shen, X. Chen, J. Chen, Y. Li, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5887-5903.
- ³² a) P. P. Bag, D. Wang, Z. Chen, R. Cao, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3669-3672 b) M. Kotzabasaki, I. Galdadas, E. Tylianakis, E. Klontzas, Z. Cournia, G. E. Froudakis, *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 3277-3282.
- ³³ a) K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Chen, S.-M. You, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7795-7798 b) S.-Y. Jiang, W.-W. He, S.-L. Li, Z.-M. Su, Y.-Q. Lan, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6118-6123.
- ³⁴ a) N. Tannert, C. Jansen, S. Nießing, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2967-2976. b) 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, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.
- ³⁵ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- ³⁶ A. E. Baumann, D. A. Burns, B. Liu, S. Thoi, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 86.
- ³⁷ M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1096.
- ³⁸ Quantachrome Instruments, Powder TechNote 69, Aspects of the 2015 IUPAC Recommendations for Physical Adsorption Characterization [1].
- ³⁹ F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, I. P. Parkin, *Small Methods* **2018**, *2*, 1800173.
- ⁴⁰ Quantachrome Instruments, Powder TechNote 54, Automated Software Assistant for the proper Calculation of BET Area of Microporous Materials.
- ⁴¹ ISO FDIS 9277, Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption BET Method, **2009**.
- ⁴² K. V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K. A. Ramisetty, A. A. Stewart, C. A. Howard, D. J. L. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 10104-10137.
- ⁴³ H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 925-930.
- ⁴⁴ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- ⁴⁵ a) C. Orellana-Tavra, R. J. Marshall, E. F. Baxter, I. Abánades Lázaro, A. Tao, A. K. Cheetham, R. S. Forgan, D. Fairen-Jimenez, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 7697-7707. b) H.-X. Zhao, Q. Zou, S.-K. Sun, C.

- Yu, X. Zhang, R.-J. Li, Y.-Y. Fu, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5294-5301. c) H. Molavi, M. Zamani, M. Aghajanzadeh, H. K. Manjili, H. Danafar, A. Shojaei, *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e4221, 1-10.
- ⁴⁶ G. E. M. Schukraft, S. Ayala Jr., B. L. Dick, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10684-10687.
- ⁴⁷ T. M. Al-Jadir, F. R. Siperstein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *271*, 160-168.
- ⁴⁸ H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.
- ⁴⁹ 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.
- ⁵⁰ S. Jakobsen, D. Gianolio, D. S. Wragg, M. H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset, K. P. Lillerud, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 125429.
- ⁵¹ G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749-3761.
- ⁵² L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700-1718.
- ⁵³ S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370-5372.
- ⁵⁴ C. Wang, X. Liu, J. P. Chen, K. Li, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16613.
- ⁵⁵ R. Dalapati, B. Sakthivel, A. Dhakshinamoorthy, A. Buragohain, A. Bhurnia, C. Janiak, S. Biswas, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7855-7864.
- ⁵⁶ M. Perfecto-Irigaray, G. Beobide, O. Castillo, I. da Silva, D. García-Lojo, A. Luque, A. Mendia, S. Pérez-Yáñez, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5954-5957.
- ⁵⁷ S.-J. Lee, J. L. Mancuso, K. N. Le, C. D. Malliakas, Y.-S. Bae, C. H. Hendon, T. Islamoglu, O. M. Farha, *ACS Materials Lett.* **2020**, *2*, 499-504.
- ⁵⁸ M. Ermer, J. Mehler, M. Kriesten, Y. S. Avadhut, P. S. Schulz, M. Hartmann, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14426-14430.
- ⁵⁹ X. Chen, Y. Lyu, Z. Wang, X. Qiao, B. C. Gates, D. Yang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2906-2914.
- ⁶⁰ C. A. Clark, K. N. Heck, C. D. Powell, M. S. Wong, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6619-6628.
- ⁶¹ L. Zhou, S. Wang, Y. Chen, C. Serre, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *290*, 109674.
- ⁶² F. C. N. Firth, M. J. Cliffe, D. Vulpe, M. Aragones-Anglada, P. Z. Moghadam, D. Fairen-Jimenez, B. Slater, C. P. Grey, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7459-7469.
- ⁶³ S. M. Chavan, G. C. Shearer, S. Svelle, U. Olsbye, F. Bonino, J. Ethiray, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9509-9515.
- ⁶⁴ K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. You, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7795-7798.
- ⁶⁵ 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.
- ⁶⁶ C. Atzori, G. C. Shearer, L. Maschio, B. Civalieri, F. Bonino, C. Lamberti, S. Svelle, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9312-9324.
- ⁶⁷ M. Taddei, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *343*, 1-24.
- ⁶⁸ M. Vandichel, J. Hajek, F. Vermoortele, M. Waroquier, D. E. De Vos, V. Van Speybroeck, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 395-406.

