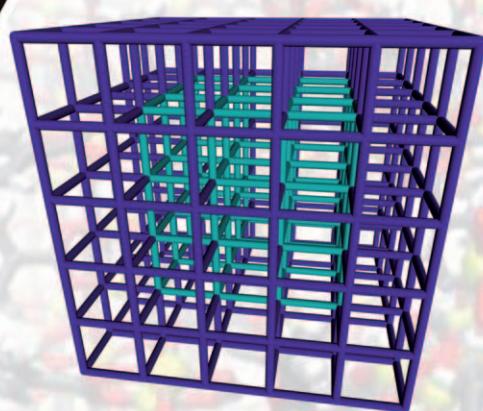


Oberflächenchemie Metall-organischer Gerüste an der Flüssig-fest-Grenzfläche

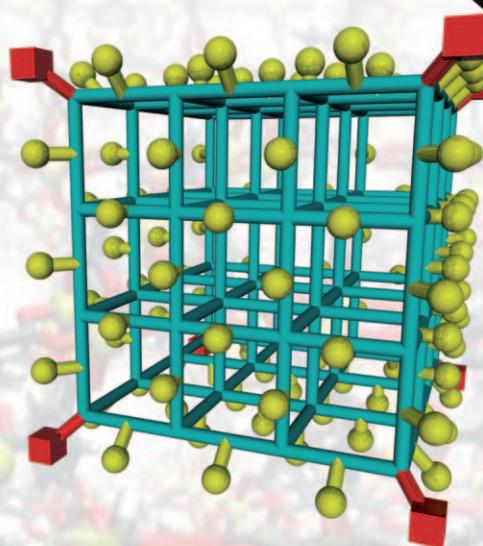
Denise Zacher, Rochus Schmid, Christof Wöll und Roland A. Fischer*

Stichwörter:

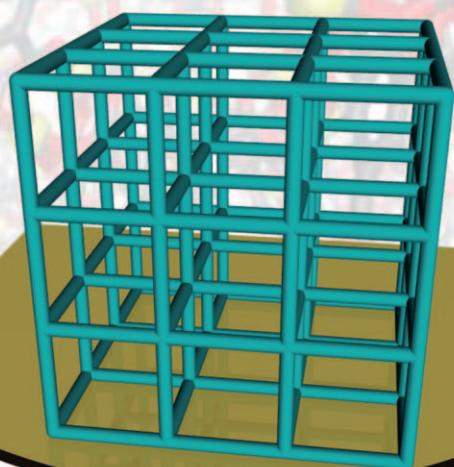
Heterostrukturen
Koordinationsmodulation ·
Metall-organische Gerüste ·
Oberflächenchemie ·
Schichtweises
Wachstum



Heterokristalle



Koordinations-modulation



**schichtweises
Wachstum**

Metall-organische Gerüste (*metal-organic frameworks, MOFs*) sind eine faszinierende Klasse organisch-anorganischer Hybridmaterialien. Sie beruhen hauptsächlich auf der klassischen Koordinationschemie und versprechen einzigartige Anwendungen von der Gasspeicherung und -trennung bis hin zur chemischen Sensorik, Katalyse oder Wirkstoff-Freisetzung. Die Erschließung des gesamten Potenzials von MOFs, insbesondere für die Nanotechnologie und Systemintegration, erfordert jedoch ein grundlegendes Verständnis der MOF-Bildungsprozesse sowie die Fähigkeit, die Bildung dünner Filme und die definierte und orientierte Positionierung von nach Größe und Form selektierten Kristallen und MOF-Heterostrukturen auf einer Oberfläche zu steuern. MOFs sind typischerweise durch Solvothermalreaktionen gebildete Festkörper, und ihre Kristallisation aus der flüssigen Phase wird durch die Wechselwirkungen der einzelnen Bausteine mit der Oberfläche bestimmt. Hier werden verschiedene Aspekte der MOF-Oberflächenchemie behandelt.

