

## Koordinationspolymere

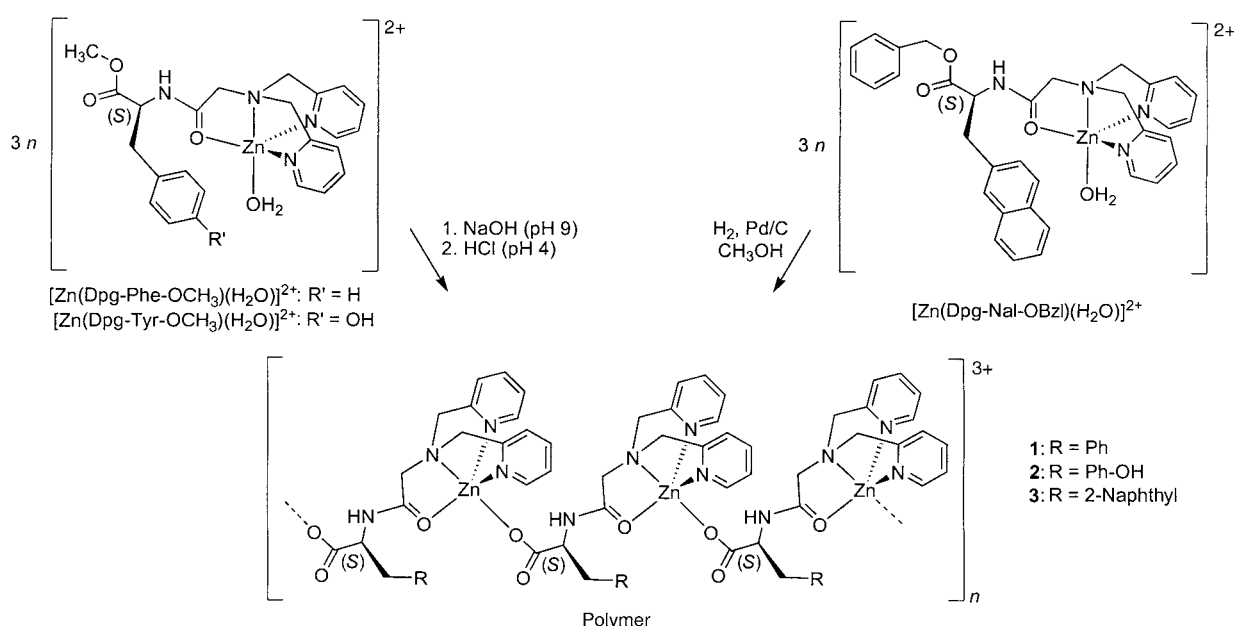
## Abscheidung von Metallopeptid-Koordinationspolymeren auf Graphitsubstraten: Einflüsse funktioneller Gruppen in den Seitenketten und der lokalen Oberflächenstruktur\*\*

Slobodan Novokmet, Mohammad S. Alam,  
Viatcheslav Dremov, Frank W. Heinemann,  
Paul Müller\* und Ralf Alsasser\*

Koordinationspolymere haben ein großes Interesse bei der Entwicklung von neuen, funktionellen Materialien gefunden,<sup>[1]</sup> was an ihren vielfältigen interessanten Eigenschaften wie zeolithischem Verhalten,<sup>[2]</sup> Leitfähigkeit,<sup>[3]</sup> Lumineszenz,<sup>[4]</sup> Magnetismus,<sup>[5]</sup> Spin-Crossover<sup>[6]</sup> und nichtlinearen optischen Effekten liegt.<sup>[7]</sup> Angeregt durch mögliche Anwen-

dungen wurden beeindruckende Fortschritte beim so genannten „Kristall-Engineering“ von Festkörpern gemacht.<sup>[8]</sup> Ganz am Anfang steht man allerdings noch bei der ebenso wichtigen kontrollierten Belegung und Strukturierung von festen Oberflächen mit metall-organischen Polymeren.<sup>[9]</sup> Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung von elementaren strukturbildenden Prozessen auf Substratoberflächen. An drei strukturell ähnlichen Polymeren mit unterschiedlichen aromatischen Aminosäurebausteinen konnten wir sowohl den Einfluss von Substituenten in den Seitenketten als auch die Bedeutung von lokalen Strukturelementen auf der Oberfläche für die Abscheidung von Koordinationspolymeren auf hoch geordnetem, pyrolytischem Graphit (HOPG) untersuchen.