-
- ⁶⁹ R. C. Klet, Y. Liu, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. M. Farha, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1479-1485.
- ⁷⁰ R. J. Marshall, C. L. Hobday, C. F. Murphie, S. L. Griffin, C. A. Morrison, S. A. Moggach, R. S. Forgan, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6955-6963.
- ⁷¹ G. C. Shearer, J. G. Vitillo, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7190-7193.
- ⁷² L. Huang, M. He, B. Chen, B. Hu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5159-5166.
- ⁷³ L. Ding, P. Shao, Y. Luo, X. Yin, S. Yu, L. Fang, L. Yang, J. Yang, X. Luo, *Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 123009.
- ⁷⁴ U. Ritgen, *Analytische Chemie I*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2019**.
- ⁷⁵ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 8. Auflage*, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- ⁷⁶ C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **1928**, *121*, 501-502.
- ⁷⁷ P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie 4. Vollständig überarbeitete Auflage*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- ⁷⁸ D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, **2002**.
- ⁷⁹ <https://www.horiba.com/uk/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-laser-wavelengths-are-used-for-raman-spectroscopy/> (Stand 17.04.2020, 15:08 Uhr).
- ⁸⁰ B. Moll, T. Tichelkamp, S. Wegner, B. Francis, T. J. J. Müller, C. Janiak, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 37365-37375.
- ⁸¹ E. V. Efremov, F. Ariese, C. Gooijer, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *606*, 119-134.
- ⁸² <https://www.horiba.com/de/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/nir-raman/> (Stand 17.04.2020, 15:22 Uhr).
- ⁸³ M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163-166.
- ⁸⁴ D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1977**, *84*, 1-20.
- ⁸⁵ S. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, *275*, 1102-1106.
- ⁸⁶ K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- ⁸⁷ V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Maragò, M. A. Iatì, *J. Phys. – Condens. Mat* **2017**, *29*, 203002.
- ⁸⁸ U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Berlin Heidelberg, **1995**.
- ⁸⁹ S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, NY, **2007**.
- ⁹⁰ S. Schlücker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756-4795.
- ⁹¹ P. Biagioni, J.-S. Huang, B. Hecht, *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 024402.
- ⁹² P. H. C. Camargo, M. Rycenga, L. Au, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2180-2184.
- ⁹³ P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy (Ed. S. Schlücker)*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2011**.
- ⁹⁴ G. Bhattacharjee, M. Bhattacharya, A. Roy, D. Senapati, B. Satpati, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 5589-5600.
- ⁹⁵ B. Saute, R. Premasiri, L. Ziegler, R. Narayanan, *Analyst* **2012**, *137*, 5082-5087.

