

Schicht-für-Schicht-Flüssigphasenepitaxie von kristallinen Koordinationspolymeren an Oberflächen

Roland A. Fischer* und Christof Wöll

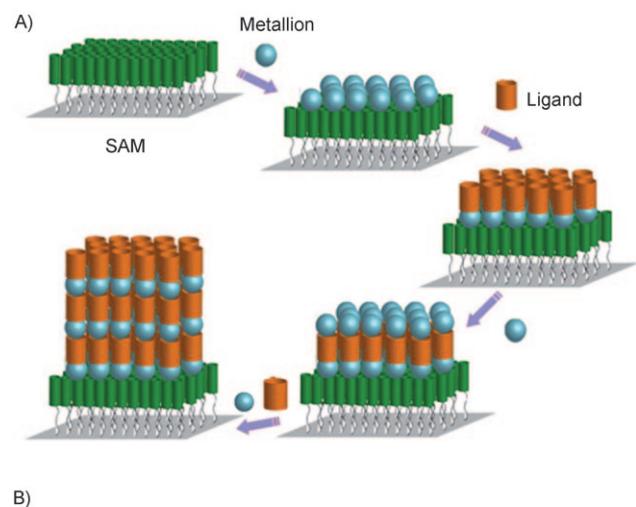
Metall-organische Gerüste · Koordinationspolymere · Schicht-für-Schicht-Technik · Koordinationschemie · Oberflächenchemie

„Wenn wir trigonal functionalisierte, 3-fach verknüpfende molekulare Einheiten und geeignet functionalisierte, 6-fach verknüpfende Einheiten zu unserer Verfügung hätten, würden diese beiden Einheiten dann spontan miteinander reagieren und einen Feststoff bilden, der als unbegrenztes Netzwerk mit Rutil-Struktur zu beschreiben wäre?“^[1] Diese und ähnliche Fragen werden schon seit vielen Jahren gestellt, und erste Veröffentlichungen, in denen die Frage bejaht wurde, fanden sich schon in den 1960er und 1970er Jahren.^[2] Das schnelle Wachstum des Forschungsgebiets der (kristallinen) Koordinationspolymere (coordination polymers, CPs) hat seine Wurzeln in der Übertragung topologischer Prinzipien von anorganischen Festkörperstrukturen^[3] auf die Polymerchemie von Werner-Komplexen.^[4] Die Entdeckung stabiler, hochporöser und perfekt kristalliner Koordinationspolymere (porous coordination polymers, PCPs) mit Topologien ähnlich derjenigen von Zeolithen, die aber nicht deren Einschränkungen unterliegen, stimulierte die aktuelle, systematische Erforschung von Koordinationsräumen.^[5] Wichtige Anwendungen für PCPs (gleichbedeutend mit metall-organischen Gerüsten (metal-organic frameworks, MOFs)) sind Gasspeicherung und -trennung, Katalyse, Wirkstofffreisetzung und Sensorik.^[6]

Die Möglichkeit, durch Verwendung von CPs (inklusive PCPs) verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zu kombinieren, wird noch interessanter, wenn diese CPs in Form von kristallinen, hochgeordneten, wohldefinierten, dünnen Schichten auf Oberflächen abgeschieden werden.^[7] Will man die Transporteigenschaften von CPs oder PCPs für kleine Moleküle, Elektronen-Loch-Paare und Ionen (z.B. für Protonenleitung wie in Brennstoffzellen) nutzen, ist es offensichtlich erforderlich, sie auf einer gegebenen Oberfläche abzuscheiden. Es gibt drei Konzepte für die Fabrikation solcher dünnen CP-Schichten aus der Flüssigphase:

1) die direkte Abscheidung aus der solvothermalen Mutter-

lösung, 2) die Aggregation vorab gebildeter Nanokristalle (z.B. als Kolloide) mit einer idealen Größe und Form und 3) das schichtweise Auftragen auf Oberflächen.^[7] Der dritte Ansatz beruht auf einer schrittweisen Chemisorption individueller molekularer Baueinheiten mit wohldefinierten chemischen Eigenschaften auf der Oberfläche und der Trennung der einzelnen Schritte voneinander durch das Abspülen von nicht umgesetzten und nur schwach physisorbierten Reaktanten und/oder Nebenprodukten. Idealerweise führt dies zu einem strikten Schicht-für-Schicht-Wachstum hochorientierter, perfekt kristalliner CPs an der Flüssig/fest-Grenzschicht (Abbildung 1). Dieser Prozess kann als Flüssigphasenepitaxie beschrieben werden.^[8] Für die Gas/fest-Grenzfläche ist solch ein Schicht-für-Schicht-Wachstum von anorganischen Festkörpermaterialien (z.B. Verbindungshalbleiter) bereits etabliert. Zum Einsatz kommen hier Techniken wie die Molekularstrahlepitaxie^[9] oder die chemische Gasphasenabschei-



