

Modulare Synthese von funktionellen nanoskaligen Koordinationspolymeren

Wenbin Lin,* William J. Rieter und Kathryn M. L. Taylor

Koordinationspolymere · Medizinische Bildgebung ·
Metall-organische Gerüststrukturen · Nanopartikel ·
Wirkstofftransport

Die koordinativ vermittelte Organisation von Metallionen und organischen Brückenliganden liefert Hybridmaterialien mit vielversprechenden Eigenschaften für Anwendungen etwa in der Gas-speicherung und heterogenen Katalyse. Eine besondere Klasse von Hybridmaterialien sind die Koordinationspolymere. In diesem Kurzaufsatz betrachten wir jüngste Entwicklungen bei der Synthese von amorphen und kristallinen nanoskaligen Koordinationspolymeren und zeigen, dass die Maßstabsverkleinerung in den Nanometerbereich zu breiten Anwendungsmöglichkeiten führt, z. B. in der Katalyse, für Spin-Crossover-Materialien, zur Verwendung als Templat, in der Biosensorik, der biomedizinischen Bildgebung und im Wirkstofftransport. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial funktioneller Nanomaterialien aus molekularen Komponenten.

1. Einleitung

Im Bereich der Materialchemie sind in den letzten Jahren Fortschritte erzielt worden, die vor nicht allzu langer Zeit unvorstellbar schienen, insbesondere im Gebiet der Nanotechnologie. Auf der Nanometerskala erweisen sich viele Eigenschaften als größenabhängig, was für Anwendungen in der Katalyse,^[1] für durchstimmbare Laser,^[2] Solarzellen,^[3] in der Bildgebung^[4] und im Wirkstofftransport^[5] genutzt werden kann. Während die überwiegende Mehrheit der Nanomaterialien entweder rein anorganischer oder rein organischer Zusammensetzung ist, hat die Verbindung von Metall- und organischen Komponenten auf molekularer Ebene zu einer ganz neuen Klasse von Hybridnanomaterialien geführt, die als nanoskalige Koordinationspolymere bezeichnet werden.

Koordinationspolymere oder metall-organische Gerüststrukturen werden aus Metallionen oder Metallionenclustern aufgebaut, die zwei oder mehr freie Koordinationsstellen und mehrzählige Brückenliganden aufweisen. Klassische Beispiele für Koordinationspolymere sind Preußischblau und gemischtmetallische Cyanometallate.^[6] In den vergangenen

zehn Jahren wurden zahlreiche Berichte über die Synthese und Charakterisierung von Cyanometallat-Nanopartikeln (Abbildung 1) veröffentlicht,^[7] die einzigartige größenabhängige Eigenschaften wie Superparamagnetismus,^[7a] photoinduzierten Superparamagnetismus^[7b] und Spinglasverhalten^[7c] zeigen. Koordinationspolymere können aus einer großen Vielfalt an metallischen und organischen Bausteinen synthetisiert werden. Makroskopische Koordinationspoly-

meren zeigen. Koordinationspolymere können aus einer großen Vielfalt an metallischen und organischen Bausteinen synthetisiert werden. Makroskopische Koordinationspoly-

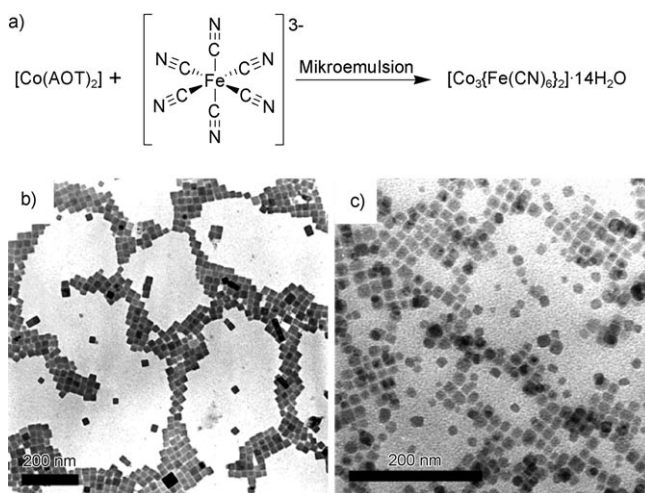


Abbildung 1. a) Synthese von Cyanometallat-Nanopartikeln. b,c) TEM-Aufnahmen von Cyanometallat-Nanopartikeln nach Synthese in $\text{Co}(\text{AOT})_2$ -Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen bei $W = 30$ (b) und $W = 10$ (c).^[7b] Maßstab jeweils 200 nm. AOT = Natriumbis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat; W = Stoffmengenverhältnis Wasser/Tensid.

[*] Prof. Dr. W. Lin, Dr. W. J. Rieter, K. M. L. Taylor
Department of Chemistry, CB#3290, University of North Carolina,
Chapel Hill, NC 27599 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2388
E-Mail: wlin@unc.edu

mere sind aufgrund ihrer hoch variablen Eigenschaften in vielen Bereichen eingesetzt worden, etwa in der Gasspeicherung,^[8a] der Katalyse^[8b] und der nichtlinearen Optik.^[8c] Durch Maßstabsverkleinerung in den Nanometerbereich ergeben sich völlig neue Einsatzmöglichkeiten von Cyanometall-Nanopartikeln. Hier stellen wir die jüngsten Fortschritte bei der Synthese nanoskaliger Koordinationspolymere vor und erläutern Anwendungen dieser interessanten Klasse von Nanomaterialien.

2. Synthese nanoskaliger Koordinationspolymere

2.1. Klassifizierung nanoskaliger Koordinationspolymere

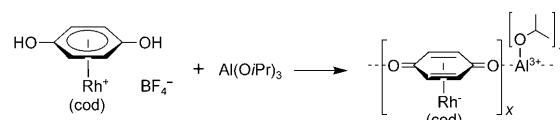
Partikel nanoskaliger Koordinationspolymere können entsprechend ihres Kristallinitätszustands in zwei Hauptklassen eingeteilt werden: 1) amorphe Strukturen, bezeichnet als nanoskalige Koordinationspolymere (NCPs, nanoscale coordination polymers), und 2) kristalline Strukturen, bezeichnet als nanoskalige metall-organische Gerüststrukturen (NMOFs, nanoscale metal-organic frameworks). NCPs nehmen normalerweise eine sphärische Gestalt an, um die freie Grenzflächenenergie der Partikel-Lösungsmittel-Grenzfläche zu minimieren. Dagegen werden die Morphologien der NMOFs von der jeweiligen Kristallstruktur und den Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen bestimmt. NMOFs liegen gewöhnlich in genau definierten, nichtsphärischen Morphologien vor, wobei die Kristallgitterenergie die Partikel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen überwiegt. Dank der kristallinen Beschaffenheit der NMOFs ist es nicht schwer, genaue Informationen über ihre Zusammensetzungen und Strukturen zu erhalten, sodass gesicherte Einblicke

in die Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften vorliegen.

2.2. Synthese amorpher nanoskaliger Koordinationspolymere

Für die Synthese von NCPs wird gewöhnlich die Unlöslichkeit der Partikel in einem bestimmten Lösungsmittelsystem genutzt. Wang et al. berichteten 2005 über die erste Synthese eines nicht auf Cyanometallat basierenden NCP.^[9] Die Autoren fanden, dass sphärische Kolloide mit Submikrometerabmessungen durch einfaches Mischen von H_2PtCl_6 und *p*-Phenylendiamin in wässriger Lösung entstehen. Ausgehend von einer 0.50 mM Lösung der Reagentien isolierten sie monodisperse sphärische Partikel mit Durchmessern von ca. 420 nm, wobei in dieser Zweikomponentenreaktion die sehr geringe Löslichkeit des Produkts in Wasser genutzt wurde.