- ⁹⁶ D. Jimenez de Aberasturi, A. B. Serrano-Montes, J. Langer, M. Henriksen-Lacey, W. J. Parak, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6779-6790.
- ⁹⁷ M. Becucci, M. Bracciali, G. Ghini, C. Lofrumento, G. Pietraperzia, M. Ricci, L. Tognaccini, S. Trigari, C. Gellini, A. Feis, *Nanoscale* **2018**, *10*, 9329-9337.
- ⁹⁸ H. Zhang, S. Duan, P. M. Radjenovic, Z.-Q. Tian, J.-F. Li, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 729-739.
- ⁹⁹ I. J. Jahn, O. Žukovskaja, X.-S. Zheng, K. Weber, T. W. Bocklitz, D. Cialla-May, J. Popp, *Analyst* **2017**, *142*, 1022-1047.
- ¹⁰⁰ M. Sánchez-Purrà, B. Roig-Solvas, C. Rodriguez-Quijada, B. M. Leonardo, K. Hamad-Schifferli, *ACS Omega* **2018**, *3*, 10733-10742.
- ¹⁰¹ a) N. Tallarida, J. Lee, V. Ara Apkarian, *ACS Nano* **2017**, *11*, 11393-11401. b) M. D. Sonntag, E. A. Pozzi, N. Jiang, M. C. Hersam, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3125-3130.
- ¹⁰² F. Nicolson, L. E. Jamieson, S. Mabbott, K. Plakas, N. C. Shand, M. R. Detty, D. Graham, K. Faulds, *Analyst* **2018**, *143*, 5965-5973.
- ¹⁰³ G. F. S. Andrade, J. G. Hayashi, M. R. Rahman, W. J. Salcedo, C. M. B. Cordeiro, A. G. Brolo, *Plasmonics* **2013**, *8*, 1113-1121.
- ¹⁰⁴ a) A. Chou, E. Jaatinen, R. Buividas, G. Seniutinas, S. Juodkasis, E. L. Izake, P. M. Fredericks, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7419-7424. b) S. Ben-Jaber, W. J. Peveler, R. Quesada-Cabrera, C. W. O. Sol, I. Papakonstantinou, I. P. Parkin, *Nanoscale* **2017**, *9*, 16459-16466.
- ¹⁰⁵ R. Gillibert, J. Q. Huang, Y. Zhang, W. L. Fu, M. M. L. de la Chapelle, *Trends Anal. Chem.* **2018**, *105*, 166-172.
- ¹⁰⁶ C. Byram, S. S. Bharati Moram, V. R. Soma, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 1103-1113.
- ¹⁰⁷ Jalaja K. Bhuvanewari S., M. Ganiga, Divyamol R., Anup S., J. Cyriac, B. K. George, *Anal. Methods* **2017**, *9*, 3998-4003.
- ¹⁰⁸ a) M. Liszewska, B. Bartosewicz, B. Budner, B. Nasiłowska, M. Szala, J. L. Weyher, I. Dziećielewski, Z. Mierczyk, B. J. Jankiewicz, *Vib. Spectrosc.* **2019**, *100*, 79-85. b) N. Chen, P. Ding, Y. Shi, T. Jin, Y. Su, H. Wang, Y. He, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 5072-5078.
- ¹⁰⁹ L. Juhlin, T. Mikaelsson, A. Hakonen, M. S. Schmidt, T. Rindzevicius, M. Käll, P. O. Andersson, *Talanta* **2020**, *211*, 120721.
- ¹¹⁰ a) A. Bernat, M. Samiwala, J. Albo, X. Jiang, Q. Rao, *J. Agric. Food Chem.* **2019**, *67*, 12341-12347. b) L. Ouyang, P. Dai, L. Yao, Q. Zhou, H. Tang, L. Zhu, *Analyst* **2019**, *144*, 5528-5537.
- ¹¹¹ K. Faulds, W. E. Smith, D. Graham, R. J. Lacey, *Analyst* **2002**, *127*, 282-286.
- ¹¹² K. R. Ackermann, T. Henkel, J. Popp, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2665-2670.
- ¹¹³ I. Izquierdo-Lorenzo, I. Alda, S. Sanchez-Cortes, J. V. Garcia-Ramos, *Langmuir* **2012**, *28*, 8891-8901.
- ¹¹⁴ R. Dong, S. Wenig, L. Yang, J. Liu, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 2937-2944.
- ¹¹⁵ F. Sun, H.-C. Hung, A. Sinclair, P. Zhang, T. Bai, D. D. Galvan, P. Jain, B. Li, S. Jiang, Q. Yu, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13437.
- ¹¹⁶ K. Dana, C. Shende, H. Huang, S. Farquharson, *J. Anal. Bioanal. Tech.* **2015**, *6*, 1000289.
- ¹¹⁷ a) L. Guerrini, R. A. Alvarez-Puebla, *Cancers* **2019**, *11*, 748 b) L. Li, M. Liao, Y. Chen, B. Shan, M. Li, *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7*, 815-822 c) A. B. Veloso, J. P. F. Longo, L. A. Muehlmann, B. F. Tollstadius, P. E. N. Souza, R. B. Azevedo, P. C. Morais, S. W. da Silva, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 7175.