Unser präparativer Ansatz ist in Schema 1 zusammengefasst. Die Entfernung der Methylester- oder Benzylester-schutzgruppe in Zink(II)-Komplexen von Dipicolylglycyl(Dpg)-Peptiden führt zur Bildung einer freien Carboxy-



**Schema 1.** Synthese der homochiralen, helicalen Koordinationspolymere 1–3. Bzl: Benzyl.

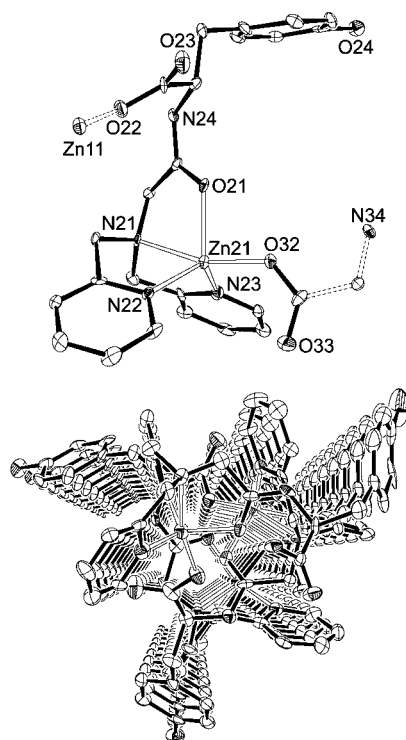
[\*] M. S. Alam, Dr. V. Dremov, Prof. Dr. P. Müller  
Physikalisches Institut III  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-15-249  
E-mail: phm@physik.uni-erlangen.de

Priv.-Doz. Dr. R. Alsasser  
Institut für Anorganische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6012  
E-mail: ralf.alsasser@ac.uni-freiburg.de

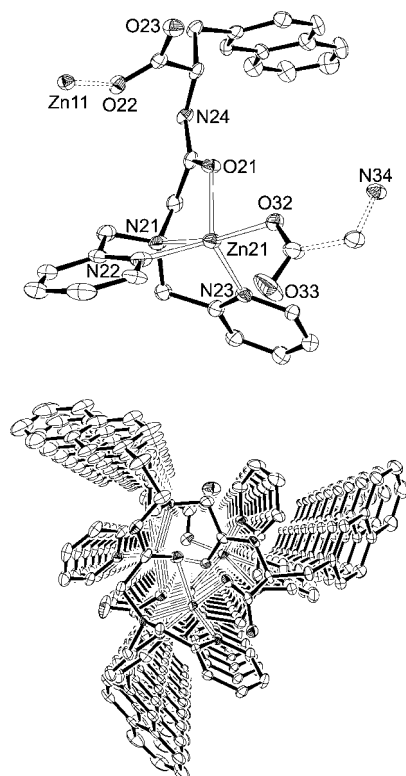
S. Novokmet, Dr. F. W. Heinemann  
Institut für Anorganische Chemie  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583) für die finanzielle Unterstützung.

latfunktion, die unter schwach sauren Bedingungen an ein Metallzentrum koordiniert. Dadurch bilden sich Koordinationspolymere, die aus wässrigen Lösungen ausfallen. Über die Synthese und Struktur von  $[\{\text{Zn}(\text{Dpg-Phe-O})\}_n](\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$  (**1**; Phe = Phenylalanin) haben wir bereits berichtet.<sup>[10]</sup> Hier stellen wir zwei neue Koordinationspolymere vor:  $[\{\text{Zn}(\text{Dpg-Tyr-O})\}_n](\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$  (**2**, Tyr = Tyrosin) und  $[\{\text{Zn}(\text{Dpg-Nal-O})\}_n](\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$  (**3**, Nal = 2-Naphthylalanin). Ortep-Darstellungen ihrer Strukturen sind in den Abbildungen 1 und 2 enthalten. Die kationischen Polymere in **1–3** sind einander sehr ähnlich: In allen Fällen findet man rechtshändige, antiparallel gepackte Helices, in denen drei Zinkkomplex-Fragmente eine Windung bilden. Lediglich die Ganghöhe wächst von 14.80 Å in **1** über 14.83 Å in **2** bis 15.06 Å in **3**, was höchstwahrscheinlich an den größer werdenden Arylsubstituenten liegt.