1. Einleitung

Kristalline poröse Koordinationspolymere (PCPs), auch Metall-organische Netzwerke (MOFs) genannt, sind eine faszinierende Klasse von organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Die Erforschung dieser Festkörper erfährt gegenwärtig eine rapide Entwicklung, da sie zahlreiche Möglichkeiten bieten, interessante Eigenschaften in neuartigen funktionellen Werkstoffen für Gasspeicherung und -trennung, Katalyse, chemische Sensorik und medizinische Anwendungen zu kombinieren.^[1–6] Ein Grundgedanke dieser Verbindungsklasse, die überwiegend auf Wernerscher Koordinationschemie beruht, ist die (formelle) Erhaltung der Struktur der einzelnen Bausteine während des Aufbauprozesses. Bei diesen Einheiten handelt es sich um Metallkomplexe oder mehrkernige Metallionencluster (analog zur Zeolithchemie auch sekundäre Baueinheiten (secondary building units, SBUs) genannt) sowie di- oder oligotopie organische Linker, die größer und chemisch vielfältiger sind als einfache anorganische ambidentate Ionen (z.B. Cyanid) und im Lauf der Reaktionen (einschließlich der Funktionalisierung nach der Synthese) erhalten bleiben. Diese Einheiten verbinden sich unter Bildung von vergleichsweise starken ionischen und/oder Donor-Akzeptor-Bindungen. Auf dieser Basis und unter Berücksichtigung der topologischen und sterischen/konformativen Eigenschaften der Einheiten lässt sich ein Konzept für eine „retikuläre Synthese“ entwickeln.

Die Prinzipien der „retikulären Synthese“ von PCPs und MOFs sowie deren chemische und physikalische Eigenschaften, einschließlich reversibler Wirt-Gast-Wechselwirkungen und möglicher Anwendungen, die sich aus ihrer permanenten Porosität ergeben, wurden in den letzten Jahren umfassend untersucht.^[1–8] Es existieren einige Diskussion hinsichtlich der Definition und Unterscheidung von PCPs einerseits und MOFs andererseits, wobei Synthese, Aufbau und Vorhersagbarkeit von führenden Forschern ins Feld geführt wurden.^[7] Für den vorliegenden Aufsatz sind diese

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	185
2. Schichtweises Flüssigphasenwachstum von MOFs auf selbstorganisierten Monoschichten	187
3. Wachstumsmechanismen und die Bedeutung von SBUs	194
4. Herstellung einkristalliner Kern-Schale-MOF-Heterostrukturen	196
5. Oberflächengesteuertes Wachstum nanokristalliner MOFs in kolloider Lösung	199
6. Atomistische Simulationen von MOF-Oberflächen und MOF-Wachstum	203
7. Schlussfolgerungen	204

Unterscheidungen allerdings weniger relevant, und die Abkürzung MOF soll auch PCPs umfassen (wobei alle anderen chemisch instabilen Koordinationspolymere ohne permanente Porosität und reversible Wirt-Gast-Wechselwirkungen ausgeschlossen sind).

Die meisten Untersuchungen zu den Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von MOFs wurden an mikrokristallinen Pulvern durchgeführt. In den Bereichen Größenkontrolle, Porenformverteilung und Modulation sowie der Anpassung des inneren Koordinationsraums wurden große Fortschritte erzielt. Demgegenüber liegen jedoch kaum detaillierte Informationen über den Mechanismus und die Kinetik der MOF-Bildung unter den Bedingungen der typischen Solvothermal synthesen vor.^[8] Dieses Fehlen von Daten wird zweifellos die zukünftige Entwicklung von MOFs als Werkstoffe und insbesondere der MOF-Oberflächenchemie an der Flüssig-fest-Grenzfläche beeinflussen, was dünne MOF-Filme und MOF-Nanopartikel einschließt. Beide Bereiche hinken deutlich hinter den ansonsten sehr schnellen Fortschritten in der MOF-Forschung her. Da MOFs vor-