Sweigart, Son et al. folgten ebenfalls dieser Strategie und erzeugten Partikel bestehend aus $[(\eta^6\text{-}1,4\text{-Hydrochinon})\text{Rh}(\text{cod})]^+$ -Linkern (cod = Cyclooctadien) und verbindenden Al^{3+} -Metallionen.^[10] Die Zugabe von $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ zu einer Lösung des Organorhodiumkomplexes in THF führte sofort zur Ausfällung von Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 340 nm (Schema 1). Die Autoren zeigten



Schema 1. Synthese eines metall-organischen Nanokatalysators.^[10]

außerdem, dass die Partikelgrößen stiegen, wenn die Konzentrationen der Reagentien erhöht wurden, was einen Einfluss der Partikelwachstumsgeschwindigkeit auf die Partikelgröße annehmen lässt. Ein ähnlicher präparativer Ansatz war schon in der Synthese hochenantioselektiver Zirkoniumphosphonat-Katalysatoren mit ungenau definierten Morphologien für die heterogene asymmetrische Katalyse verwendet worden.^[11]

Mirkin et al. beschrieben die Synthese von NCPs durch Ausfällen der Partikel aus einer Vorstufenlösung der Komponenten durch Zugabe eines schwachen Lösungsmittels.^[12] So wurde die Bildung von NCPs aus Metallkomponenten und einer homochiralen Carboxylat-funktionalisierten dreizähni-



Wenbin Lin studierte Chemie an der University of Science and Technology of China in Hefei (BS 1988) und promovierte 1994 an der University of Illinois at Urbana-Champaign. Nach einem Postdoktorat als NSF-Fellow an der Northwestern University wurde er 1997 Assistant Professor für Chemie an der Brandeis University. 2001 wechselte er an die University of North Carolina in Chapel Hill, wo er 2003 zum Associate Professor und 2007 zum ordentlichen Professor für Chemie ernannt wurde. Seine Forschungen gelten der Entwicklung von Hybridnanomaterialien für Anwendungen in der Chemie und den Biowissenschaften.

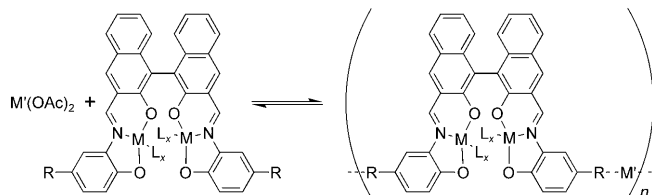


William J. Rieter wurde 1982 in Salisbury, USA, geboren. Er studierte Biochemie und Chemie am College of Charleston (B.S. und B.A. 2004) und promovierte 2008 an der University of North Carolina in Chapel Hill bei Prof. Wenbin Lin. Anschließend wechselte er in die Medizin. Zurzeit arbeitet er an seiner Promotion an der Medical University of South Carolina.



Kathryn M. L. Taylor wurde 1982 in Upper Heyford, England, geboren. Sie studierte Chemie am College of William and Mary (B.S. 2004) und ist zurzeit Doktorandin an der University of North Carolina in Chapel Hill bei Prof. Wenbin Lin. Ihre Forschungen gelten der Entwicklung von Hybridnanopartikeln für biomedizinische Anwendungen.

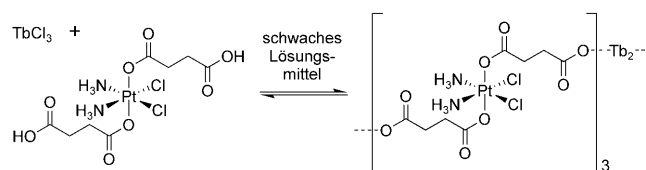
gen Bis(metallo)-Schiff-Base (BMSB, bis-metallo-tridentate Schiff base) durch Zugabe eines schwachen Lösungsmittels wie Diethylether oder Pentan zu einer Lösung des Metalls und der BMSB in Pyridin ausgelöst (Schema 2). Die langsame



Schema 2. Synthese von NCPs aus einer Metallkomponente und einer Schiff-Base.^[12]

Diffusion des schwachen Lösungsmittels in die Vorstufenlösung führte zu mikrometergroßen Partikeln, während bei einer schnellen Zugabe deutlich kleinere NCPs resultierten. Diese aufschlussreichen Ergebnisse zeigten, dass Wachstumsprozesse in einer frühen Phase der Reaktion abgebrochen werden können.

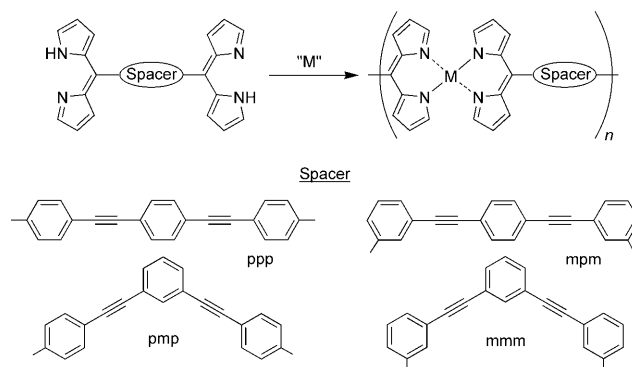
Lin et al. nutzten eine ähnliche Strategie für die Bildung von NCPs aus dem Tumortherapeutikum Disuccinatocisplatin (DSCP) und Tb^{III} .^[13] In der Synthese wurde der pH-Wert einer wässrigen Lösung von TbCl_3 und Di(methylammonium)-DSCP mit verdünnter wässriger NaOH-Lösung auf etwa 5.5 eingestellt (Schema 3). Dann wurde die Vorstufenlösung



Schema 3. Synthese von NCPs bestehend aus dem Tumortherapeutikum Disuccinatocisplatin (DSCP).^[13]

rasch mit Methanol versetzt und damit die Bildung von NCPs mit Durchmessern von 58 ± 11.3 nm ausgelöst. Die genaue Kontrolle des pH-Werts der wässrigen Vorstufenlösung war für eine reproduzierbare Synthese entscheidend.

NCPs wurden auch durch die Aggregation von eindimensionalen Koordinationsoligomeren hergestellt. Das besondere Merkmal dieser NCPs ist die anfängliche Bildung definierter linearer Kettenkomplexe (höherer Oligomere) in Lösung. So beobachteten Maeda et al., dass die Behandlung von Dipyrrin-„Dimeren“ mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in THF zu einer Farbänderung führte, die für die Koordination zwischen Zn-Ionen und Dipyrrin-Einheiten charakteristisch ist (Schema 4).^[14] Mit einer sorgfältig ausgewählten Anfangskonzentration der Komponenten wurden einheitliche Nanopartikel erhalten, vermutlich durch die Aggregation vorab gebildeter Oligomerspezies zu NCPs. Die Autoren untersuchten auch den Einfluss der Dimerstruktur auf die Nanopartikelbildung und schlugen einen mehrstufigen Prozess für die Entstehung der NCP-Nanopartikel vor, der einem Proteinfaltungsprozess nicht unähnlich ist.