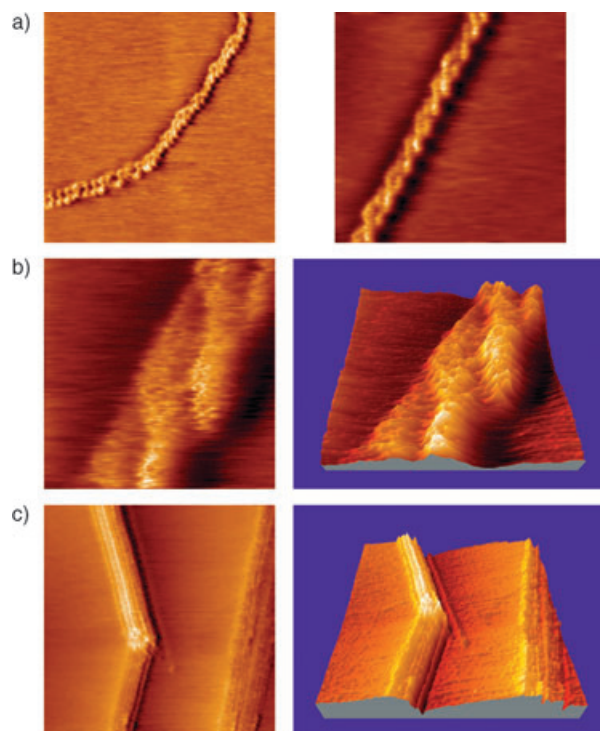


**Abbildung 1.** Oben: Ortep-Darstellung (Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eines einzelnen Kations in 2; dargestellt ist der zweite Baustein der trimeren asymmetrischen Einheit; unten: Ansicht entlang der 100-Achse des helicalen Polymers.



**Abbildung 2.** Oben: Ortep-Darstellung (Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eines einzelnen Kations in 3; dargestellt ist der zweite Baustein der trimeren asymmetrischen Einheit; unten: Ansicht entlang der 100-Achse des helicalen Polymers.

Die strukturelle Ähnlichkeit von 1–3 ermöglichte es uns, die Effekte von aromatischen Seitenketten bei der Abscheidung helicaler Koordinationspolymere auf HOPG mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) zu vergleichen. Es stellte sich heraus, dass die Phenylalanin- und Naphthylalaninderivate 1 und 3 keine hinreichend stabilen Muster bilden. Lediglich mit dem Tyrosinderivat 2 konnten zufriedenstellende Aufnahmen erhalten werden – die phenolische Tyrosyl-OH-Gruppe scheint für eine ausreichend gute Haftung auf der Substratoberfläche notwendig zu sein. Proben von 2 auf HOPG konnten auf einfache Weise erhalten werden, indem eine  $10^{-9}$  M wässrige Lösung mit einem pH-Wert von 5 bis 6 an der Luft bis zur Trockne eingengt wurde. Abbildung 3 zeigt,

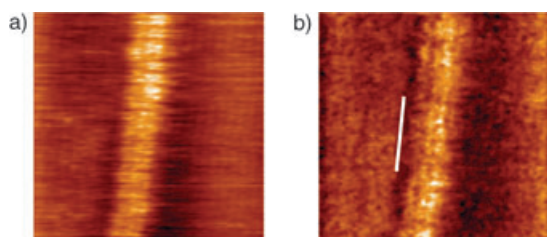


**Abbildung 3.** STM-Topographien (HOPG): a) Bildung von doppelhelicalen Überstrukturen auf zwei unterschiedlichen, glatten Oberflächenbereichen (links:  $108 \times 108$  nm<sup>2</sup>, rechts:  $42 \times 42$  nm<sup>2</sup>); b)  $10 \times 10$ -nm<sup>2</sup>-Ausschnitt einer Doppelhelix (links: 2D, rechts: 3D); c) Aggregation linearer Polymerstränge an Stufen auf der Oberfläche (links: 2D, rechts: 3D;  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>).