[*] D. Zacher, Dr. R. Schmid, Prof. Dr. R. A. Fischer
Anorganische Chemie II – Organometallics and Materials Chemistry
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)
Fax: (49) 234-32-14174
E-Mail: roland.fischer@rub.de
Prof. Dr. C. Wöll
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
76021 Karlsruhe (Deutschland)

nehmlich Festkörpermaterialien sind und ohne Zersetzung in Lösungsmitteln nicht löslich sind, können sie nicht ohne Weiteres als homogene Filme und/oder sehr dünne, definierte kristalline Schichten auf einem Substrat abgeschieden werden, um diese Struktur dann in funktionelle Systeme, z.B. chemische Sensoren oder „intelligente“ Membranen, zu integrieren. Viele interessante Eigenschaften von MOFs hängen darüber hinaus mit anisotropen Strukturen, reversiblen Strukturänderungen und Flexibilität aufgrund von Wirt-Gast-Wechselwirkungen zusammen. Eine angepasste Synthese von MOF-Einkristallen ausgewählter Größe und Form von der Nanometerebene bis in den makroskopischen Bereich ist daher eine große Herausforderung. Gleiches gilt für die chemische Funktionalisierung von MOFs und/oder die strukturelle Konjugation/Hybridisierung nach der Synthese, einschließlich der Manipulation und Positionierung solcher Kristalle als Keime oder unmittelbar als Funktionseinheiten auf einem Substrat. Die Situation ähnelt dabei der bei dünnen Zeolith-Filmen^[9] oder Zeolith-Nanokristallen.^[10]

Bezüglich einer allgemeinen Betrachtung der Chemie poröser Koordinationspolymere (einschließlich nichtkristalliner Materialien und cyanidverbrückter Berliner-Blau-Derivate) in nanoskopischer Form oder als dünne Filme verweisen wir auf eine Auswahl kürzlich erschienener Artikel, unter anderem auf eine Veröffentlichung von Kitagawa und Mitarbeitern über Nanokristalle von Koordinationspolymeren,^[11] eine Betrachtung zu ausgedehnten Koordinationspolymeren von Mirkin und Mitarbeitern^[12] sowie auf eine Veröffentli-

chung von Mallah und Mitarbeitern über funktionelle (magnetische) Koordinationsnanopartikel.^[13] In einer früheren Übersicht haben wir Fortschritte bei dünnen Filmen aus Metall-organischen Gerüsten beschrieben. Schwerpunkte waren dabei die wichtigsten Typen von MOFs mit oligotopen organischen Carboxylatlinkern (z.B. IRMOFs, MILs, usw.).^[14] Der vorliegende Aufsatz befasst sich nun mit dem interdisziplinären Gebiet der Oberflächenchemie von MOFs, das Themen aus den hoch aktuellen Bereichen dünne Filme und Nanokristalle aufgreift (Abbildung 1). Auch soll die noch

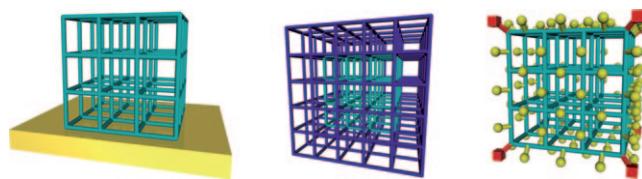


Abbildung 1. Die behandelten Bereiche der MOF-Oberflächenchemie im Überblick. Links: schichtweises Wachstum von MOFs; Mitte: Heterostrukturen; rechts: Koordinationsmodulation.

weitgehend offene Frage nach den Bildungs- und Wachstumsmechanismen von MOFs untersucht werden. Orientiertes Wachstum von MOFs mit bekannten (und interessanten) Eigenschaften in Form definierter, homogener und glatter (sehr) dünner Filme oder Mehrschichtstrukturen umfasst selbstverständlich die Wechselwirkungen der MOF-Bausteine.



Denise Zacher erlangte ihren B.Sc. an der Universität Duisburg-Essen und erhielt 2006 ihren M.Sc. in Chemie an der Ruhr-Universität Bochum (RUB). Gegenwärtig promoviert sie in der Arbeitsgruppe von Roland A. Fischer und beschäftigt sich innerhalb des Schwerpunktprojekts 1362 „Metal-Organic Frameworks“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) mit dem Wachstum von porösen Koordinationspolymeren (MOFs), mit besonderem Fokus auf dünnen Filmen sowie Nanokristallen. Ihre Arbeit steht in enger Verbindung mit dem „SURMOF“-Forschungsprojekt der europäischen Union.