Schema 4. Beispiele von Dipyrrin-„Dimeren“ in der NCP-Synthese nach Maeda et al.^[14]

Auf ähnliche Weise synthetisierten Ruiz-Molina et al. NCPs aus eindimensionalen Oligomeren, indem sie einer Lösung von $\text{Co}(\text{OAc})_2$, 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-catechol (dbcat) und 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzol (bix) in einer Ethanol/Wasser-Mischung rasch Wasser zusetzten (Abbildung 2).^[15] Die Größe der Partikel konnte über die Ge-

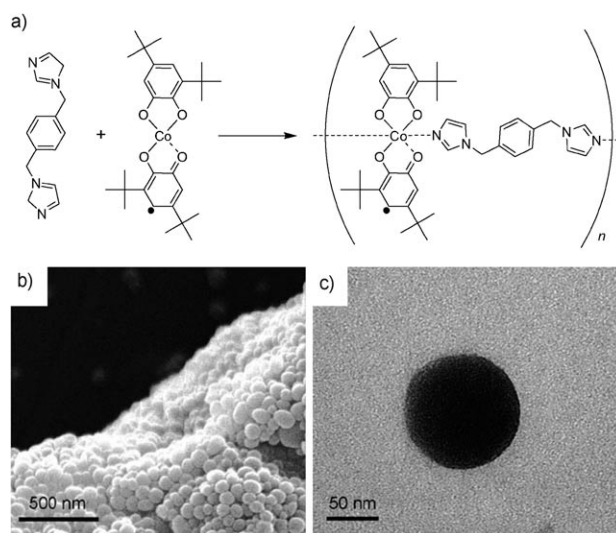


Abbildung 2. a) Syntheschema für valenztautomere Nanopartikel. b) SEM- und c) TEM-Aufnahmen von valenztautomeren Nanopartikeln.^[15]

schwindigkeit der Wasserzugabe (zwischen 50 und 0.07 mL s^{-1}) zwischen 76 ± 9 nm und 204 ± 13 nm eingestellt werden. Diese Ergebnisse illustrieren, wie die Wachstumsprozesse von NCPs durch Zugabe eines schwachen Lösungsmittels gesteuert werden können.

2.3. Synthese nanoskaliger metall-organischer Gerüststrukturen

Der amorphe Charakter der NCPs erschwert ein genaues Verständnis dieser Systeme auf molekularer Ebene und kann außerdem dafür führen, dass die Zusammensetzungen, Größenverteilungen und Morphologien experimenteller Chargen

schwanken. Vor diesem Hintergrund wurden verschiedene Ansätze für die Synthese von kristallinen NMOFs entwickelt. Wichtige Verfahren sind Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, tensidvermittelte Hydrothermalsynthesen und Hochtemperatursynthesen. Röntgenstrukturanalysen makroskopischer metall-organischer Gerüststrukturmaterialien vermitteln klare Einblicke in die Zusammensetzung und Struktur der Nanopartikel und erleichtern die Charakterisierung von NMOFs.

Die größenkontrollierte Synthese von Cyanometallat-Nanopartikeln mithilfe von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen diente als Vorlage für entsprechende Herangehensweisen in der NMOF-Synthese. Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen (inverse Mikroemulsionen) bestehen aus tensidstabilisierten nanometergroßen Wassertröpfchen in einer organischen Phase. Die Micellen innerhalb der Mikroemulsion wirken als „Nanoreaktoren“, die eine kinetische Kontrolle der Keimbildung und des Partikelwachstums begünstigen. Die Größe und Anzahl der Micellen lässt sich über das Wasser-Tensid-Verhältnis (W) genau festlegen.

Lin et al. synthetisierten $[\text{Ln}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ -NMOFs ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} oder Tb^{3+} ; $\text{btc} = 1,3,5$ -Benzoltricarboxylat) durch Reaktion von LnCl_3 mit Di(methylammonium)- btc im kationischen Mikroemulsionssystem aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Isooctan, 1-Hexanol und Wasser (Abbildung 3a,b).^[16] Nanostäbchen von recht einheitlicher

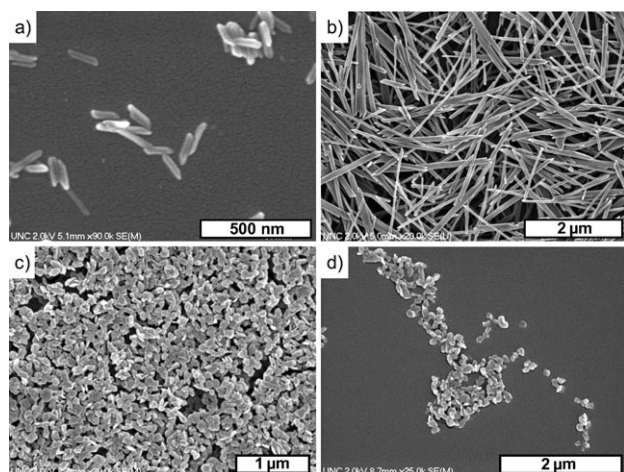


Abbildung 3. a,b) SEM-Aufnahmen von $[\text{Gd}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Nanopartikeln, die unter Verwendung einer inversen Mikroemulsion mit $W=5$ (a) und $W=10$ (b) synthetisiert wurden. c,d) SEM-Aufnahmen von $[\text{Gd}(\text{ibtc})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[16]

Größe konnten in hoher Ausbeute isoliert werden. Durch Variieren von W zwischen 5 und 10 ließen sich die Abmessungen der Nanostäbchen zwischen 125 nm Länge und 40 nm Breite und 2 µm Länge und 100 nm Breite einstellen. Die Stäbchenform der Nanopartikel resultiert aus dem anisotropen Wachstum der Nanokristalle. Bei höheren Werten von W liegen in der Mikroemulsion weniger Keimbildungszentren vor, sodass Partikel mit längeren, dünneren Formen entstehen. Des Weiteren entstanden kleinere Partikel, wenn die Konzentrationen der Reaktionspartner erhöht wurden. Der

Grund hierfür ist vermutlich, dass die Reaktanten mehr Micellen besetzen, wodurch mehr Keimbildungszentren entstehen, was wiederum zu geringeren Partikelgrößen führt.

$[\text{Ln}(\text{ibtc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -NMOFs ($\text{ibtc} = 1,2,4$ -Benzoltricarboxylat) wurden auf ähnliche Weise durch Rühren einer Mischung aus LnCl_3 und Tri(methylammonium)- ibtc in einer Mikroemulsion aus CTAB, Isooctan, 1-Hexanol und Wasser hergestellt (Abbildung 3c,d). Aus einer Mikroemulsion mit $W=15$ wurden unter Verwendung eines Überschusses an Metall Nanoplättchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 100 nm isoliert.