dass das Polymer abhängig von der unmittelbaren Umgebung zwei unterschiedliche Strukturen bildet: Auf ungestörten, glatten Oberflächen bilden sich doppelhelicale Zöpfe (Abbildung 3a und b). Der Abstand zwischen zwei Kreuzungspunkten beträgt ca. 6 nm. Jeder der beiden Einzelstränge hat einen Durchmesser von ca. 13.8 Å, was darauf hindeutet, dass es sich um ein einzelnes helicales Koordinationspolymer handelt. Interessanterweise ist die doppelhelicale Überstruktur linksgängig, im Gegensatz zum rechtsgängigen molekularen Einzelstrang. Die Doppelhelix bildet sich vermutlich, weil eine glatte Oberfläche keine andere Möglichkeit zur Stabilisierung des Polykations bietet und somit intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Einzelsträngen dominieren.

Allerdings zeigen die Makromoleküle eine ausgesprochene Präferenz für Stufen, die als eindimensionale Störungen der Oberflächenstruktur aufgefasst werden können. Abbildung 3c zeigt, wie sich das Polymer **2** an eine Stufe anlagert und dabei sogar einem scharfen Knick folgt. Die Struktur hat sich grundsätzlich geändert, was höchstwahrscheinlich an den stärkeren Wechselwirkungen mit der gestörten Oberflächenstruktur liegt. Wie in Abbildung 3c ersichtlich liegen die Polykationen linear gestreckt vor. Einzelne Stränge sind nicht aufgelöst, aber die Breite von ca. 11 nm zeigt, dass sich ungefähr acht Helices zusammengelagert haben. Es ist anzunehmen, dass eine antiparallele Orientierung vorliegt, wie man sie auch in der Kristallstruktur beobachtet.

In einigen Fällen ist es uns gelungen, einzelne lineare Polymerstränge mit einer hohen Auflösung aufzunehmen. (Abbildung 4a). Die Breite der Struktur stimmt mit dem



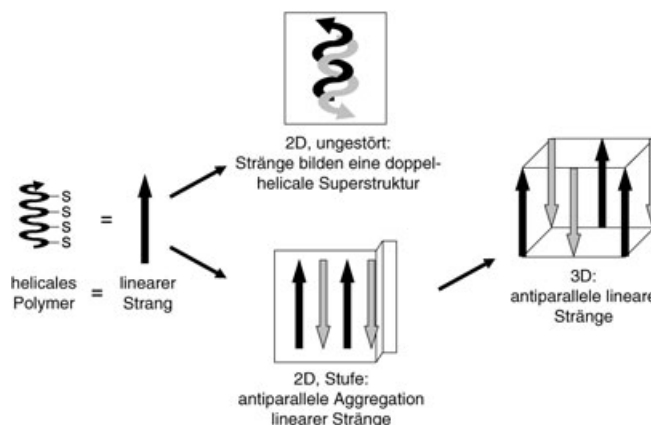
**Abbildung 4.** Topographie und simultane gemessene CITS-Aufnahme eines linearen Polymerstrangs;  $V = 72.9$  mV, Tunnelstrom  $= 0.2$  nA. a) Topographie ( $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>), b) Stromstärke ( $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>) bei  $-135$  mV.

Durchmesser eines einzelnen molekularen Strangs überein. Abbildung 4b zeigt eine gleichzeitig gemessene CITS-Aufnahme. CITS (current imaging tunneling spectroscopy) zeichnet die Tunnelstrom-Spannungs-Eigenschaften an jedem Punkt der Oberfläche auf. Der Abstand zwischen der Spitze und der Probe ist dabei durch die topographischen Parameter definiert. CITS liefert einen dreidimensionalen Datensatz von Strom-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von der Position, wobei üblicherweise die Stromstärke bei einer bestimmten Spannung abgebildet wird. Die Stromstärke ändert sich deutlich, wenn bei einem Spannungswert neue molekulare Energieniveaus erreichbar werden. Dadurch werden zusätzlich zu Informationen zur Topographie der Oberfläche auch Informationen über die räumliche Verteilung energetischer Zustände erhalten. Abbildung 4b zeigt die bei einer Tunnelspannung von  $-135$  mV gemessene Abbildung der Stromwerte. Man kann eine Periodizität im Strang erkennen, die der Länge eines einzelnen Moleküls entspricht. ( $14.85$  Å, siehe Balken in Abbildung 4b).

