

# Wachstumsmechanismen Metall-organischer Gerüststrukturen: Einblicke in die Keimbildung anhand einer schrittweisen Methodik\*\*

Osama Shekhah, Hui Wang, Denise Zacher, Roland A. Fischer und Christof Wöll\*

Metall-organische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs)<sup>[1-4]</sup> sind eine neuartige Klasse poröser Materialien. Als hoch geordnete, kristalline Koordinationspolymere von beständiger Porosität übertreffen MOFs mit ihren sehr hohen spezifischen Oberflächen die Werte herkömmlicher Adsorbentien wie Zeolithe und Aktivkohlen erheblich.<sup>[1]</sup> Während die Entwicklung dieser Materialklasse ursprünglich von dem Gedanken geleitet wurde, sie als Speichermedien für Gase zu nutzen (z.B. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>),<sup>[5]</sup> wurden auch verschiedene andere Anwendungen vorgeschlagen und auch experimentell umgesetzt, z.B. Stofftrennung, Sensorik, Katalyse, Medikamentenspeicherung<sup>[5,6]</sup> und das Einbetten von (Metall- oder Metalloxid-)Nanopartikeln.<sup>[7-9]</sup>

Zurzeit geht man bei der Suche nach neuen Arten von MOFs zumeist empirisch vor, da nur wenig über die Details des Kristallwachstums der MOFs und deren Keimbildung bekannt ist. In einer Übersicht zu MOFs aus dem Jahr 2006 haben Cheetham et al. hervor, dass es noch keine zufriedenstellende Beschreibung der MOF-Bildung auf molekularer Ebene gibt.<sup>[10]</sup> Für diesen Entstehungsprozess müssen zwei Untereinheiten, nämlich organische Liganden und metallhaltige Konnektoren zusammengefügt werden. Während die organischen Liganden als solche eingesetzt werden können, müssen sich die anorganischen Konnektoren, auch sekundäre Baueinheiten genannt (secondary building units, SBUs), in dem Syntheseprozess erst aus geeigneten Vorstufen bilden. Diese Bildung der SBUs scheint hierbei ein Schlüsselschritt für die Entstehung der MOFs zu sein.<sup>[2]</sup>

Direkte Nachweise für die Beteiligung diskreter SBUs während des MOF-Entstehungsprozesses wurden von Férey et al. in einer EXAFS-Studie über die Bildung von MIL-89, [Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>[O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]Cl·6(CH<sub>3</sub>OH), geliefert, wobei sie von dreikernigem basischem Eisen(III)-acetat als SBU-Vorstufe und Muconsäure als Ligand ausgegangen.<sup>[11]</sup> Mit ähnlicher Motivation verwendeten Henderson et al. die Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS), um die

Keimbildung von Metallcarboxylaten anhand der Reaktion von Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O mit (+)-Camphersäure (H<sub>2</sub>cam) in Acetonitril zu verfolgen.<sup>[12]</sup> Lösliche [Mg<sub>2</sub>(Hcam)]<sup>+</sup>-Dimetallionen wurden dabei als hauptsächliches Zwischenprodukt identifiziert.

Bei diesen Untersuchungen, die in Lösung ausgeführt wurden, fand das Partikelwachstum in allen Raumrichtungen gleichzeitig statt, und es ist daher nicht möglich, kinetische Studien mit morphologischen Ergebnissen zu korrelieren. Zudem ist es schwierig, die Bedeutung der einzelnen Ausgangsstoffe zu erforschen, da das MOF-Wachstum aus einer Mischung heraus erfolgt, die eine Vielzahl von Spezies, Reaktanten und Zwischenprodukten wie SBUs und – möglicherweise – größere Komplexe, enthält. Aus den genannten Gründen wäre es wünschenswert, das Wachstum eines MOFs entlang bestimmter kristallographischer Richtungen jeweils einzeln zu verfolgen und – während des Wachstums – den metallhaltigen Konnektor zu variieren, um so die Rolle der SBUs und der dafür eingesetzten Vorstufen zu klären.