-
- ¹¹⁸ A. Stefanu, M. Badarinza, V. Moisoiu, S. D. Iancu, O. Serban, N. Leopold, D. Fodor, *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 5877-5883.
- ¹¹⁹ a) H. Zhou, D. Yang, N. P. Ivleva, N. E. Mircescu, R. Niessner, C. Haisch, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 1525-1533. b) J. Wang, X. Wu, C. Wang, Z. Rong, H. Ding, H. Li, S. Li, N. Shao, P. Dong, R. Xiao, S. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 19958-19967.
- ¹²⁰ a) S. Shanmukh, L. Jones, J. Driskell, Y. Zhao, R. Dluhy, R. A. Tripp, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2630-2636. b) K. Dardir, H. Wang, B. E. Martin, M. Atzampou, C. B. Brooke, L. Fabris, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3211-3217.
- ¹²¹ A. Kamińska, K. Winkler, A. Kowalska, E. Witkowska, T. Szyborski, A. Janeczek, J. Waluk, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 10656.
- ¹²² Y. Wang, Q. Ruan, Z.-C. Lei, S.-C. Lin, Z. Zhu, L. Zhou, C. Yang, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 5224-5231.
- ¹²³ Z. Wang, S. Zong, L. Wu, D. Zhu, Y. Cui, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7910-7963.
- ¹²⁴ S. Ye, X. Li, M. Wang, B. Tang, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 5124-5130.
- ¹²⁵ Y. Zhang, K. Lai, J. Zhou, X. Wang, B. A. Rasco, Y. Huang, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1208-1213.
- ¹²⁶ a) D. Pristiniski, S. Tan, M. Erol, H. Du, S. Sukhishvili, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 762-770. b) G. Sun, G. Ye, K. Wang, M. Lou, X. Jia, F. Xu, Z. Ye, *ACS Omega* **2020**, *5* 7440-7445. c) K. A. Bosnick, J. Jiang, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8096-8099.
- ¹²⁷ C. Feldmann, H. Goesmann, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362-1395.
- ¹²⁸ C. R. M. Wronski, *Brit. J. Appl. Phys.* **1967**, *18*, 1731-1737.
- ¹²⁹ Ph. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287-2298.
- ¹³⁰ a) C. T. Campbell, *Science* **2004**, *306*, 234-235. b) Y. Xia, H. Yang, C. T. Campbell, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1671-1672l.
- ¹³¹ D. L. Huber, *Small* **2005**, *5*, 482-501.
- ¹³² a) K. Cho, H. Chang, D. S. Kil, B.-G. Kim, H. D. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 243-246. b) Y. Li, J. Scott, Y.-T. Chen, L. Guo, M. Zhao, X. Wang, W. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *162*, 671-676.
- ¹³³ a) V. Amendola, M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3805-3821. b) C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, S. Barcikowski, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2421-2427.
- ¹³⁴ D. Wang, H. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4783-4786.
- ¹³⁵ R. K. Das, V. L. Pachapur, L. Lonappan, M. Naghdi, R. Pulicharla, S. Maiti, M. Cledon, L. M. A. Dalila, S. J. Sarma, S. K. Brar, *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2017**, *2*, 18.
- ¹³⁶ F. Schulz, T. Homolka, N. G. Bastús, V. Puentes, H. Weller, T. Vossmeier, *Langmuir* **2014**, *30*, 10779-10784.
- ¹³⁷ H. Birol, C. R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, *RSC. Adv.* **2013**, *3*, 2873-2884.
- ¹³⁸ V. K. LaMer, R. H. Dinigar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847-4854.
- ¹³⁹ W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495-503.
- ¹⁴⁰ C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **1961**, *65*, 581-591.
- ¹⁴¹ A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, M. Bonyani, S. G. Leonardi, G. Neri, *J. Nanostruct. Chem.* **2017**, *7*, 37-46.
- ¹⁴² K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116-3126.
- ¹⁴³ S. Y. Moon, S.-i. Tanaka, T. Sekino, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 813-817.