Zum Vergleich wurden Messungen mit dem freien Aminosäureliganden ohne Metallionen unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt. Helicale Anordnungen wurden in keinem Fall beobachtet, und die gebildeten Strukturen unterscheiden sich deutlich von denen der Koordinationspolymere. Es bildeten sich lineare Anordnungen, die aus einzelnen oder mehreren Strängen bestehen. Bei den verwendeten, niedrigen Konzentrationen ist die Oberfläche weitgehend leer. Eine Selbstorganisation dichter molekularer

Schichten wurde dementsprechend nicht beobachtet und war auch nicht zu erwarten.<sup>[11]</sup>

Unsere Ergebnisse sind in Schema 2 zusammengefasst. Auf einer ungestörten Oberfläche bildet sich aus zwei homo-



**Schema 2.** Strukturbildende Prozesse bei der Abscheidung des Koordinationspolymers **2**. Lineare Stränge bestehen aus helicalen Ketten. Auf ungestörten ebenen Oberflächen bilden diese Stränge doppelhelicale Überstrukturen. An Stufen auf der Oberfläche kommt es zu einer antiparallelen Aggregation linearer Stränge. Stapel solcher Schichten bauen einen dreidimensionalen Kristall auf.

chiralen, rechtshändigen Koordinationspolymeren eine links-gängige doppelhelicale Überstruktur. Dagegen lagern sich an Stufen auf der Oberfläche einzelne, linear gestreckte helicale Einzelstränge zu zweidimensionalen Bändern zusammen. Diese Struktur entspricht einem zweidimensionalen Schnitt durch den dreidimensionalen Kristallverband von **2**. Dies weist darauf hin, dass das Kristallwachstum an Störungen auf der Oberfläche beginnt. Diese Ergebnisse liefern erste Einblicke in elementare Vorgänge während der Bildung von Mustern bei der Abscheidung von metall-organischen Polymeren auf der Oberfläche von festen Substraten.

## Experimentelles

$[\text{Zn}(\text{Dpg-Nal-OBzl})(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  und  $[\text{Zn}(\text{Dpg-Tyr-OCH}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ : Festes  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  wurde in einer Portion unter Rühren zu einer Lösung des Liganden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde die Lösung trübe. Die Suspension wurde über Nacht bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt und anschließend filtriert, um nicht umgesetztes  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  zu entfernen. Trocknen im Vakuum lieferte das Produkt als weißes Pulver.

$[\text{Zn}(\text{Dpg-Tyr-OCH}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ :  $1.56$  g ( $4.30$  mmol)  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ,  $1.87$  g ( $4.30$  mmol) Dpg-Tyr-OCH<sub>3</sub>,  $100$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $50$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausbeute:  $2.80$  g ( $3.43$  mmol)  $79.80\%$ . C, H, N, S-Analyse [%]: ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Zn}$  ( $816.03$  g mol<sup>-1</sup>): C  $38.27$ , H  $3.46$ , N  $6.87$ , S  $7.86$ ; gef. C  $39.26$ , H  $3.59$ , N  $6.66$ , S  $7.63$ ; FAB-MS (Nitrobenzylalkohol):  $m/z = 649$  [ $M^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ];  $^1\text{H-NMR}$  ( $300$  MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 2.58$  (dd,  $1\text{H}$ ,  $^3\text{CH}_2$ ),  $2.95$  (dd,  $1\text{H}$ ,  $^3\text{CH}_2$ ),  $3.58$  (s,  $3\text{H}$ , OCH<sub>3</sub>),  $3.61$  (d,  $1\text{H}$ , C(O)CH<sub>2</sub>),  $3.73$  (d,  $1\text{H}$ , C(O)CH<sub>2</sub>),  $4.39$ – $4.54$  (m,  $5\text{H}$ , PyCH<sub>2</sub>,  $^a\text{CH}$ ),  $6.50$  (m,  $2\text{H}$ , H<sub>2,6</sub>PhOH),  $6.69$  (m, H<sub>3,5</sub>PhOH),  $7.66$  (m,  $4\text{H}$ , H<sub>3,5</sub>Py),  $8.13$  (m,  $2\text{H}$ , H<sub>4</sub>Py),  $8.54$  (m,  $1\text{H}$ , H<sub>5</sub>Py),  $8.60$  ppm (m,  $1\text{H}$ , H<sub>6</sub>Py).