Um dieses Ziel zu erreichen, könnte man mit einem MOF-Einkristall beginnen und, analog zum homoeptaktischen Wachstum einfacherer Feststoffe wie Metalle und Halbleiter, das Wachstum auf den unterschiedlich ausgerichteten Oberflächen des Substrats studieren.<sup>[13]</sup> Natürlich müsste man im Fall von MOFs anstelle der für diese Materialien normalerweise eingesetzten Gasphasenabscheidung das Wachstum an einer Fest-flüssig-Grenzschicht betrachten.<sup>[14]</sup>

Obwohl die Verwendung von MOF-Einkristallen für Wachstumsstudien prinzipiell möglich ist,<sup>[15]</sup> ist dies ein vergleichsweise schwieriges Verfahren, da die experimentelle Handhabung der mikrometergroßen MOF-Kristallite eine Herausforderung darstellt. Rasterkraftmikroskopische Studien (AFM) sind zwar in einem Fall schon im UHV ausgeführt worden,<sup>[16]</sup> es wird aber schwer sein, ähnlich hohe Auflösungen in einer Flüssigkeit zu erzielen. Hier wollen wir nun die Ergebnisse eines anderen Ansatzes vorstellen. Dazu wuchsen wir hochgeordnete, orientierte MOF-Schichten (SURMOFs) unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur auf einem Templat auf (Schema 1). Als Template verwendeten wir definierte organische Oberflächen, die in Form selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) auf Goldsubstraten erzeugt wurden.<sup>[17]</sup>

Diese Synthesemethode unterscheidet sich erheblich von der herkömmlichen Solvothermalsynthese von MOFs in einer homogenen Mischung aller Ausgangsverbindungen (primäre Baueinheiten, typischerweise zwei) bei 70 bis 150 °C.<sup>[1,4,18]</sup> Während die niedrige Temperatur den Prozess deutlich verlangsamt, führt der sequenzielle Kontakt mit den getrennten Reaktanten zur Bildung einer robusten MOF-Schicht mit

[\*] Dr. O. Shekhah, H. Wang, Prof. C. Wöll

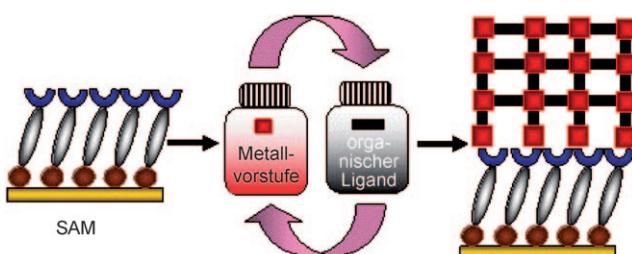
Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum  
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-322-4219  
E-Mail: woell@pc.rub.de  
Homepage: <http://www.pc.rub.de>

D. Zacher, Prof. R. A. Fischer

Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum  
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)

[\*\*] Gefördert durch das Schwerpunktprogramm 1362 „Poröse metall-organische Gerüstverbindungen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

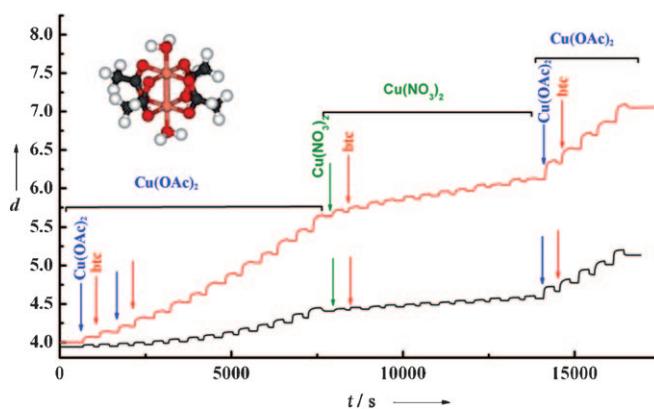
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900378> zu finden.