- ¹⁴⁴ J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700-15707.
- ¹⁴⁵ N. Murshid, V. Kitaev, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1247-1249.
- ¹⁴⁶ J.-W. Park, J. S. Shumaker-Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1907-1921.
- ¹⁴⁷ C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039-2057.
- ¹⁴⁸ S. Smulders, K. Luyts, G. Brabants, K. Van Landuyt, C. Kirschhock, E. Smolders. L. Golanski, J. Vanoirbeek, P. HM. Hoet, *Toxicol. Sci.* **2014**, *14*, 132-140.
- ¹⁴⁹ M. J. Hanus, A. T. Harris, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 1056-1102.
- ¹⁵⁰ I. de la Calle, M. Menta, M. Klei, F. Séby, *Talanta* **2017**, *171*, 291-306.
- ¹⁵¹ R. Foldbjerg, X. Jiang, T. Miclăuș, C. Chen, H. Autrup, C. Beer, *Toxicol. Res.* **2015**, *4*, 563-575.
- ¹⁵² OV Salata, *J. Nanobiotechnol.* **2004**, *2*, 3.
- ¹⁵³ G. Reiss, A. Hütten, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 725-726.
- ¹⁵⁴ T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927-934.
- ¹⁵⁵ U. Kwon, G.-G. Kim D. C. Nguyen, J.-H. Park, N. Y. Ha, S.-J. Kim, S. H. Ko, S. Lee, D. Lee, H. J. Park, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30759.
- ¹⁵⁶ B. Sun. E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 961-963.
- ¹⁵⁷ M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y.-X. Xiao, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 11934-11943.
- ¹⁵⁸ L. Schmolke, B. J. Gregori, B. Giesen, A. Schmitz, J. Barthel, L. Staiger, R. A. Fischer, A. Jacobi von Wangelin, C. Janiak, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 16583-16594.
- ¹⁵⁹ C. López-Bastidas, E. Smolentseva, V. Petranovskii, R. Machorro, *Plasmonics* **2013**, *8*, 1551-1558.
- ¹⁶⁰ N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1446-1452.
- ¹⁶¹ a) A. Desireddy, B. E. Conn, J. Guo, B. Yoon, R. N. Barnet, B. M. Monahan, K. Kirschbaum, W. P. Griffith, R. L. Whetten, U. Landman, T. P. Bigioni, *Nature* **2013**, *501*, 399-402. b) Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176-2179.
- ¹⁶² a) M. Wuithschick, A. Birnbaum, S. Witte, M. Sztucki, U. Vainio, N. Pinna, K. Rademan, F. Emmerling, R. Kraehnert, J. Polte, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7052-7071. b) H. Xia, S. Bai, J. Hartmann, D. Wang, *Langmuir* **2010**, *26*, 3585-3589.
- ¹⁶³ U. Leonhardt, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 207-208.
- ¹⁶⁴
https://research.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details/collection_image_gallery.aspx?partid=1&assetid=1066672001&objectid=61219 (Stand 13.03.2020, 14:26 Uhr).
- ¹⁶⁵
https://research.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details/collection_image_gallery.aspx?partid=1&assetid=1066673001&objectid=61219 (Stand 13.03.2020, 14:27 Uhr)
- ¹⁶⁶ T. Prasad, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 178-179.
- ¹⁶⁷ V. Amendola, O. M. Bakr, F. Stellacci, *Plasmonics* **2010**, *5*, 85-97.
- ¹⁶⁸ V. Garg, B. S. Sengar, V. Awasthi, Aaryashree, P. Sharma, C. Mukherjee, S. Kumar, S. Mukherjee, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 26216-262266.
- ¹⁶⁹ a) U. Kreibig, L. Genzel, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 678-700. b) Y. Sun, Y. Xia, *Analyst* **2003**, *128*, 686-691.