[Zn(Dpg-Nal-OBzl)(H<sub>2</sub>O)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.33 g (3.67 mmol) Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2.00 g (3.67 mmol) Dpg-Nal-OBzl, 100 mL CH<sub>3</sub>CN, 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ausbeute: 3.00 g (3.24 mmol) 88.26%. C, H, N, S-Analyse [%]: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Zn (926.19 g mol<sup>-1</sup>): C 46.68, H 3.70, N 6.05, S 6.92; gef.: C 46.82, H 3.36, N 6.27, S 7.63; FAB-MS (Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 757 [*M*<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O]; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.95 (m, 1H, <sup>β</sup>CH<sub>2</sub>), 3.24–3.37 (m, 6H, <sup>β</sup>CH<sub>2</sub>, C(O)CH<sub>2</sub>, *n* H<sub>2</sub>O), 3.53 (d, 1H, PyCH<sub>2</sub>), 3.75–3.96 (m, 2H, PyCH<sub>2</sub>), 4.21 (d, 1H, PyCH<sub>2</sub>), 4.96–5.07 (m, 3H, <sup>α</sup>CH, CH<sub>2</sub>Bzl), 6.80–7.84 (m, 18H, 5 × H<sub>Bzl</sub>, 7 × H<sub>Naphthyl</sub>, H<sub>3,4,5</sub>Py), 8.50 (d, 1H, H<sub>6</sub>Py), 8.70 (d, 1H, H<sub>6</sub>Py), 9.05 ppm (d, 1H, NH).

2: [Zn(Dpg-Tyr-OCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.00 g, 1.23 mmol) wurde in 30 mL H<sub>2</sub>O gelöst und der pH-Wert mit 1M NaOH auf 9.00 eingestellt. Der Verbrauch an Base wurde mit einem pH-Meter verfolgt und der pH-Wert durch Zugabe von 1M NaOH ungefähr konstant gehalten. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis der pH-Wert konstant blieb (ca. zwei Tage). Durch Zugabe von 0.2M HCl wurde der pH-Wert auf 4 herabgesetzt, woraufhin sofort das Produkt 2·3H<sub>2</sub>O ausfiel, das über einen gesinterten Glasfildertiegel filtriert und im Vakuum getrocknet wurde (0.50 g, 0.77 mmol, 62.35%). C, H, N, S-Analyse [%]: ber. für (C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SZn)·3H<sub>2</sub>O (1953.9 g mol<sup>-1</sup>): C 44.22, H 3.87, N 8.59, S 4.92; gef.: C 44.15, H 3.75, N 8.54, S 4.96; FAB-MS (Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 483 [*M*<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 3.03 (dd, 1H, <sup>β</sup>CH<sub>2</sub>), 3.24 (dd, 1H, <sup>β</sup>CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 2H, C(O)CH<sub>2</sub>), 3.95–4.39 (m, 4H, PyCH<sub>2</sub>), 4.78 (m, 1H, <sup>α</sup>CH), 6.63 (m, 2H, H<sub>2,6</sub>PhOH), 7.11 (m, 2H, H<sub>3,5</sub>PhOH), 7.41–7.56 (m, 4H, H<sub>3,5</sub>Py), 8.05 (m, 2H, H<sub>4</sub>Py), 8.22 (br. s, 1H, 1 H<sub>6</sub>Py), 8.81 ppm (d, 1H, H<sub>6</sub>Py).