**Schema 1.** Schrittweise Erzeugung von SURMOFs auf einem SAM-funktionalisierten Substrat. Das Verfahren beruht auf dem abwechselnden Eintauchen in eine Lösung der Metallvorstufe und eine Lösung des organischen Liganden. Zwischen den einzelnen Schritten wird jeweils mit einem Lösungsmittel gespült.

einer für den jeweiligen Schritt präzise definierten Dicke.<sup>[19]</sup> Nach Komplettierung der ersten Schicht gestaltet sich das weitere Wachstum tatsächlich als MOF-auf-MOF-Homoepitaxie. Dieser Wachstumsmechanismus ist mit dem kürzlich beschriebenen solvothermalen heteroepitaxialen Wachstum von freistehenden Kern-Schale-MOF-Mikrokristallen verwandt.<sup>[15]</sup> Da in unserem Fall die einzelnen Reaktanten jedoch separat vorliegen, sind sowohl mechanistische Studien als auch ein Wechsel der Metallkonnektoren während des Abscheidungsprozesses möglich. Insbesondere wird dadurch eine Analyse der Bedeutung des kontrollierten SBU-Ansatzes („controlled SBU approach“) für die MOF-Synthese, wie durch Férey et al. diskutiert, direkt möglich.<sup>[2,11]</sup>

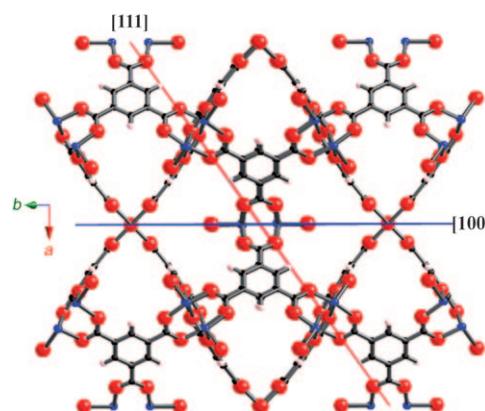
Wir stellen das Potenzial dieses Konzepts anhand von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  (HKUST-1;  $\text{H}_3\text{btc} = 1,3,5\text{-Benzoltricarbonsäure}$ ) vor.<sup>[20]</sup> Die Abscheidungsgeschwindigkeit kann durch Oberflächenplasmonenresonanz(SPR)-Spektroskopie bestimmt werden,<sup>[19,21]</sup> und die Struktur des abgelagerten MOFs lässt sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt durch Röntgenbeugung (XRD) ermitteln. Abbildung 1 zeigt SPR-Daten, die während der Abscheidung von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -SURMOFs gemäß Schema 1 unter Verwendung von Kupfer(II)-acetat als Metallkonnektor auf COOH- und OH-terminierten SAMs aus 16-Mercaptohexadecansäure (MHDA) bzw. 11-Mercaptoundecanol (MUD) aufgezeichnet wurden. Eine Analyse der



**Abbildung 1.** SPR-Signal als Funktion der Zeit, aufgenommen in situ während der schrittweisen Behandlung einer MHDA-SAM (rot) und einer MUD-SAM (schwarz) mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{H}_3\text{btc}$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Links oben ist die Molekülstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  abgebildet, das im festen Zustand und in  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösungen vorliegt. d: Schichtdicke in  $10^{-2}$  RIU (RIU: Brechungsindexeinheit).<sup>[24]</sup>

Wachstumskurve ergibt, dass die Zeitkonstante für die Ablagerung des organischen Bausteins,  $\text{H}_3\text{btc}$ , recht ähnlich der Konstante ist, die für die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen aus  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  gilt. Da in beiden Oberflächenprozessen die Austauschreaktion des Acetats ( $\text{OAc}^-$ ) mit Benzoltricarboxylat ( $\text{btc}^{3-}$ ) der entscheidende Schritt ist, sind die ähnlichen Wachstums geschwindigkeiten bei abwechselndem Kontakt des Substrats mit den beiden Komponenten nicht allzu überraschend.