In weiteren Studien wurden NMOFs aus Mn^{2+} -Konnektoren und btc oder btc (1,3,5-Benzoltricarboxylat) als Brückenliganden in inversen Mikroemulsionen synthetisiert (Abbildung 4).^[17] Die NMOFs von $[\text{Mn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ wurden

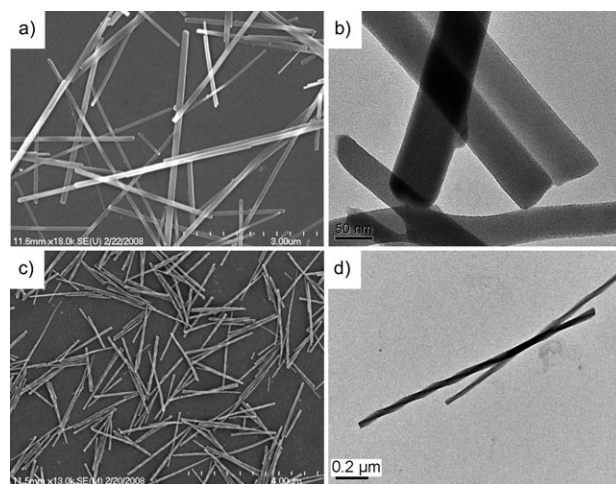


Abbildung 4. a) SEM- und b) TEM-Aufnahmen von kristallinem $[\text{Mn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2]$. c) SEM- und d) TEM-Aufnahmen von kristallinem $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$.^[17]

als lange Stäbchen mit bekannter Kristallphase isoliert. Die NMOFs der Zusammensetzung $[\text{Mn}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ wurden als kristalline spiralförmige Stäbchen isoliert, deren Struktur jedoch keiner bekannten Phase von metall-organischen Gerüststrukturen aus Mn- und btc -Komponenten entspricht.

Mit einer ähnlichen Mikroemulsionsmethode synthetisierten Coronado et al. sphärische Nanopartikel auf der Basis einer eindimensionalen Polymerstruktur der Formel $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ($\text{Htrz} = 1,2,4$ -1*H*-Triazol).^[18] Durch Mischen von $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Behensäure und Htrz in einer Mikroemulsion aus dem anionischen Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat (NaAOT), Octan und Wasser wurden Nanopartikel mit einem Durchmesser von 11 ± 5 nm erhalten.

Neben den zahlreichen NMOFs verschiedener Metall-Ligand-Kombinationen, die mit der Mikroemulsionsmethode bei Raumtemperatur erhalten werden, entstehen bei einigen Zusammensetzungen auch amorphe gelartige Materialien, deren Bildung vermutlich auf eine schnelle und irreversible Bindungsbildung zwischen Metall und Ligand zurückzuführen ist. Vor diesem Hintergrund entwickelten Lin et al. kürzlich eine tensidvermittelte Hydrothermale Methode für die

Synthese von NMOFs,^[19] bei der erhöhte Temperaturen genutzt werden, um die relative Kinetik der Keimbildung und des Nanokristallwachstums zu beeinflussen, wodurch unter Hydrothermalbedingungen die Bildung von einheitlichen Nanomaterialien begünstigt wird.

NMOFs der Zusammensetzung $[\text{Gd}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_6]$ wurden durch Erhitzen einer Mischung aus Hexa(methylammonium)benzolhexacarboxylat (bhc) und GdCl_3 in einer Mikroemulsion aus CTAB, 1-Hexanol, Heptan und Wasser bei 120 °C synthetisiert.^[19] Die entstehenden blockartigen Partikel mit Abmessungen von etwa $25 \times 50 \times 100$ nm hatten die Struktur einer bekannten kristallinen Lanthanspezies mit der Netzwerktopologie von Fluorit (Abbildung 5).

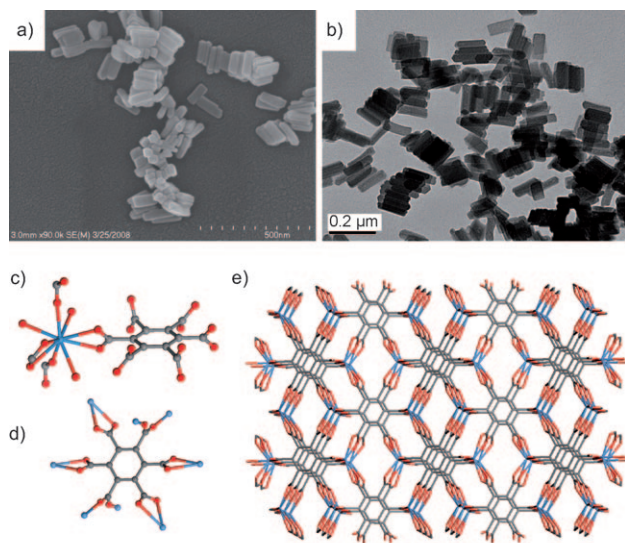


Abbildung 5. a) SEM- und b) TEM-Aufnahmen von $[\text{Gd}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_6]$. c–e) Kristallstrukturen, die die Koordinationsumgebung von Gd (c), die Verknüpfung von bhc mit acht Gd-Zentren (d) und die Packung als $[\text{Gd}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (e) veranschaulichen. Die Strukturen wurden anhand der cif-Datei des isostrukturellen $[\text{La}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_6]$ erstellt.^[19]

Interessanterweise wurden Nanostäbchen der Zusammensetzung $[\text{Gd}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Reaktion von GdCl_3 und Mellitsäure (H_6bhc) im gleichen Mikroemulsionssystem bei 60 °C in einem Mikrowellenreaktor erhalten.^[19] Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass die Nanostäbchen Abmessungen von 100–300 nm Durchmesser und mehreren Mikrometern Länge aufweisen (Abbildung 6a,b). Die Röntgenstrukturanalyse verdeutlichte, dass jedes Gd-Zentrum an zwei chelatisierende Carboxylate und ein einzähniges Carboxylat von drei unterschiedlichen bhc-Liganden sowie an vier Wassermoleküle koordiniert. Der bhc-Ligand fungiert als sechsfacher Knoten und das Gd-Zentrum als dreifacher Knoten, die zusammen ein dreidimensionales Netzwerk mit Rutilstruktur bilden (Abbildung 6c–e).

Dass zwei unterschiedliche NMOFs aus Gd- und bhc-Bausteinen zugänglich sind, ist auf unterschiedliche Koordinationsweisen zwischen Metall und Ligand zurückzuführen. Die bei diesen Systemen beobachtete Koordinationsisomerie ist pH-abhängig, jedoch nicht temperaturabhängig. Die Stu-

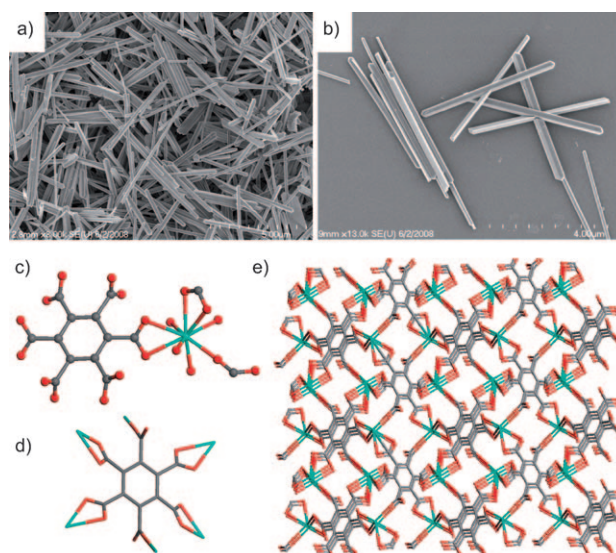


Abbildung 6. a,b) SEM-Aufnahmen von $[\text{Gd}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. c–e) Kristallstrukturen, die die Koordinationsumgebung von Gd (c), die Verknüpfung von bhc mit acht Gd-Zentren (d) und die Packung als $[\text{Gd}_2(\text{bhc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (e) veranschaulichen.^[19]

die illustriert, wie die oftmals vielseitigen Koordinationsweisen zwischen einem Metall und einem Liganden genutzt werden könnten, um mit der gleichen Metall-Ligand-Kombination unterschiedliche NMOFs zu synthetisieren.