3: [Zn(Dpg-Nal-OBzl)(H<sub>2</sub>O)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.68 g, 1.81 mmol) wurde in 150 mL absolutiertem CH<sub>3</sub>OH gelöst. Palladium/Aktivkohle wurde als Katalysator zugesetzt. Wasserstoff wurde unter Rühren sechs Stunden lang bei 70°C über die Lösung geleitet. Die Mischung wurde über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt 3·4H<sub>2</sub>O wurde nach Waschen des Rückstands mit Diethylether und Trocknen im Vakuum als weißes Pulver erhalten (1.15 g, 1.68 mmol, 92.62%). C, H, N, S-Analyse [%]: ber. für (C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SZn)·4H<sub>2</sub>O (2003.91 g mol<sup>-1</sup>): C 48.60, H 4.03, N 8.10, S 4.63; gef.: C 48.67, H 3.96, N 8.14, S 4.48; FAB-MS (Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 667 [*M*<sup>+</sup>], 517 [*M*<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.00 (dd, 1H, <sup>β</sup>CH<sub>2</sub>), 3.36–3.68 (m, 4H, <sup>β</sup>CH<sub>2</sub>, C(O)CH<sub>2</sub>, PyCH<sub>2</sub>), 3.95–4.23 (m, 3H, PyCH<sub>2</sub>), 4.92 (m, 1H, <sup>α</sup>CH), 7.27–7.69 (m, 11H, H<sub>Naphthyl</sub>, H<sub>3,5</sub>Py), 7.96 (m, 1H, H<sub>4</sub>Py), 8.05 (m, 1H, H<sub>4</sub>Py), 8.22 (d, 1H, NH), 8.38 (d, 1H, H<sub>6</sub>Py), 8.60 ppm (d, 1H, H<sub>6</sub>Py).

Röntgenstrukturanalysen: Farblose Nadeln von [[Zn(Dpg-Tyr-O)]<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8.5CH<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O (**2**) wurden nach langsamer Diffusion von Diethylether zu einer Lösung der Verbindung in CH<sub>3</sub>OH über einen Zeitraum von mehreren Wochen bei Raumtemperatur erhalten. Farblose Kristalle von [[Zn(Dpg-Nal-O)]<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2.5CH<sub>3</sub>OH (**3**) wurden auf die gleiche Weise erhalten. Geeignete Einkristalle wurden in Perfluorpolyetheröl eingebettet, und die Daten wurden bei 100 K mit einem Bruker-Nonius-KappaCCD-Diffraktometer unter Verwendung von MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å, Graphit-Monochromator) gesammelt. Für die Aufnahmen wurden φ- und ω-Rotationen mit einem Rotationswinkel von 1.0° für **2** und 1.4° für **3** und Belichtungszeiten von 100 s pro Frame für **2** und 210 s pro Frame für **3** verwendet. Lorentz-, Polarisations- und semiempirische Absorptionskorrekturen (SADABS auf der Basis mehrerer Scans) wurden durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst und nach *F*<sup>2</sup> (SHELXTL NT 6.12) verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme einiger fehlgeordneter CH<sub>3</sub>OH-Moleküle in **3** wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in geometrieoptimierten Lagen fixiert und mit isotropen Auslenkungsparametern versehen, die dem 1.2- oder 1.5-fachen von *U*(eq) des zugehörigen C-, N- oder O-Atoms entsprechen. Die Verbindung **2** kristallisiert mit 8.5 Molekülen CH<sub>3</sub>OH und einem Molekül H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit. Einige der CH<sub>3</sub>OH-Moleküle in **2** sind fehlgeordnet und wurden mithilfe von Similarity-Restraints