Wenden wir uns nun der Frage nach der Relevanz der Metallionen-Komponente zu. In der üblichen Synthesevorschift für  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  wird Kupfer(II)-nitrat als Metallvorstufe verwendet. Eine Betrachtung der Volumenstruktur zeigt, dass für das Wachstum dieses MOFs die Bildung von carboxylatverbrückten, schaufelradförmigen  $(\text{Cu}^{2+})_2$ -Dimeren (siehe Abbildung 2) vonnöten ist. Unter Solvothermal-



**Abbildung 2.** Seitenansicht der Elementarzelle der hydratisierten Gerüstverbindung  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  (HKUST-1) bezüglich der [100]-Ebene (blaue Linie) und der [111]-Ebene (rote Linie). C grau, O rot, Cu blau.

bedingungen ist die Bildung von SBUs für das Wachstum der MOF-Struktur entscheidend.<sup>[22]</sup> In unserem Schicht-für-Schicht-Wachstumsexperiment können wir die Vorstufe für die Metallkonnektoren (SBUs) leicht austauschen.

Die in Abbildung 1 gezeigten Daten verdeutlichen, dass praktisch keine Ablagerung von MOF auf einem MOF-Substrat beobachtet wird, wenn man Kupfernitrat als SBU-Vorstufe verwendet. Dies erscheint zunächst verwunderlich, da ein ähnlicher Austausch der  $\text{Cu}^{2+}$ -Quellen die MOF-Synthese unter Solvothermalbedingungen überhaupt nicht beeinträchtigt. Wenn man nach einigen Zyklen des Kontakts mit Kupfernitrat das SURMOF-Substrat erneut Kupferacetat aussetzt, lässt sich wieder ein regelmäßiges Wachstum beobachten (Abbildung 1). Die Wachstums geschwindigkeit ist dabei genau so hoch wie vor dem Wechsel zu Kupfernitrat. Diese Entdeckung lässt sich erklären, wenn man berücksichtigt, dass in Lösungen von Kupferacetat hauptsächlich der acetatverbrückte, schaufelradförmige Komplex  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  vorliegt (siehe Abbildung 1).<sup>[23]</sup> Dies ist insofern von Bedeutung, als die  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Gerüstverbindung aus sehr ähnlichen, lediglich btc-verbrückten  $\text{Cu}^{2+}$ -Dimeren besteht (Abbildung 2). Dagegen ist die Strukturchemie der Komplexe in Kupfer(II)-nitrat-Lösungen ziemlich unübersichtlich,<sup>[20,21]</sup> jedoch sind bisher – weder im festen

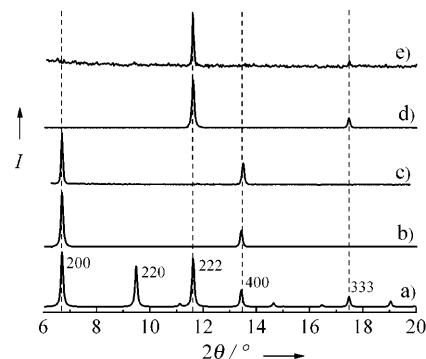
noch im gelösten Zustand – nitratverbrückte, schaufelradförmige Zweikernkomplexe beschrieben worden. Eine monomere Form von wasserfreiem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  existiert in der Gasphase und in organischen Lösungsmitteln als quadratisch planarer  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex mit zwei chelatisierenden Nitratliganden. Zudem sind im festen Zustand mehrere polymere Modifikationen mit verbrückenden Nitrationen bekannt.<sup>[20]</sup> Allerdings dürfte in einer verdünnten (1 mm) Ethanollösung von hydratisiertem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wie sie für die SURMOF-Synthese verwendet wurde, die häufigste Spezies wohl ein monomerer, tetragonal gestreckter, quasi-oktaedrischer  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex mit Jahn-Teller-Verzerrung sein, in dem Ethanol- und/oder Wassermolekülen in der Äquatorialebene und substitutionslabile, einzähnig bindende Nitratliganden an den apikalnen Positionen koordinieren.<sup>[21]</sup>