Jung und Oh berichteten über eine Solvothermal-synthese von NMOFs und verfolgten dabei die Umwandlung der Partikelmorphologie während der Synthese (Abbildung 7).^[20] Hierzu wurde eine Lösung von *N,N'*-Phenylbis(salicylidenimin)dicarbonsäure in DMSO zu einer DMF-Lösung mit zwei Äquivalenten $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ gegeben. Ein Äquivalent der Zn-Ionen koordiniert an die Salen-Einheit, das andere verbindet

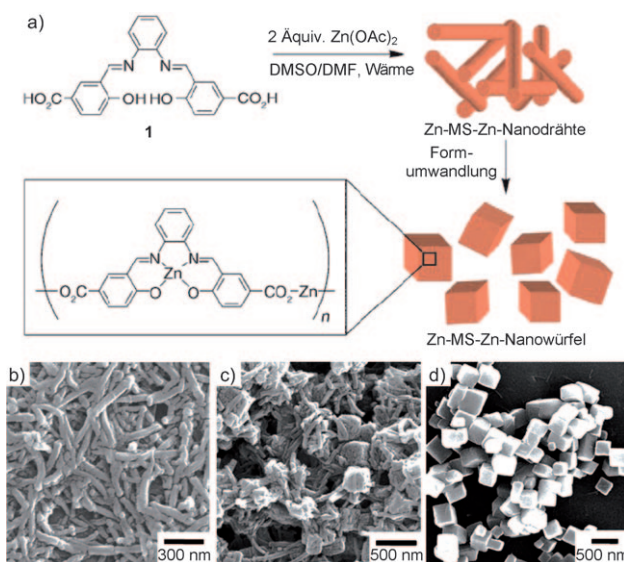


Abbildung 7. a) Synthese von Zn-MS-Zn-Nanodrähten und anschließende Umwandlung in Nanowürfel. b–d) SEM-Aufnahmen, die die Umwandlung der Nanodrähte in Nanowürfel während der Synthese zeigen.^[20] MS = metallisiertes Salen.

die so erzeugten Metalloliganden. Die erhaltene Lösung wurde 60 min bei 120 °C erhitzt, wobei sich die Nanodrähte durch Aggregation und innerstrukturelle Fusion in Nanowürfel umwandelten. Die Autoren zeigten auch, dass die Größen der Nanowürfel über die Reaktionsbedingungen festgelegt werden können. So wurden kleinere Partikel erhalten, wenn die Löslichkeit der Nanodrähte entweder durch Absenken der Temperatur oder durch Verwendung einer schwächeren Lösungsmittelmischung verringert wurde.

3. Anwendungen nanoskaliger Koordinationspolymere

Für den Aufbau nanoskaliger Koordinationspolymere steht eine große Auswahl an Metallionen und organischen Brückenliganden zur Verfügung, sodass es schier unendlich viele Möglichkeiten gibt, Materialien mit neuartigen Zusammensetzungen und Eigenschaften zu erzeugen. Für eine Vielzahl neuer NCP- und NMOF-Materialien wurde gezeigt, dass sie aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften für die unterschiedlichsten Anwendungen in Frage kommen, beispielsweise in der Katalyse, als Spin-Crossover-Materialien, als Template, in der Biosensorik, der biomedizinischen Bildgebung und im Wirkstofftransport.

3.1. Heterogene Katalyse

Heterogene Katalysatoren haben oftmals größenabhängige physikalische und chemische Eigenschaften, weil ihre Aktivität von der Oberfläche und dem Substrattransport abhängt. Hierbei könnte die Immobilisierung von Organometallkomplexen durch Eingliederung in freitragende Netzwerke – wie bei den NCPs – zu Materialien mit einer hohen Dichte an katalytischen Aktivitätszentren führen. Swiegart und Son synthetisierten metall-organische Nanokatalysatoren (ONs, organometallic nanocatalysts) auf der Basis der $[(\eta^4\text{-}1,4\text{-Chinon})\text{Rh}(\text{cod})]^-$ -Linkereinheit, die die stereoselektive Polymerisation von Phenylacetylen katalysierten.^[10] In Tabelle 1 sind die größenabhängigen Katalyseeigenschaften der ONs zusammengefasst. Kleinere Partikel hatten höhere katalytische Aktivitäten und ergaben längere Poly(phenylacetylen)-Polymere. Darüber hinaus waren die ONs verschie-

Tabelle 1: Polymerisation von Phenylacetylen mit metall-organischen Nanokatalysatoren (ONs).^[10]

Katalysator ^[a]	Lösungsmittel	M_n	M_w/M_n	Ausb. [%]	Selekt. [%] ^[b]
1 ^[a]	CH ₂ Cl ₂	2900	1.8	90	59
ON1 ^[c]	CH ₂ Cl ₂	4100	4.3	82	86
ON2 ^[d]	CH ₂ Cl ₂	13 200	3.4	84	94
ON3 ^[e]	CH ₂ Cl ₂	15 600	3.5	86	96
1 ⁺	THF	17 800	2.4	98	59
ON1	THF	23 600	1.8	88	95
ON2	THF	26 800	2.2	98	95
ON3	THF	29 200	2.2	98	96

[a] $[(\eta^6\text{-}1,4\text{-Hydrochinon})\text{Rh}(\text{cod})]^+$. [b] Anteil an *cis*-Poly(phenylacetylen). [c] Partikelgröße 537 nm. [d] Partikelgröße 402 nm. [e] Partikelgröße 340 nm.

dener Partikelgrößen viel stereoselektiver als der molekulare Organorhodiumkatalysator.

3.2. Spin-Crossover-Materialien

Spin-Crossover-Verhalten zeigen Materialien, die auf einen externen Reiz hin (Temperaturänderung, Lichteinstrahlung) von einer Low-Spin-Konfiguration in eine niedrig liegende, metastabile High-Spin-Konfiguration übergehen. Zu den am intensivsten untersuchten Spin-Crossover-Systemen gehören oktaedrische Fe^{II}-Verbindungen mit 3d⁶-Elektronenkonfiguration. Von Coronado et al. erzeugte $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -Nanopartikel zeigten einen thermisch induzierten Übergang vom Low-Spin- zum High-Spin-Zustand, der fast identisch war wie beim Volumenmaterial (Abbildung 8).^[18]

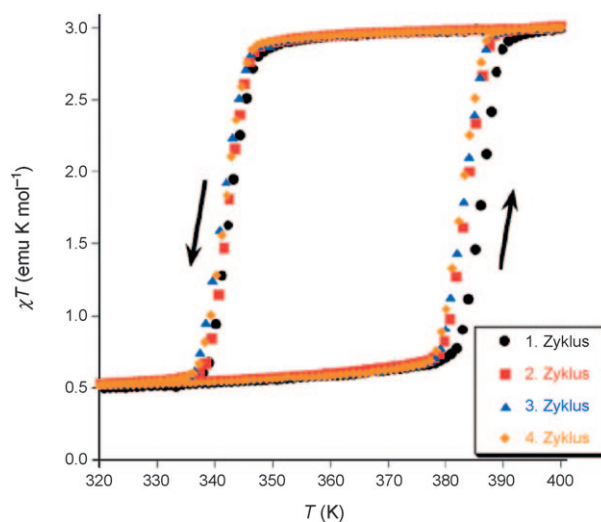


Abbildung 8: Magnetisch-thermische Hysterese von $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -Nanopartikeln.^[18]

Der Übergang wird von einer deutlichen Farbänderung von Dunkelrot nach Hellrosa oder Weiß begleitet und wurde früher schon in der Entwicklung von Lese-Schreib-Techniken genutzt.