B)

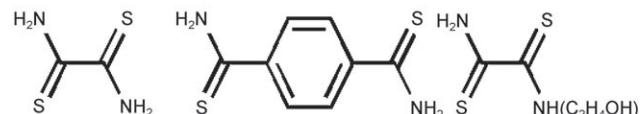


Abbildung 1. A) Schicht-für-Schicht-Präparation von kristallinen SCP-Systemen. B) Dithioxoamidliganden **1–3**. Die Kombination von Kupfer(II)-acetat mit **1–3** ergibt die Oberflächen-Koordinationspolymere Cu-**n** (**n**=**1–3**). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [8].

[*] R. A. Fischer

Anorganische Chemie II – Organometallics and Materials
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174

E-Mail: roland.fischer@rub.de

C. Wöll

Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)

dung (in Form der Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD)).^[10] Hierbei werden Gasphasenreaktionen ausgeschlossen, und der Prozess wird komplett durch Adsorption, Oberflächenreaktionen und Desorption bestimmt. Präzise kontrollierbare Methoden zum Schicht-für-Schicht-Wachstum auf Oberflächen könnten eine Brücke zwischen dem Gebiet der aus dünnen Schichten aufgebauten Festkörperbauelemente (im weitesten Sinne Oberflächenchemie) mit dem Gebiet der molekularen Koordinationschemie in Lösung bilden.

Vor diesem Hintergrund wollen wir hier den jüngsten Bericht von Kanaizuka et al. diskutieren, in dem die Autoren die Herstellung eines hochorientierten, kristallinen Oberflächen-Koordinationspolymers (surface coordination polymer, SCP) aus Kupferdithioxamid-Komplexen beschreiben.^[8] Ihre Methode kann von Nutzen für die Fabrikation vielfältiger Bauelemente sein, z.B. für Josephson-Kontakte von Supraleitern, magnetische Spin-Ventile, Feld-Effekt-Transistoren, Kondensatoren, Bildschirme, Brennstoffzellen und Katalysatoren.

Die Autoren beginnen mit einer Frage, die eine alltägliche Situation in der Polymerchemie aufgreift: „Können wir ein kristallines Material aus Komponenten eines Materials herstellen, das amorph und sehr schwer zu kristallisieren ist?“^[8] Auch viele Koordinationspolymere sind nur schwer als Einkristalle von Millimetergröße und darüber zugänglich. So beruht die Lösung von CP-Kristallstrukturen häufig auf Röntgenpulverbeugungsdaten in Kombination mit der Modellierung wahrscheinlicher Strukturen als Eingabeparameter für die Rietveld-Verfeinerung oder auf ähnlichen Techniken.^[6a] Die typischen Vorschriften zur solvothermalen Synthese von CPs führen zu mikrokristallinen Pulvern, die nicht umkristallisiert werden können. Von einigen CPs ist zudem bekannt, dass sie lediglich in einer amorphen Phase und ohne kristalline Fernordnung existieren, was noch ungünstiger ist. Dies trifft auf die Metallionenkomplexe von Dithioxamid (H_2NCS)₂ (Rubbeanwasserstoff) zu, die eine lange Tradition in der analytischen Chemie haben.^[11] Die Materialeigenschaften von Metalldithioxamidaten, wie Halbleitereigenschaften, Magnetismus und Protonenleitung, sind heutzutage jedoch weitaus relevanter als die analytischen Anwendungen.