Offenbar lagern sich unter den stationären Fließbedingungen des Schicht-für-Schicht-Wachstumsexperiments diese einkernigen Spezies weit weniger effizient an eine btc-terminierte Oberfläche an als der dimere, SBU-artige Komplex  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . In der Konsequenz wird das Wachstum erheblich verzögert, wenn Kupfernitrat oder ähnliche monomere Kupfer(II)-Salze mit anderen schwach koordinierenden Anionen (z.B.  $\text{ClO}_4^-$ ) verwendet werden. Bei Kupferacetat als  $\text{Cu}^{2+}$ -Quelle werden stattdessen ein oder zwei  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Liganden der Zweikernspezies (Abbildung 1) durch freie Carboxylateinheiten der btc-Gruppen ersetzt, die auf den [100]-Ebenen des  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -SURMOF liegen (Abbildung 2). Diese einfache Austauschreaktion der Acetatliganden ermöglicht das Andocken der vorgefertigten SBU an die Oberfläche und die Bildung einer Monoschicht von angelagerten SBUs, die nach außen höchstwahrscheinlich von Acetatgruppen terminiert ist. Dieser Vorgang ist gegenüber der Chemisorption einkerniger  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies, wie sie im Fall von Kupfernitrat vorliegen, offensichtlich entropisch begünstigt. Eine erneute Betrachtung von Abbildung 1 stützt diese mechanistische Hypothese: Nach mehreren Zyklen mit Kupfernitrat, wobei die Schichtdicke nicht eindeutig zunahm, führt der Wechsel zu Kupferacetat sofort zu einer Fortsetzung des MOF-Wachstums mit einer Zunahme der Schichtdicke um exakt eine halbe Elementarzelle entlang der [100]-Richtung entspricht.<sup>[25]</sup>

Um die grundsätzliche Bedeutung von vorgefertigten SBUs für das Wachstum von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Kristalliten weiter zu untersuchen, ist es erforderlich, auch das Wachstum entlang anderer kristallographischer Richtungen zu studieren. Während es bei anderen aktuellen In-situ-Wachstumsstudien in Lösung praktisch unmöglich war, die Abscheidungsgeschwindigkeit auf verschiedenen Flächen der MOF-Kristalle z.B. unter Verwendung von Lichtstreuung,<sup>[26]</sup> Elektrospray-Massenspektrometrie<sup>[12]</sup> oder EXAFS<sup>[11]</sup> zu untersuchen, bietet der schrittweise Ansatz im Prinzip die Möglichkeit zu solch detaillierten Experimenten – vorausgesetzt es gelingt, sehr homogene SURMOFs in verschiedenen Richtungen auf einem geeigneten Substrat zu züchten.

Die aussichtsreichste Strategie, ein Wachstum in eine andere Richtung zu erhalten, ist die Verwendung eines anderen Templaats für die Flüssigphasenepitaxie nach Schema 1. Unter Berücksichtigung der hohen Dichte an OH-Gruppen entlang der [111]-Ebene der hydratisierten Verbindung  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  (Abbildung 2) haben wir eine OH-terminierte organische Oberfläche – eine SAM aus Mercaptoundecanol (MUD) – für die Anregung des Kristallwachstums ausgewählt. Die Röntgenbeugungsdaten (XRD) in Abbildung 3

( $\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ) haben wir eine OH-terminierte organische Oberfläche – eine SAM aus Mercaptoundecanol (MUD) – für die Anregung des Kristallwachstums ausgewählt. Die Röntgenbeugungsdaten (XRD) in Abbildung 3



**Abbildung 3.** XRD-Daten für  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ : a) Pulverprobe, b) Wachstum auf MHDA-SAM (berechnet), c) Wachstum auf MHDA-SAM (experimentell), d) Wachstum auf MUD-SAM (berechnet), e) Wachstum auf MUD-SAM (experimentell).