Christof Wöll ist Leiter des Instituts für Funktionelle Grenzflächen (IFG) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Wöll studierte Physik an der Universität Göttingen und promovierte dort 1987 bei J. P. Toennies. Nach einer Postdoktorandenzeit (1988 bis 1989) an den IBM Forschungslabore in San Jose, CA/USA, wechselte er zur Habilitation an das Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg. 1997 folgte er einem Ruf an die RUB (dort bis 2009), wo er 2000 den SFB558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der Heterogenen Katalyse“ gründete. Sein Forschungsinteresse gilt der Charakterisierung molekularer Adsorbate auf Metall-, Oxid- und organischen Oberflächen sowie systemischen Aspekten der Grenzflächenchemie.



Rochus Schmid studierte Chemie an der Technischen Universität München (TUM) und promovierte 1997 bei Wolfgang A. Herrmann. Nach einem Postdoktorat bei Tom Ziegler an der University of Calgary (Kanada) kehrte er 1999 an die TUM zurück. 2003 wechselte er in die Gruppe von Roland A. Fischer an die RUB, wo er 2009 habilitierte. Zum jetzigen Zeitpunkt führt er die Forschungsgruppe „Computational Materials Chemistry“ am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der RUB und beschäftigt sich vor allem mit Multiskalensimulationen unter Verwendung ab-initio-parametrisierter Kraftfeldmethoden für poröse Koordinationspolymere und andere Hybridmaterialien.



Roland A. Fischer studierte Chemie an der Technischen Universität München (TUM), wo er 1989 unter der Anleitung von Wolfgang A. Herrmann promovierte. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Herb D. Kaesz an der University of California, Los Angeles (UCLA), kehrte er 1990 an die TUM zurück, wo er 1995 habilitierte. 1996 trat er eine C3-Professur an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg an. 1998 übernahm er den Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der RUB (C4-Professur). Seine Forschungsinteressen fokussieren sich auf Gruppe-13/Übergangsmetall-Bindungen und Cluster, Vorstufen für anorganische Materialien, chemische Dampfabscheidung (CVD), dünne Filme, Nanopartikel und Kolloide, sowie Wirt-Gast-Chemie von MOFs.

ne mit der Oberfläche des jeweiligen Substrats sowie das Wachstum der MOF-Struktur an abgeschiedenen Keimen oder auf Keimschichten. Im Wesentlichen hängt das angepasste Wachstum von MOF-Nanokristallen in homogenen (kolloiden) Lösungen direkt mit dem epitaxialen Flüssigphasenwachstum von MOFs, das heißt mit der MOF-Oberflächenchemie an der Flüssig-fest-Grenzfläche, zusammen. Die Wechselwirkung der MOF-Bausteine an der Oberfläche des wachsenden Nanokristalls in der Lösung und die Wirkung bestimmter Zusätze (z.B. oberflächenaktiver Stoffe, „Koordinationsmodulatoren“ usw.) sind eher allgemeine Aspekte der Oberflächenchemie von MOFs. Die MOF-Oberflächenchemie an der Fest-flüssig-Grenzfläche schließt auch das MOF-auf-MOF-Wachstum, d.h. das homo- oder heteroepitaxiale Wachstum von MOFs auf MOF-Einkristallen (und dünnen MOF-Filmen) ein. Nicht untersucht werden sollen Aspekte der MOF-Oberflächenchemie an Gas-Feststoff-Grenzflächen. Dagegen sollen Beispiele für MOFs im engeren Sinne (wie in Tabelle 1 gezeigt) behandelt werden, die für die weitere Entwicklung dieses Gebiets, und jenseits der bereits in zahlreichen Artikeln beschriebenen Hauptanwendungen, hilfreich und nützlich sein könnten.