Wird eine wässrige Lösung von Kupfer(II)-Salzen (z.B. Nitrat, Acetat) mit Dithioxamid umgesetzt, bildet sich augenblicklich ein schwarzer Niederschlag. Man vermutete, dass das Produkt mit der Summenformel [Cu(HNCS)_n] ein Koordinationspolymer sei, konnte seine Eigenschaften allerdings nicht im Detail aufklären. Dennoch wurde ein Strukturmödell aus den Weitwinkel-Röntgenstreuungsdaten (WAXS) hergeleitet:^[12] Der doppelt deprotonierte Dithioxamid-(DTOA)-Ligand ist quasi-planar und *trans*-konfiguriert. Die Cu²⁺-Ionen sind durch die beiden Schwefel- und Stickstoffatome von DTOA quadratisch-planar koordiniert, was in der Bildung einer eindimensionalen Polymerkette, $^1_\infty[\text{Cu}(\text{dtoa})]$, resultiert (Abbildung 2). Die einzelnen Ketten sind in einem Abstand von 3.6 Å gestapelt, was sich auf schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückführen lässt. Durch die Verwendung von N,N'-disubstituiertem Dithioxamid (RHNCS)₂ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ usw.) konnten verwandte Koordinationspolymere erhalten werden, die interessante

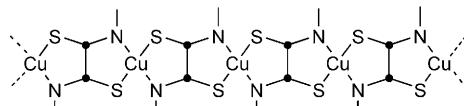


Abbildung 2. Vermutete Polymerkettenstruktur von $^1_\infty[\text{Cu}(\text{dtoa})]$.^[12,13] Die Substituenten am N-Atom (H, Alkyl usw.) sind weggelassen.

Eigenschaften als Protonenleiter zeigten, ähnlich der Grundverbindung [Cu(dtoa)].^[13]

Ziel der Arbeit von Kanaizuka et al. war es, die sofortige Ausfällung unter Bildung von amorphem [Cu(dtoa)] durch sequenzielle Zugabe der Reaktanten, ähnlich wie bei der Festphasensynthese von organischen Polymeren, zu verhindern (Abbildung 1). Zunächst wurden die ausgewählten Substrate (Glas und ultraglatter Saphir, gespalten entlang der *c*-Richtung) mit Aminopropyltrimethoxysilan behandelt, um eine aminoterminierte organische Haftschiicht herzustellen. Diese modifizierten Substrate wurden in eine Lösung des jeweiligen Dithioxamidliganden **1–3** überführt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Dieser Prozess wurde gewählt, um eine ligandenterminierte Oberfläche zu erzeugen, die zur Anbindung von Kupfer(II)-Ionen befähigt ist (grüne Grenzschicht in Abbildung 1). Die Abscheidung der aus Kupferdithioxamid-Komplexen bestehenden SCPs Cu-**n** ($n = 1–3$) auf der Oberfläche erfolgte dann durch wiederholtes Eintauchen der Substrate zuerst in eine verdünnte Lösung von Kupfer(II)-acetat als Cu²⁺-Quelle und anschließend in eine Lösung des jeweiligen Liganden (Abbildung 1); zwischen diesen beiden Schritten wurden physisorbierte Überschusskomponenten durch Spülen entfernt. Der Prozess wurde mithilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie verfolgt, und es ergab sich ein lineares Wachstum in Abhängigkeit von der Zahl der Eintauchschritte. Die Filmdicke von Cu-**1** (0.7–1.0 nm) und Cu-**2** (ca. 1.1 nm) wurde mit Röntgenreflektometrie bestimmt.

Röntgendiffraktometrischen Analysen (Synchrotronstrahlung) zufolge liegt eine sehr gut geordnete, kristalline Struktur des aufgetragenen SCP vor. Das Beugungsmuster von Cu-**1** senkrecht zur Filmebene (out of plane) zeigt eine ausgeprägte Vorzugsordnung in rechtem Winkel zur Oberfläche. Der Abstand der Schichten von 0.69 nm ist in Einklang mit dem Cu-Cu-Abstand, der anhand der Strukturmodelle von [Cu(dtoa)] und seinen Derivaten erwartet wurde.^[12,13] Das Beugungsmuster von Cu-**1** in der Filmebene (in plane) zeigt sechs scharfe Reflexe, die den Beleg für eine hohe Periodizität innerhalb einer Schicht liefern; fünf Reflexe bei verschiedenen 2θ-Werten konnten für Cu-**2** beobachtet werden.