Ein ähnliches Spin-Crossover-Verhalten fanden Ruiz-Molina et al. bei NCPs.^[15] $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})]$ -Nanopartikel mit Low-Spin-Konfiguration konnten durch thermische Einwirkung in ein $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2]$ -Material im High-Spin-Zustand überführt werden. Gaspar, Real et al. beschrieben die Synthese von Dimetall-NMOFs aus $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pz = Pyrazin, x = 1 oder 2,5), die nahe der Raumtemperatur magnetische, optische und strukturelle Bistabilität zeigen^[21] und somit interessante Kandidaten für aktive Komponenten in Multifunktionsmaterialien, insbesondere für Speicherbausteine sind.

3.3. NMOFs als Template

Kern-Schale-Nanostrukturen können interessante Eigenschaften haben, die sowohl vom formgebenden Kern als auch

von der ummantelnden Schicht stammen können. Lin et al. nutzten NMOFs als Template für die Synthese von neuen Kern-Schale-Nanostrukturen.^[22] Die NMOFs wurden zunächst mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet, um die Partikelaggregation in Lösung zu vermindern. Die PVP-funktionalisierten Zwischenprodukte wurden dann mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) in einer Ammoniak/Ethanol-Mischung behandelt und ergaben Nanokomposite mit einem NMOF-Kern und einer SiO₂-Schale. Die Dicke der SiO₂-Schale konnte über die Reaktionszeit oder die TEOS-Menge genau festgelegt werden.

Der NMOF-Kern konnte bei niedrigem pH-Wert vollständig aufgelöst werden, wodurch hohle SiO₂-Schalen unterschiedlicher Dicke und Aspektverhältnisse erhalten wurden. Weil die Morphologien der NMOFs durch die energetischen Zustände der kristallographischen Flächen beeinflusst werden, kann die Verwendung als Templat zur Erzeugung interessanter Nanoschalen führen, die mit den üblichen Methoden derzeit nicht zugänglich sind. Beispielsweise wurden SiO₂-Nanoschalen mit einem sehr hohen Aspektverhältnis von 40 unter Verwendung von [Gd₂(bdc)₃(H₂O)₄]-NMOFs als Template synthetisiert (Abbildung 9).

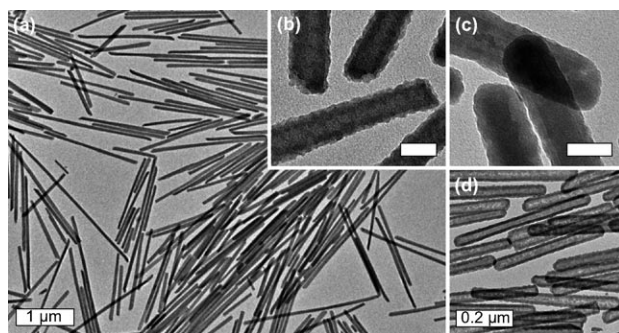


Abbildung 9. a,b) TEM-Aufnahmen von [Gd₂(bdc)₃(H₂O)₄]-NMOFs mit einer SiO₂-Schale von 2–3 nm; c) TEM-Aufnahme von [Gd₂(bdc)₃(H₂O)₄]-NMOFs mit einer SiO₂-Schale von 8–9 nm; d) TEM-Aufnahme von hohlen, aus (c) erzeugten SiO₂-Nanoschalen von 8–9 nm. Die Maßstäbe in (b) und (c) entsprechen 50 nm.^[22]

Die SiO₂-Schale solcher Nanokomposite kann den NMOF-Kern erheblich gegen Auflösung stabilisieren. Die Auflösungskurven (bei pH 4) für unbehandelte und mit SiO₂ beschichtete [Gd₂(bdc)₃(H₂O)₄]-NMOFs ergaben Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung von 0.143 bzw. 0.084 µm h⁻¹. Dieses Ergebnis demonstriert, wie die Freisetzung von Substanzen aus Kern-Schale-Nanostrukturen leicht gesteuert werden kann, indem man die langsame Diffusion von Metall- und organischen Bestandteilen durch die SiO₂-Schale ausnutzt.

SiO₂ bietet als Oberflächenschicht zusätzliche Vorteile, z. B. eine verbesserte Dispergierbarkeit in Wasser, Bioverträglichkeit und die leichte Weiterfunktionalisierung zu Silyl-derivaten. Wie im Folgenden beschrieben wird, sind Nanokomposite mit NCP- oder NMOF-Kernen und SiO₂-Schalen in der Biosensorik, der multimodalen Bildgebung und im Wirkstofftransport von Tumortheraeutika eingesetzt worden.

3.4. Biosensorik und multimodale Bildgebung

Es wurde gezeigt, dass NMOFs mit Gd- und Mn-Bestandteilen den Bildkontrast in der Kernspintomographie (MRI) verbessern. MRI ist eine effiziente nichtinvasive diagnostische Methode, die anhand der NMR-Signale von Wasserprotonen normales von krankem Gewebe unterscheiden kann. Die Signalunterschiede gehen auf Unterschiede in der Wasserdichte, der Gewebeumgebung und/oder den Kernrelaxationsgeschwindigkeiten zurück. Gewöhnlich werden Komplexe stark paramagnetischer Metallionen wie Gd³⁺ und Mn²⁺ verabreicht, um die Relaxationsgeschwindigkeit der Wasserprotonen zu erhöhen und so den Bildkontrast zu verbessern. Durch Einbettung der Metallionen oder Metallkomplexe in Nanopartikel kann die Relaxationsgeschwindigkeit noch weiter erhöht werden, da die Rotationsdiffusion des Kontrastmittels nun verringert ist. Beispielsweise zeigen Nanostäbe der Zusammensetzung [Gd₂(bdc)₃(H₂O)₄] von etwa 100 nm Länge und 40 nm Durchmesser eine longitudinale Relaxivität (r_1) von 35.8 mm⁻¹s⁻¹ in einer wässrigen Xanthan-Suspension (Tabelle 2).^[16] Dieser Wert ist nahezu

Tabelle 2: MR-Relaxivitäten von Gd- und Mn-NMOFs.^{[a][16,17,19]}

	r_1	r_2
[Gd ₂ (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] ^[b]	35.8	55.6
[Gd ₂ (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] ^[c]	26.9	49.1
[Gd ₂ (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] ^[d]	20.1	45.7
[Gd(btc)(H ₂ O) ₃]-H ₂ O	13.0	29.4
[Gd(bhc)(H ₂ O) ₆]	1.5 ^[e]	122.6 ^[e]
[Mn(bdc)(H ₂ O) ₂]	5.5	7.8
[Mn ₃ (btc) ₂ (H ₂ O) ₆]	7.8	70.8

[a] Die Relaxivitäten wurden bei 3.0 Tesla erhalten und sind in mm⁻¹s⁻¹ angegeben. [b] Nanopartikelgröße 100×40 nm. [c] Nanopartikelgröße 400×70 nm. [d] Nanopartikelgröße 1000×100 nm. [e] Diese Werte wurden bei 9.4 Tesla erhalten.

eine Größenordnung größer als der des handelsüblichen T₁-gewichteten Kontrastmittels Omniscan. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass die Relaxivitäten *pro Partikel* durch die große Zahl an Gd³⁺-Zentren im Partikel außerordentlich hoch ist, was eine effiziente ortsspezifische Bildgebung ermöglicht.