zeigen deutlich den Erfolg dieser Strategie. Während das Wachstum von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  auf einer COOH-funktionalisierten Oberfläche entlang der [100]-Richtung verläuft, werden auf einer OH-terminierten Fläche MOF-Schichten mit [111]-Ausrichtung gezüchtet.<sup>[19]</sup> Die organische Oberfläche dient somit nicht nur als Keimbildner für das MOF-Wachstum, sondern sie bestimmt auch die Wachstumsrichtung. In diesem Zusammenhang weisen wir ausdrücklich darauf hin, dass Bein et al.<sup>[27]</sup> dieselbe Präferenz der Wachstumsrichtung in ihren Studien zur Kristallisation von MOFs beobachten konnten. Substrate mit COOH- und OH-terminierten Organothiol-SAMs wurden bei Raumtemperatur in eine acht Tage gealterte und filtrierte Mutterlösung der Solvothermal synthese von HKUST-1 und MIL-88b getaut.<sup>[27,28]</sup>

Dieser Templateffekt der organischen Oberfläche lässt sich anhand der Volumenstruktur von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  erklären (Abbildung 2). Indem man MOF-Einkristalle mit unterschiedlichen Oberflächenausrichtungen mit einer speziellen organischen Oberfläche in Kontakt bringt und dabei die Reaktionsenergie abschätzt, lässt sich die Bevorzugung einer Wachstumsrichtung vorhersagen. Die [100]-Ebene kann so gewählt werden, dass die resultierende Oberfläche nur von metallbindenden btc-Einheiten terminiert ist. Entsprechend führt die [111]-Ebene von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  wie im Volumen zur Bildung von Kupfer-Carboxylat-Bindungen. Anders orientierte  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Ebenen enthalten sowohl Carboxylat- als auch  $\text{Cu}^{2+}$ -bindende Einheiten, wodurch die Wechselwirkungsenergie mit einer COOH-terminierten Oberfläche erheblich herabgesetzt ist.

Es ist daher höchst plausibel, dass das quasiepitaktische Wachstum von  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  auf einer COOH-terminierten Unterlage mit der Bildung einer [100]-Ebene beginnt und auch in dieser Richtung fortfährt. Das richtungsgebundene Wachstum auf OH-terminierten Oberflächen verlangt dagegen eine differenziertere Analyse. Während der Synthese in Ethanol-Wasser-Lösungen koordinieren  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle über

die apikalen Positionen an die Cu<sup>2+</sup>-Ionen der SBUs (Abbildung 1). In der Volumenstruktur ist die Gitterebene mit der höchsten Dichte dieser H<sub>2</sub>O-Liganden die [111]-Ebene (Abbildung 2). Daher wird unter den verschiedenen möglichen [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>]-Oberflächenausrichtungen eine nach [111] gerichtete, von den H<sub>2</sub>O-Liganden auf den Cu<sup>2+</sup>-Positionen terminierte Ebene die höchste Stabilisierungsenergie beim Kontakt mit einer OH-terminierten Oberfläche aufweisen. Diese Schlussfolgerung erklärt die andere Ausrichtung auf der OH-terminierten Oberfläche.<sup>[27]</sup>