Überraschenderweise leiteten die Autoren daraus allerdings kein komplettes Strukturmodell für die hier als Cu-**1** bezeichnete kristalline Phase dieser SCP-Version von [Cu(dtoa)] ab. Ebenso wird der Leser im Fall von Cu-**2** mit der Frage allein gelassen, warum eine Struktur wie die in Abbildung 1 gezeigte mit Polymerketten senkrecht zur Oberfläche in den Out-of-Plane-Beugungsmustern ein und dieselben 2θ-Werte (nämlich zwei starke Peaks bei 8.3 und 16.7°) wie Cu-**1** aufweisen sollte. Die Autoren schreiben In-Plane-Beugungsmuster qualitativ einer Art von „*intermolekularer Organisa-*

tion durch Koordination“ und „ π - π -Wechselwirkung zwischen Phenylgruppen“ zu. Dennoch bleibt festzuhalten, „dass diese Peaks niemals in PXRD-Messungen von Volumen-CPs beobachtet wurden“ (CP bezieht sich hierbei auf die jeweiligen Kupferdithioxamid-Verbindungen).

Interessanterweise hängt die Orientierung in der Film-ebene stark vom Substrat ab. Lediglich im Fall einer [0001]-Saphiroberfläche, die sich durch eine hexagonale Symmetrie sowie eine periodisch wiederholte Oberflächenstruktur aus einer atomar flachen Terrasse und einer Stufe auszeichnet, wurde hohe Kristallinität der Schichten beobachtet. Keines der auf Glas abgeschiedenen SCPs zeigte kristalline Ordnung in der Ebene. Ebenso wenig wiesen SCPs mit dem asymmetrischen DTOA-Derivat **3** auf einer Saphiroberfläche eine parallele Ordnung innerhalb der Schichten auf, allerdings zeigten sie senkrecht dazu wie erwartet eine Vorzugsordnung. Für ein erfolgreiches Wachstum orientierter SCPs müssen daher eine atomar flache und passend modifizierte Oberfläche sowie symmetrische Baueinheiten vorliegen. Basierend auf dem eng verwandten Koordinationsverhalten von **1** und seinem Verwandten **2** (der allerdings einen kleineren Bisswinkel für die Cu²⁺-Koordination aufweist) postulieren die Autoren nun das Vorliegen einer möglicherweise hochgeordneten SCP-Überstruktur (Abbildung 3).

Das Wachstum von Cu-**1** auf Cu-**2** wurde UV/Vis-spektroskopisch verfolgt und zeigt einen charakteristischen, linearen Anstieg der Absorptionsintensität in Abhängigkeit

von der Zahl der Abscheidungszyklen. Wie zuvor liefern die Autoren auch hier kein detaillierteres Strukturmodell für ihre vorgeschlagene Architektur, die sowohl mit den In-Plane als auch mit den Out-of-Plane-Beugungsmustern in Einklang sein sollte. Das aus den Daten abgeleitete Postulat einer Heteroepitaxie in Flüssigphase nimmt insbesondere Bezug auf einen sehr detaillierten Bericht von Furukawa et al. über die erste Synthese von Kern-Schale-PCP-Einkristallen und die Aufklärung der Strukturbeziehung zwischen der Schale und dem Kern durch Oberflächenröntgendiffraktometrie.^[14] Hierfür wurde $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]^{[15]}$ als Kernkristall gewählt und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]^{[16]}$ als Schalenkristall darauf abgeschieden (NDC = 1,4-Naphthalindicarboxylat, DABCO = Diazabicyclo[2.2.2]octan). Zn-PCP kann als Einkristall mit einer kubischen Morphologie in der Größenordnung von hunderten Mikrometern gezüchtet werden, während Cu-PCP lediglich mikrokristalline Pulver bildet. Ähnlich wie im Fall der heterostrukturierten SCPs in Abbildung 3 steuert die Oberfläche des Kernkristalls das Wachstum des isoretikulären Schalenkristalls mit genau passenden Gitterparametern. Allerdings wurden hier (anders als bei den oben diskutierten, hybridisierten SCPs) freistehende Kern-Schale-Einkristalle von hybridisierten PCPs unter solvothermalen Bedingungen durch das Eintauchen von zuvor hergestellten Kernkristallen in die Mutterlösung der Schalenkristalle erzeugt. Als Konsequenz folgt, dass der Übergang von Schale zu Kern auf atomarer Ebene möglicherweise nicht abrupt verläuft. Dieser Aspekt ist jedoch auch im Falle der heterostrukturierten SCPs nicht völlig geklärt (Abbildung 3).