-
- ¹⁷⁰ K. B. Mogensen, K. Kneipp, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28075-28083.
- ¹⁷¹ Y. Sun, Y. Xia, *Analyst* **2003**, *128*, 686-691.
- ¹⁷² H. B. Jeon, P. V. Tsalu, J. W. Ha, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 13635.
- ¹⁷³ K. G. Nair, D. Jayaseelan, P. Biji, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 76092-76100.
- ¹⁷⁴ S. Jayabal, A. Pandikumar, H. N. Lim, R. Ramaraj, T. Sun, N. M. Huang, *Analyst* **2015**, *140*, 2540-2555.
- ¹⁷⁵ a) S. D. Perrault, W. C. W. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17042-17043. b) Y. Qin, X. Ki, J. Jing, H. Liu, H. Wu, W. Yang, *Colloid Surface A* **2010**, *372*, 172-176.
- ¹⁷⁶ F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316-14317.
- ¹⁷⁷ a) D. Yu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13200-13201. b) X. Wu, T. Ming, X. Wang, P. Wang, J. Wang, J. Chen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 113-120.
- ¹⁷⁸ a) Y. Kondo, K. Takayanagi, *Science* **2000**, *289*, 606-608. b) K. K. Caswell, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 667-669.
- ¹⁷⁹ a) A. Garcia-Leis, J. V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7791-7795. b) C. G. Khoury, T. Vo-Dinh, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18849-18859.
- ¹⁸⁰ V. Piatto, L. Litti, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 4820-4826.
- ¹⁸¹ J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- ¹⁸² B. V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317-3328.
- ¹⁸³ C. K. Adokoh, F. K. Keter, H. H. Kinfe, R. Tshikhudo, J. Darkwa, *RSC Med. Chem.* **2020**, *11*, 283-292.
- ¹⁸⁴ G. Frens, *Nat. Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20-22.
- ¹⁸⁵ D. Grasseschi, R. A. Ando, H. E. Toma, V. M. Zamarion, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 5716-5724.
- ¹⁸⁶ X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13939-13948.
- ¹⁸⁷ M. K. Bayazit, J. Yue, E. Cao, A. Gavriilidis, J. Tang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 6435-6442.
- ¹⁸⁸ a) T. Sugimoto, F. Shiba, T. Sekiguchi, H. Itoh, *Colloid Surface A* **2000**, *164*, 183-203. b) T. Sugimoto, *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *309*, 106-118.
- ¹⁸⁹ N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610-7630.
- ¹⁹⁰ a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065-4067. b) X. Liu, L. Li, Y. Yang, Y. Yin, C. Gao, *Nanoscale* **2014**, *6*, 4513-4516.
- ¹⁹¹ a) P. Zijlstra, C. Bullen, J. W. M. Chon, M. Gu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19315-19318. b) A. Liopo, S. Wang, P. J. Derry, A. A. Oraevsky, E. R. Zubarev, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 91587-91593. c) L.-C. Yang, Y.-S. Lai, C.-M. Tsai, Y.-T. Kong, C.-I. Lee, C.-L. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24292-24300.
- ¹⁹² A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3633-3640.
- ¹⁹³ C. Ziegler, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4502-4506.
- ¹⁹⁴ M. R. K. Ali, B. Snyder, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2012**, *28*, 9807-9815.
- ¹⁹⁵ P. Dash, R. W. J. Scott, *Chem. Commun.* **2009**, 812-824.
- ¹⁹⁶ S.-Y. Lin, Y.-T. Tsai, C.-C. Chen, C.-M. Lin, C.-h. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2134-2139.
- ¹⁹⁷ R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827-1836.
- ¹⁹⁸ J. C. McGreer, R. C. Playle, C. M. Wood, F. Galvez, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4199-4207.