Die Verfügbarkeit einer andersartig orientierten MOF-Oberfläche ermöglicht nun die Erforschung der Abhängigkeit der MOF-Anlagerungsgeschwindigkeit von der Oberflächenterminierung des Substrats. Abbildung 1 zeigt, dass die Anlagerung auf der OH-terminierten organischen Oberfläche ein wenig verzögert abläuft und dass somit die maximale Wachstumsgeschwindigkeit unter konstanten Bedingungen etwa halb so groß ist wie auf der [100]-Ebene. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass bei unterschiedlich terminierten MOF-Oberflächen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten zu erwarten sind. Man beachte, dass die entsprechende Feinsteuerung der Oberflächen-Koordinationschemie ein gezieltes anisotropes Wachstum von MOF-(Nano-)Kristallen ermöglichen sollte. Trotz dieser fundamentalen Variation der Wachstumsgeschwindigkeiten für zwei verschiedene kristallographische Ausrichtungen tritt für Kupfernitrat wiederum kein Wachstum auf der [111]-Oberfläche auf. Erwartungsgemäß ist die beobachtete SURMOF-Wachstumsgeschwindigkeit für beide Ausrichtungen zeitlich konstant. Allerdings wurde kürzlich über einen nichtlinearen Wachstumsmodus bei einem ähnlichen Verfahren für eine schichtweise Synthese bestimmter Koordinationspolymere berichtet. Van der Boom et al. beschrieben diesen Effekt am Beispiel eines Polypyridyl-Osmium(II)-Komplexes und einer Palladium(II)-Vorstufe für die Verknüpfung der Osmiumkomplexe zur Bildung des Oberflächen-Koordinationspolymers (surface coordination polymer, SCP).<sup>[29]</sup> Obwohl die Struktur und die Ausrichtung dieses SCP weniger spezifisch sind als bei SURMOFs, erwarten wir doch, dass auch bei MOFs komplexere, nichtlineare Wachstumsmodi möglich sind.

An diesem Punkt möchten wir auf einige unserer laufenden Studien zur Flüssigphasenepitaxie von MILs unter Verwendung eines kontrollierten SBU-Ansatzes verweisen. So wurde bei Kombination von [Fe<sub>3</sub>(O)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> mit H<sub>3</sub>btc ein vielversprechendes Wachstumsverhalten ähnlich dem des [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] beobachtet, was weitere Untersuchungen rechtfertigt, um einen gerichteten Film aus MIL-100(Fe) zu erhalten<sup>[30]</sup> (siehe die Hintergrundinformationen).

Die In-situ-Beobachtung der schrittweisen Bildung von SURMOFs mithilfe von SPR ermöglicht mechanistische Studien zur Keimbildung und zum Wachstum von MOFs sowie zur Bildung und Bedeutung von SBUs, in denen die Abscheidung ausgewählter Bausteine separat betrachtet wird. Dadurch wird auch eine Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der kristallographischen Ausrichtung möglich. In unserer Fallstudie zu HKUST-1 wurden signifikante Unterschiede entlang der [100]- und [111]-Richtung beobachtet; diese Unterschiede sollten bei

MOFs mit Schichtstrukturen wie [Zn<sub>2</sub>(bdc)L] (L = 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan oder 4,4'-Bipyridin) noch deutlicher ausfallen. Bemerkenswert ist, dass die schrittweise Abscheidung sich als ein bequemes Verfahren zur Untersuchung der Auswirkung von chemisch verschiedenen Metallionen-Quellen als Vorstufen für die SBU erwiesen hat und somit als Wegweiser für eine systematischere Suche nach neuen Ausgangsverbindungen für die Erzeugung von Metall-organischen Gerüstverbindungen dienen kann.