NCPs und NMOFs können durch Einbettung von emitierenden Metallionen wie Eu³⁺ und Tb³⁺ oder organischen Fluorophoren in lumineszierende Nanopartikel verwandelt werden (Abbildung 10).^[16] Die organischen Linker, z. B. Benzoldicarbonsäure, fungieren als Antenne für die Lichtabsorption und vermitteln den Transfer der Anregungsenergie zu den Lanthanoidionen. NCPs können auch aus lumineszierenden organischen oder metallorganischen Linkern aufgebaut werden, die einen hohen Absorptionskoeffizienten haben und damit keine Antenne erfordern. Der von Mirkin und Oh beschriebene M-BMSB-Linker zeigt einen Emissionsspeak bei 600 nm (λ_{ex} = 420 nm), und die M-BMSB-M'-Partikel waren bei Bestrahlung mit UV-Licht stark lumineszierend.^[12] Die optischen Eigenschaften dieser Materialien könnten auch durch Austausch der an die Metallzentren koordinierenden Hilfsliganden genau festgelegt werden.

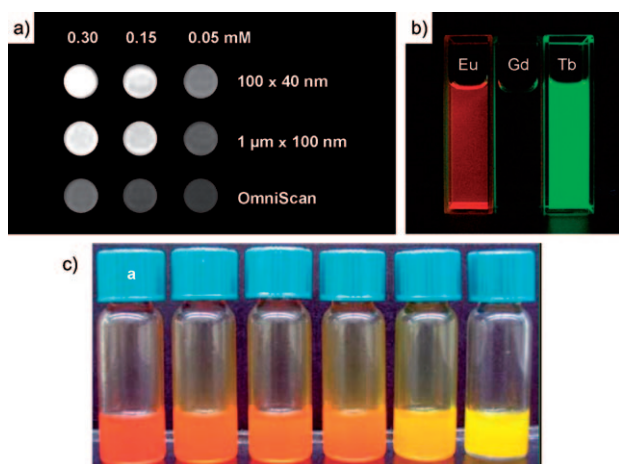


Abbildung 10. a) T_1 -gewichtete MRI-Phantomaufnahmen von Suspensionen von $[\text{Gd}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ -NMOFs in Wasser, das 0.1% Xanthan als Dispersionsmittel enthält. b) Lumineszenz von ethanolischen Dispersionen von Eu- und Tb-dotierten $[\text{Gd}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ -NMOFs bei Bestrahlung mit UV-Licht.^[16] c) Lumineszenz von Zn-BMSB-Zn-Partikeln mit unterschiedlichen Hilfsliganden in Toluol.^[12]

SiO_2 -haltige Kern-Schale-Nanostrukturen von NMOFs wurden für die ratiometrische Detektion von Dipicolinsäure (DPA), einem Hauptbestandteil sporenbildender Bakterien wie Anthrax, in Lösung verwendet (Abbildung 11). Hierzu wurden Eu-dotierte Kern-Schale-Nanopartikel der Zusammensetzung $[\text{Gd}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]@\text{SiO}_2$ mit einer silylierten Tb(edta)-Einheit (edta = Ethylendiamintetraacetat) funktionalisiert.^[22] Während die Eu-dotierten NMOFs inhärent lu-

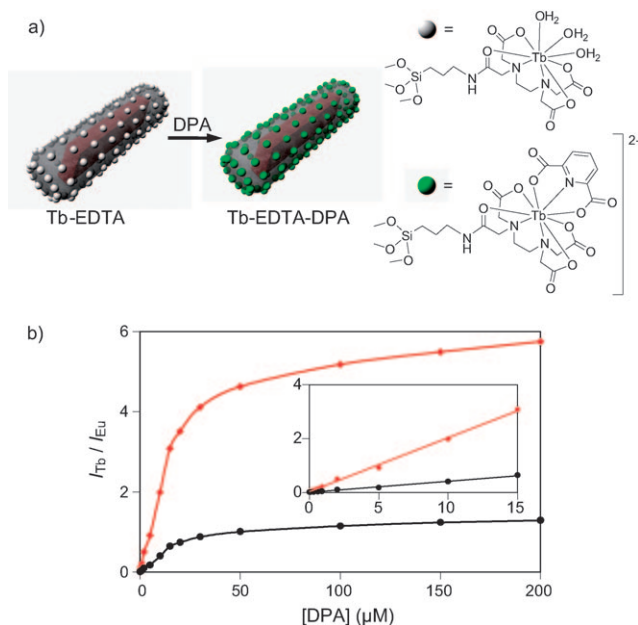


Abbildung 11. a) Lumineszenzentstehung beim Nachweis von Dipicolinsäure mit Kern-Schale-Nanostrukturen. b) Ratiometrische Kurven, die durch Auftragen der Signalintensitäten der Tb/Eu-Lumineszenz von Tb(edta)-funktionalisiertem $[\text{Gd}_{1.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ gegen die DPA-Konzentration erhalten wurden (rot: 544 nm/592 nm, schwarz: 544 nm/615 nm). Der Einschub belegt die lineare Abhängigkeit bei geringen DPA-Konzentrationen.^[22]

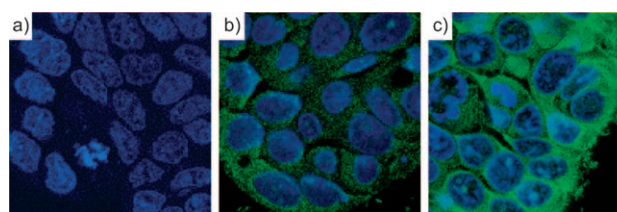


Abbildung 12. Konfokale Aufnahmen von HT-29-Zellen. a) Ohne Zusätze; b) nach Inkubation mit $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ - SiO_2 -Kern-Schale-Nanostrukturen; c) nach Inkubation mit $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ - SiO_2 -Kern-Schale-Nanostrukturen, die mit cyclischem RGDfK funktionalisiert waren. Die blaue Farbe stammt vom Farbstoff DRAQ5, der zum Anfärben des Zellkerns verwendet wurde, die grüne Farbe stammt von Rhodamin B.

mineszierten, sprach die Tb-Emission erst auf die Koordination des DPA-Analyten an. Das Tb-Lumineszenzsignal ist somit ein empfindlicher Nachweis auf DPA, und die Eu-Emission aus dem NMOF-Kern kann zur internen Kalibrierung des Systems dienen.