Ein Schicht-für-Schicht-Wachstum von PCPs ähnlich wie bei SCPs wurde bereits für $[\text{Cu}_3\text{btc}_2]$ (BTC = 1,3,5-Benzotrichcarboxylat)^[17] dokumentiert. In diesem Fall konnte ein bevorzugtes Wachstum entlang verschiedener kristallographischer Ebenen durch Einsatz unterschiedlicher organischer Oberflächen für die Flüssigphasenepitaxie erreicht werden. In Anbetracht der hohen Dichte der OH-Gruppen entlang der [111]-Ebenen in der hydrierten Volumenstruktur von $[\text{Cu}_3\text{btc}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ wurde eine OH-terminierte organische Oberfläche zur Initiierung des Wachstums gewählt. Eine solche Oberfläche kann leicht durch das Aufbringen selbst-organisierter Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) aus Mercaptoundecanol (MUD) auf atomar flachen Goldsubstraten erhalten werden. Das Wachstum von $[\text{Cu}_3\text{btc}_2]$ auf einer verwandten, COOH-funktionalisierten SAM verläuft hingegen entlang der [100]-Richtung, was aus einer bevorzugten Koordination der Cu₂-Dimere durch die COOH-Gruppen der Oberfläche resultiert, wohingegen auf OH-terminierten Oberflächen PCP-Schichten mit einer [111]-Oberflächenterminierung wachsen.^[18] Dieses Beispiel zeigt auch, dass poröse Koordinationspolymere (MOFs inbegriffen) von bekannter Volumenstruktur durch die Flüssigphasenepitaxie auf geeigneten Substraten abgeschieden werden können, was zu besonders glatten Oberflächen mit einer Rauigkeit in der Größenordnung einer Elementarzelle führt.^[19] Ein erstes Anwendungsbeispiel wurde von Allendorf et al. entwickelt. Diese Autoren nutzten das Schicht-für-Schicht-Wachstum von PCPs zur Beschichtung einer Mikro-kraftsensor-Oberfläche mit einem dünnen $[\text{Cu}_3\text{btc}_2]$ -Film, um mechanochemische Sensoren herzustellen. Die chemische

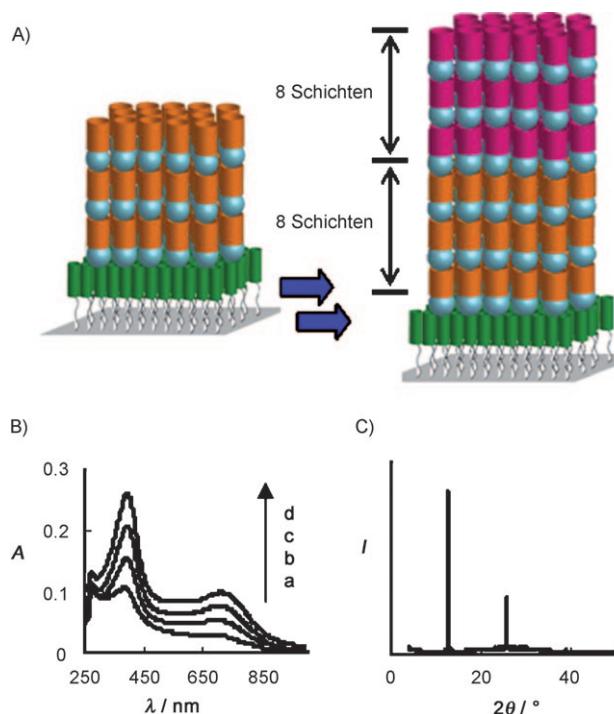


Abbildung 3. A) Homo- (links) und heterostrukturiertes SCP (rechts). B) Nach a) 2, b) 4, c) 6 und d) 8 Zyklen gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren von Cu-1 auf der Oberfläche eines zuvor hergestellten Acht-Zyklen-Films von Cu-2 auf einer Glasplatte (gemäß Abbildung 1). C) Out-of-Plane-Beugungsmuster eines Acht-Zyklen-Films von Cu-1, aufgebracht auf einen Acht-Zyklen-Film von Cu-2 auf Glas. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [8].