## Experimentelles

[Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] (HKUST-1) wurde auf Goldsubstraten gezüchtet, die zuvor durch SAMs aus 16-Mercaptohexadecansäure (MHDA)<sup>[31,32]</sup> oder 11-Mercaptoundecanol (MUD) funktionalisiert worden waren. Diese funktionalisierten Substrate wurden dann bei Raumtemperatur abwechselnd je 30 Minuten in eine 1 mm Ethanollösung von Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und je eine Stunde in eine 0.1 mm Ethanollösung von Benzoltricarbonsäure (H<sub>3</sub>btc) getaut. Zwischen jedem dieser Schritte wurden die Substrate mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Polykristalline Goldsubstrate für Messungen mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS), Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurden durch Aufdampfen einer 5 nm dicken Pufferschicht aus Titan (99.8%, Chempur) und anschließend 100 nm Gold (99.995%, Chempur) auf polierte Siliziumwafer (Wacker Siltronic) bei Raumtemperatur in einer Bedämpfungskammer präpariert (Basisdruck 10<sup>-7</sup> bar). Für die Oberflächenplasmonenresonanz(SPR)-Messungen wurde D263-Dünnglas (Schott) mit Ethanol gespült, in einem Stickstoffstrom getrocknet und danach in einem Leybold-Inficon-XTC/2-Metallverdampfer installiert. Es wurde Gold auf eine 12 Å dicke Pufferschicht aus Titan gedampft, um auf eine endgültige Schichtdicke von nahe 485 Å zu kommen. Die Bedämpfung wurde bei Raumtemperatur bei einem Druck von ungefähr 10<sup>-7</sup> bar ausgeführt. Die IRRAS-Werte wurden mit einem FTIR-Spektrometer („Biorad Excalibur“ FTS 3000) unter Verwendung einer Reflexionseinheit für Messungen mit streifendem Einfall (Biorad Uniflex) und eines Schmalband-MCT-Detektors aufgezeichnet. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> unter einem Einfallwinkel von 80° zur Normalen der Oberflächen aufgenommen und danach mit einer Boxcar-Apodisierung bearbeitet. Zur Aufzeichnung der kinetischen Daten der Anlagerung von Kupferacetat, Kupfernitrat und H<sub>3</sub>btc an die MHDA- und MUD-Oberflächen in Echtzeit wurde ein kommerzielles Oberflächenplasmonenresonanz-System (Reichert SR7000DC) genutzt. Für die SPR-Experimente wurden Lösungen von 1 mm Cu(OAc)<sub>2</sub>, 1 mm Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O und 0.1 mm H<sub>3</sub>btc in Ethanol verwendet.

Eingegangen am 20. Januar 2009,  
veränderte Fassung am 1. April 2009  
Online veröffentlicht am 2. Juni 2009

## Stichwörter:

Keimbildung · Metall-organische Gerüstverbindungen · Monoschichten · Reaktionsmechanismen · Sekundäre Baueinheiten

- [1] J. Rowsell, O. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- [2] G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084–3098.
- [3] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.

- [5] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- [6] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12–19.
- [7] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745.
- [8] S. Hermes, F. Schröder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464–2472.
- [9] S. Hermes, F. Schröder, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394–6397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241.
- [10] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780–4795.
- [11] S. Surblé, F. Millange, C. Serre, G. Férey, R. I. Walton, *Chem. Commun.* **2006**, *46*, 1518–1520.
- [12] J. A. Rood, W. C. Boggess, B. C. Noll, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13675–13682.
- [13] T. Michely, J. Krug, *Islands, Mounds and Atoms: Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **2003**.
- [14] K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, M. Goryl, D. Zacher, Z. Puterova, R. A. Fischer, M. Szymonski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14446–14447.
- [15] S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1798–1802; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1766–1770.
- [16] K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, M. Goryl, D. Zacher, Z. Puterova, R. A. Fischer, M. Szymonski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14446–14447.
- [17] L. E. J. Love, J. Kriebel, R. Nuzzo, G. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [18] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, DOI: 10.1039/b805038b.
- [19] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119.
- [20] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- [21] M. Mrksich, G. B. Sigal, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1995**, *11*, 4383–4385.
- [22] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- [23] N. J. Manin, D. V. Baranov, V. P. Korolev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2003**, *48*, 288–293.
- [24] J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Nature* **1953**, *171*, 36–37.
- [25] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, C. Ocal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7257–7261.
- [26] D. Zacher, J. Liu, K. Huber, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2009**, 1031–1033.
- [27] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054–8055.
- [28] C. Scherb, A. Schödel, T. Bein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5861–5863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5777–5779.
- [29] L. Motiei, M. Altman, T. Gupta, F. Lupo, A. Gulino, G. Eymenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8913–8914.
- [30] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Greeneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820–2822.
- [31] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2002**, *18*, 3980–3992.
- [32] H. J. Himmel, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12069–12074.