NMOF- SiO_2 -Nanostrukturen wurden mit Rhodamin B und einem targetierenden Peptid für die Tumorbildgebung funktionalisiert. Durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie und MRI wurde nachgewiesen, dass die mit cyclischem RGDfK funktionalisierten Partikel mit $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Kern und SiO_2 -Schale eine deutlich stärkere Aufnahme durch angiogene menschliche Kolonkarzinomzellen (HT-29) erfahren als nichtfunktionalisierte Partikel (Abbildung 12).^[17] NCPs und NMOFs bieten damit eine interessante Grundlage für den Entwurf von multifunktionellen Nanomaterialien für die Biosensorik und für biomedizinische Bildgebungsverfahren.

3.5. Wirkstofftransport

Wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, stabilisiert die SiO_2 -Schale im NMOF- SiO_2 -Nanokomposit den NMOF-Kern, sodass Freisetzungsgeschwindigkeiten durch Variieren der Dicke der SiO_2 -Schale gesteuert werden können. Lin et al. nutzten diese Strategie zur effektiven Freisetzung von Tumortheraeutika.^[13] Hierzu wurden die aus DSCP- und Tb^{III} -Bausteinen bestehenden NCPs zunächst mit einer SiO_2 -Schale umhüllt. Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) für die Freisetzung von DSCP, einem Analogon des Tumortheraeutikums Cisplatin, aus den NCPs der Zusammensetzung $[\text{Tb}_2(\text{DSCP})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ konnte durch Vergrößerung der Schalendicke von 2 nm auf 7 nm zwischen 5.5 h und 9 h eingestellt werden. Bei NCPs ohne SiO_2 -Schale betrug die Halbwertszeit lediglich 1 h. In-vitro-Zytotoxizitätsassays ergaben, dass die Pt-NCP-Partikel höhere Antitumoreffekte aufwiesen als die Cisplatin-Standards (Abbildung 13).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Eine Vielzahl von Studien der letzten Jahre hat sich mit der Herstellung nanoskaliger Koordinationspolymere mit amorphem (NCP) und kristallinem Charakter (NMOF) befasst. Die verwendeten Synthesansätze sind vielfältig: Aus-

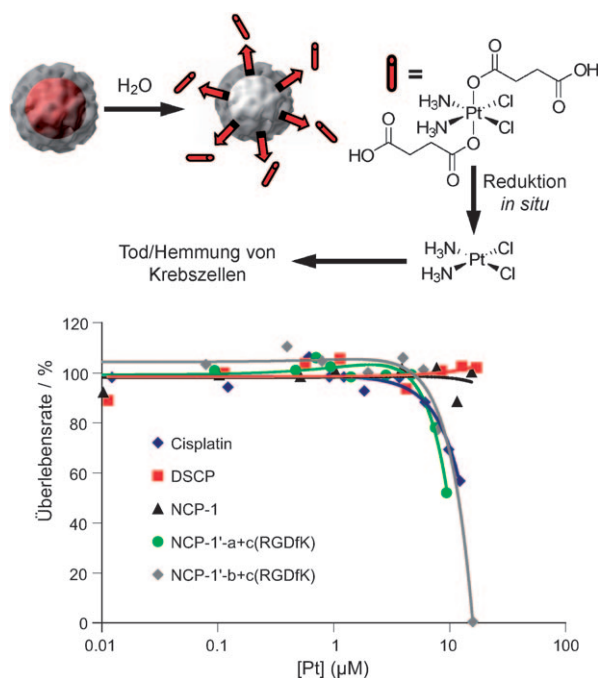


Abbildung 13. a) Kontrollierte Freisetzung von DSCP aus Kern-Schale-Nanostrukturen. b) In-vitro-Zytotoxizitätsassays mit HT-29-Zellen, die mit verschiedenen Pt-NCPs inkubiert wurden.^[13]

fallen durch Zusammengeben von Metall- und organischer Komponente, Ausfällen durch Zugabe eines Antisolvens, Mikroemulsionssynthese, tensidvermittelte Synthese und Hydrothermalsynthese. Um die nahezu grenzenlosen Kombinationsmöglichkeiten tatsächlich voll ausnutzen zu können, bedarf es jedoch weiterer, neuartiger Synthesestrategien.

Die potenzielle Anwendung vieler NCPs und NMOFs wurde in zahlreichen Beispielen demonstriert, z.B. in der Katalyse, als Spin-Crossover-Materialien oder Template, in der Biosensorik und biomedizinischen Bildgebung sowie im Wirkstofftransport. Anwendungen in vielen anderen Bereichen stehen in Aussicht und könnten durch überlegte Wahl der Zusammensetzung systematisch realisiert werden. Ein besonderes Gebiet, das trotz seiner außerordentlichen Bedeutung bisher nur wenig beachtet wurde, ist die Miniaturisierung von katalytisch aktiven metall-organischen Gerüststrukturen in den Nanometerbereich. Katalytisch aktive NMOFs sollten eine deutlich veränderte Diffusionskinetik haben und als effiziente heterogene Katalysatoren fungieren können. Wir sind davon überzeugt, dass die modulare Synthese nanoskaliger Koordinationspolymere zu einer neuen Generation funktioneller Nanomaterialien aus molekularen Komponenten führen wird.

Wir danken der NSF und den NIH für die Unterstützung unserer Forschungen.

Eingegangen am 12. Juli 2008

Online veröffentlicht am 9. Dezember 2008

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] M. Haruta, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 75–87.
- [2] V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire, A. Piryatinski, *Nature* **2007**, *447*, 441–446.
- [3] a) I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos, *Science* **2005**, *310*, 462–465; b) M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851.
- [4] a) X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969–976; b) C. Sönnichsen, B. M. Reinhardt, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 741–745; c) S. E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Cobley, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2008**, DOI: 10.1021/ar800018v.
- [5] a) M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7692–7703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548–7558; b) L. Zhang, F. X. Gu, J. M. Chan, A. Z. Wang, R. S. Langer, O. C. Farokhzad, *Clin. Pharmacol. Ther.* **2008**, *83*, 761–769.
- [6] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397–400.
- [7] a) S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1793; b) S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin, S. Mann, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 225–229; c) L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, E. Riviere, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 826; d) T. Uemura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7814–7815; e) P. A. Fiorito, V. R. Goncalves, E. A. Ponzio, S. I. C. de Torresi, *Chem. Commun.* **2005**, 366–368; f) M. Taguchi, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, Y. Einaga, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4554–4559; g) T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 132–137.
- [8] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; b) C. Wu, W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1075; c) O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- [9] X. P. Sun, S. J. Dong, E. K. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13102–13103.
- [10] K. H. Park, K. Jang, S. U. Son, D. A. Schweigart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8740–8741.
- [11] a) A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6182–6185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6000–6003; b) A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11490–11491.
- [12] a) M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**, *438*, 651–654; b) M. Oh, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5618–5620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5492–5494.
- [13] W. J. Rieter, K. M. Pott, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11584–11585.
- [14] H. Maeda, M. Hasegawa, T. Hashimoto, T. Kakimoto, S. Nishio, T. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10024–10025.
- [15] I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodriguez-Blanco, J. M. Perez-Falcon, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1883–1886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1857–1860.
- [16] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024–9025.
- [17] K. M. L. Taylor, W. J. Rieter, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14358–14359.
- [18] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359.
- [19] K. M. L. Taylor, A. Jin, W. Lin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7836–7839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7722–7725.
- [20] S. Jung, M. Oh, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2079–2081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2049–2051.
- [21] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibanez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gutlich, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6533–6537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6433–6437.
- [22] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9852–9853.