verfeinert. **3** kristallisiert mit 2.5 Molekülen CH<sub>3</sub>OH pro Formeleinheit. Diese Solvensmoleküle und zwei der CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Anionen von **3** sind stark fehlgeordnet und wurden unter Verwendung einer Reihe von Restraints verfeinert. Ausgewählte kristallographische Daten für **2**: C<sub>80.5</sub>H<sub>108</sub>F<sub>9</sub>N<sub>12</sub>O<sub>30.5</sub>S<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>; orthorhombisch *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19), *a* = 14.834(2), *b* = 22.470(4), *c* = 29.320(4) Å; *Z* = 4; *V* = 9773(3) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.492 g cm<sup>-3</sup>, μ = 0.895 mm<sup>-1</sup>, *T*<sub>min</sub> = 0.743, *T*<sub>max</sub> = 1.000, 51 406 gemessene Reflexe (7.1° ≤ 2θ ≤ 51.4°), 16 501 unabhängige Reflexe, 9940 beobachtete Reflexe [*I* > 2σ(*I*)], 1312 Parameter, *wR*<sub>2</sub> = 0.1727 (alle Daten), *R*<sub>1</sub> = 0.0764 [*I* > 2σ(*I*)]. Ausgewählte kristallographische Daten für **3**: C<sub>86.5</sub>H<sub>85</sub>F<sub>9</sub>N<sub>12</sub>O<sub>20.5</sub>S<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>; monoklin *P*<sub>2</sub><sub>1</sub> (Nr. 4), *a* = 15.065(2), *b* = 13.053(2), *c* = 24.108(2) Å, β = 93.30(1)°, *Z* = 2; *V* = 4732.8(9) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.462 g cm<sup>-3</sup>, μ = 0.912 mm<sup>-1</sup>, *T*<sub>min</sub> = 0.804, *T*<sub>max</sub> = 1.000, 10 525 gemessene Reflexe (6.4° ≤ 2θ ≤ 54.0°), 20 414 unabhängige Reflexe, 14 676 beobachtete Reflexe [*I* > 2σ(*I*)], 1305 Parameter, *wR*<sub>2</sub> = 0.1627 (alle Daten), *R*<sub>1</sub> = 0.0598 [*I* > 2σ(*I*)]. CCDC 243711 und CCDC 243712 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

STM-Messungen: Die STM-Untersuchungen wurden unter normalen Laboratoriumsbedingungen mit einem selbstgebauten Low-Drift-Mikroskop, ausgestattet mit einer RHK1000-Kontrollelektronik, oder mit einem kommerziellen Nanoscope-III-System durchgeführt. Ein Tropfen der wässrigen 10<sup>-9</sup>M Probenlösung wurde auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche gegeben. Bereiche ohne Moleküle zeigten eine atomar aufgelöste Graphitstruktur. Tunnelströme zwischen 10 und 200 pA wurden verwendet, wobei die Spannung bei ±72.9 mV lag. Die Scan-Frequenz wurde zwischen 2 und 5 Hz variiert. Die Auflösung betrug 256 × 256 Punkte für die Untersuchung der Topographie und 128 × 128 bei den CITS-Messungen. In den meisten Fällen wurden Pt/Ir(10-proz.)-Spitzen verwendet.

Eingegangen am 12. Juli 2004,  
veränderte Fassung am 28. September 2004  
Online veröffentlicht am 28. Dezember 2004

**Stichwörter:** Koordinationspolymere · Materialwissenschaften · Peptide · Rastersondenverfahren · Zink

- [1] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [2] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469; b) B. L. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, 291, 1021; c) M. Eddaoudi, D. Moler, H. Li, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319; d) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, 404, 982.
- [3] J. Hjelm, R. W. Handel, A. Hagfeldt, E. C. Constable, C. E. Housecroft, R. J. Foster, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10431.
- [4] a) J.-C. Dai, X.-T. Wu, Z.-Y. Fu, C.-P. Cui, S.-M. Hu, W.-X. Du, L.-M. Wu, H.-H. Zhang, R.-Q. Sun, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1391; b) C. Seward, W.-L. Jia, R.-Y. Wang, G. D. Enright, S. Wang, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2933.
- [5] L. Li, Z. Liu, S. S. Turner, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 62.
- [6] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 692.
- [7] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 511.
- [8] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.
- [9] a) D. Wouters, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2480; b) C. Safarowsky, L. Merz, A. Rang, P. Broekman, B. A. Hermann, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1291;

- c) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892; d) A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2670; e) P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin, H. Spillmann, M. Abel, J. V. Barth, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14000; f) A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547.
- [10] N. Niklas, F. Hampel, R. Alsfasser, *Chem. Commun.* **2003**, 1586.
- [11] Y. J. Zhang, M. Jin, R. Lu, Y. Song, L. Jiang, Y. Zhao, T. J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1960.