Abtastung beruht hierbei auf einer Spannung, die durch die Gasadsorption in den Poren induziert wird.^[20]

Das Prinzip des Schicht-für-Schicht-Wachstums von supramolekularen Nanoarchitekturen verschiedenster Art auf Oberflächen ist gut bekannt^[21] und geht auf eine Idee von Iler in den 1960ern zurück.^[22] 1991 wurde von Decher und Hong die Schicht-für-Schicht-Abscheidung eingeführt.^[23] Die besondere Bedeutung der Arbeit von Kanaizuka et al. liegt im Nachweis begründet, dass durch Schicht-für-Schicht-Wachstum in Flüssigphase auch in schwierigen Fällen (in denen üblicherweise amorphe Phasen bevorzugt sind) eine hochkristalline Anordnung erzielt werden kann. Allerdings sind überzeugende Strukturmodelle von Cu-1, Cu-2 und der Heterostruktur Cu-1/Cu-2 erst noch zu entwickeln. Außerdem sind mögliche Anwendungen noch weitgehend spekulativ.

Unter den verschiedenen Beiträgen zu den Grundlagen des Schicht-für-Schicht-Wachstums mehr oder weniger geordneter und strukturell definierter Koordinationspolymere auf Oberflächen sind auch die Arbeiten von van der Boom et al. hervorzuheben,^[24] darunter der ungewöhnliche Fall eines nichtlinearen Wachstums von CP-Mehrfachschichten auf Oberflächen: Während das oben beschriebene Schicht-für-Schicht-Wachstum von SCPs und PCPs streng linear von der Zahl der Eintauschzyklen abhängt, berichteten die Autoren kürzlich von einer nichtlinearen, selbstfortpflanzenden Aggregation einer koordinationspolymerartigen Mehrfachschichtarchitektur.^[25]

Es wäre interessant, diese verschiedenen hybridchemischen Systeme (alle auf Grundlage von Werner-Koordinationschemie) im Hinblick auf ihre Wachstumsmechanismen zu untersuchen, möglicherweise sogar mit dem Ziel eines beschleunigten, selbstfortpflanzenden Wachstums von hochorientierten und strukturell perfekten CPs und PCPs (MOFs mit inbegriffen) auf Oberflächen. Mithilfe des kinetisch kontrollierten Schicht-für-Schicht-Wachstums auf Oberflächen sollte es möglich sein, Koordinationspolymere und verwandte supramolekulare Systeme mit perfekter Kristallinität herzustellen, die nicht über solvothermale Syntheserouten erhalten werden können, wie es jüngst Shekhah et al. am Beispiel der unterdrückten Interpenetration für MOF-508 gezeigt haben.^[26]

Eingegangen am 25. Februar 2009
Online veröffentlicht am 26. Mai 2009

- 1043; c) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182.
- [4] J. Gisbert Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, 1. Aufl., Weinheim, **2008**.
- [5] S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490–2509.
- [6] a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214; b) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- [7] a) D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418–1429; b) P. Horcajada, C. Serre, D. Gross, C. Boissière, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Férey, *Adv. Mater.* **2009**, DOI: 10.1002/adma.20080185.
- [8] K. Kanaizuka, R. Haruki, O. Sakata, M. Yoshimoto, Y. Akita, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15778–15779.
- [9] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer, Berlin, **1989**.
- [10] R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301.
- [11] a) P. Ray, R. M. Q. Ray, *J. Indian Chem. Soc.* **1926**, *118*, 26; b) R. Ray, J. Xavier, *J. Indian Chem. Soc.* **1961**, *38*, 535.
- [12] M. Abboudi, A. Mosset, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2091–2094.
- [13] a) M. Fujishima, S. Kanda, T. Mitani, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 485–486; b) H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 346–348.
- [14] 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.
- [15] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529.
- [16] T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 87–94.
- [17] 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.
- [18] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054–8055.
- [19] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, C. Ocal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7257–7261.
- [20] M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14404–14405.
- [21] K. Ariga, J. P. Hill, Q. M. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319–2340.
- [22] R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 569–594.
- [23] a) G. Decher, J. D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *46*, 321–327; b) G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsen-Ges.* **1991**, *95*, 1430–1434.
- [24] a) R. Yerushalmi, A. Scherz, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2700–2701; b) M. Altman, A. D. Shukla, T. Zubkov, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7374–7382.
- [25] L. Motiei, M. Altman, T. Gupta, F. Lupo, A. Gulino, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8913–8914.
- [26] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nature Mat.* **2009**, DOI: 10.1038/nmat2445.

[1] R. Robson, *Dalton Trans.* **2008**, 5113–5131.

[2] a) R. Robson, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2217–2224; b) N. H. Pilkington, R. Robson, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2225–2236.

[3] a) A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley-Interscience, New York, **1977**; b) O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1035–