-
- ¹⁹⁹ J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2346-2353.
- ²⁰⁰ T. M. Benn, P. Westerhoff, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 4133-4139.
- ²⁰¹ S. Chernousova, M. Epple, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1636-1653.
- ²⁰² J. Farkas, H. Peter, P. Christian, J. A. G. Urrea, M. Hassellöv, J. Tuoriniemi, S. Gustafsson, E. Olsson, K. Hylland, K. V. Thomas, *Environ. Int.* **2011**, *37*, 1057-1062.
- ²⁰³ D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, J.-B. Roullet, *J. Antimicrob. Chemoth.* **2008**, *61*, 869-876.
- ²⁰⁴ S. Kittler, C. Greulich, J. Diendorf, M. Köller, M. Epple, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4548-4554.
- ²⁰⁵ T. Stuchinskaya, M. Moreno, M. J. Cook, D. R. Edwards, D. A. Russell, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 822-831.
- ²⁰⁶ S. D. Brown, P. Nativo, J.-A. Smith, D. Stirling, P. R. Edwards, B. Venugopal, D. J. Flint, J. A. Plumb, D. Graham, N. J. Wheate, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4678-4684.
- ²⁰⁷ G. Zhang, *Nanotechnol. Rev.* **2013**, *2*, 269-288.
- ²⁰⁸ B. Moll, T. Müller, C. Schlüsener, A. Schmitz, P. Brandt, C. Janiak, *Mater. Adv.* **2020**, *submitted*.
- ²⁰⁹ Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10965-10973.
- ²¹⁰ Z. Hu, A. Nalaparaju, Y. Peng, J. Jiang, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1134-1141.
- ²¹¹ Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowski, Christoph Janiak, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 835-841.
- ²¹² Tobie Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Simon Millan, Niels Tannert, Ilias El Aita, Gerd Buntkowski, Christoph Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8629-8638.
- ²¹³ S. Fasbender, L. Zimmermann, R.-P. Cadeddu, M. Luysberg, B. Moll, C. Janiak, T. Heinzl, R. Haas, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 12028.
- ²¹⁴ S. Millan, J. Nasir, B. Gil-Hernández, T.-O. Knedel, B. Moll, I. Boldog, O. Weingart, J. Schmedt auf der Günne, C. Janiak, *Cryst. Growth. Des.* **2020**, *20*, 2721-2733.
- ²¹⁵
- https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/intro_to_dls.pdf (Stand 06.07.2020, 16:40 Uhr).
- ²¹⁶ F. Eya'ane Meva, A. A. Ntomba, P. Belle Ebanda Kedi, E. Tchoumbi, A. Schmitz, L. Schmolke, M. Klopotoski, B. Moll, Ü. Kökcam-Demir, E. A. Mpondo Mpondo, L. G. Lehman, C. Janiak, *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 1991-2000.
- ²¹⁷ A. A. Ntomba, F. Eya'ane Meva, W. Eyisap Ekoko, L. Pradel Kojom Foko, E. Ngo Hondt, C. Schlüsener, B. Moll, G. Etame Loe, P. Belle Ebanda Kedi, J. Y. Sikapi Fouda, C. Janiak, L. G. Lehman, *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2020**, *11*, 49-66.
- ²¹⁸ P. Belle Ebanda Kedi, C. C. Nanga, A. Paboudam Gbambie, V. i Deli, F. Eya'ane Meva, H. Elsayed Ahmed Mohamed, A. A. Ntomba, M. Henri Julien Nko'o, Ü. Kökcam-Demir, B. Moll, H. Kouemegne Armelle Michelle, P. Teke Ndifon, E. A. Mpondo Mpondo, A. B. Dongmou, C. Janiak, M. Maaza, *J. Nanotechnol. Res.* **2020**, *2*, 025-041.

²¹⁹ K.-K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S.-Y. Cheng, S.-M. You, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7795-7798.

²²⁰ L. Vial, R. F. Ludlow, J. Leclaire, R. Pérez-Fernández, S. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10253-10257.

²²¹ O. V. Gutov, S. Molina, E. C. Escudero-Adán, A. Shafir, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13582-13587.

²²² M. Zhao, Z. Huang, S. Wang, L. Zhang, Y. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 46973-46983.

²²³ X. Cao, S. Hong, Z. Jiang, Y. She, S. Wang, C. Zhang, H. Li, F. Jin, M. Jin, J. Wang, *Analyst* **2017**, *142*, 2640-2647.

²²⁴

https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Technology/Measurement_Techniques/Molecular_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman_Academy/Raman_Tutorial/Raman_bands.pdf (Stand 07.07.2020, 21:00 Uhr).

²²⁵ E. Ataman, C. Isvoranu, J. N. Andersen, J. Schnadt, K. Schulte, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1677-1681.

²²⁶ H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525-10532.

²²⁷ M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Nonino, K. P. Lillerud, *Chem Mater.* **2010**, *22*, 6632-6640.