2. Schichtweises Flüssigphasenwachstum von MOFs auf selbstorganisierten Monoschichten

Selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs)^[15] aus organischen Molekülen werden im großen Maßstab als Nukleationssteuernde Matrizen und Haftflächen für zahlreiche Anwendungen in der (chemischen) „Bottom-up“-Nanotechnologie eingesetzt. Zahlreiche anorganische Verbindungen, darunter Calciumcarbonat, Bleisulfid, Zink-, Titan- und Eisenoxide sowie Zeolithe, wurden unter Verwendung geeigneter SAMs als (organisches) Substrat in Form dünner Filme hergestellt.^[16] Unsere Gruppen stellten ein Beispiel für das Konzept der selektiven MOF-Verankerung auf SAM-funktionalisierten Oberflächen vor, in dem $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (IRMOF-1 = MOF-5; bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat) direkt aus entsprechend vorbehandelten Solvothermalösungen abgeschieden wurde. Weitere Arbeiten folgten von Bein und Mitarbeitern für $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (HKUST-1; btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat).^[17,18] Sie zeigten außerdem die Wirkung von SAMs auf die phasenselektive Nukleation und das Wachstum von MOFs für hexagonales MIL-88B(Fe) gegenüber monoklinem MIL-53(Fe).^[19] Neben einer Anpassung des etablierten Protokolls für die Abscheidung von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ auf Oberflächen, einschließlich SAMs, bei denen die Kupferkomponente und der H₃btc-Linker gemischt und unter Solvothermalbedingungen umgesetzt wurden, demonstrierten Wöll und Mitarbeiter 2007 einen grundsätzlich anderen Aufbaumodus für $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ durch schichtweises Wachstum (Layer-by-Layer, LbL).^[20a-c] Dieses Abscheidungsschema beruht auf dem sequenziellen Eintauchen eines funktionalisierten Substrats in Lösungen mit der jeweiligen Metallquelle und dem Linker (Abbildung 2). Zwischen den einzelnen Schritten werden die nichtreagierten Komponenten durch Spülen des Substrats entfernt, was eine schichtweise Abscheidung zur Folge hat.

Tabelle 1: Ausgewählte poröse Koordinationspolymere (PCPs) und Metall-organische Gerüststrukturen (MOFs), die im Hinblick auf die Oberflächenchemie und Mehrschicht- und Kristallwachstumsmechanismen untersucht wurden.^[a]

MOF	Oberflächenchemie (Charakterisierung)	Lit.
$[\text{Ni}(\text{bipy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$	Schichtweises Wachstum auf SAMs (IR, Ellipsometrie)	[23]
$[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$	Schichtweises Wachstum auf SAMs (AFM, Raman)	[24]
$[\text{Fe}(\text{azpy})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$ (M=Ni, Pd, Pt)	Schichtweises Wachstum auf SAMs (Raman)	[25]
$[\text{OsL}_3(\text{PdCl}_2)(\text{PF}_6)_2]$ ^[b]	Schichtweises Wachstum auf SAMs (XRR, Ellipsometrie)	[26]
$[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (HKUST-1)	Solvothermal synthese auf SAMs (XRD) Schichtweises Wachstum auf SAMs (SPR, XRD) Oberflächenstruktur (AFM) Kristallwachstum auf SAMs (AFM) Kristallwachstum in Kolloiden (TLS, XRD) Solvothermalwachstum (EDXRD)	[18] [20] [48, 49] [50] [70] [43]
$[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{bipy})_{0.5}]$ (MOF-508)	Schichtweises Wachstum auf SAMs (SPR, XRD)	[31]
$[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0.5}]$ (M=Cu, Zn; L=bdc, F ₄ bdc, ndc; P=dabco, dpndi, bipy)	Schichtweises Wachstum auf SAMs (QCM, XRD) Solvothermal, anisotrop, Kern-Schale- und BAB-Heterokristalle (IR, XRD) Anisotrop, koordinationsmoduliertes Wachstum (XRD, TEM, BET)	[38] [56, 57] [77]
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{X})_3(\text{muc})_3]$ (X=Cl, F, OH, CH ₃ OH; MIL-89)	Kristallwachstum, Oberfläche, koordinationsmoduliertes Wachstum, dünne Filme (EXAFS, XRD, TLS, TEM)	[44, 77]
$[\text{Mg}_2(\text{Hcam})_3](\text{NO}_3)$	Kristallwachstum (ESI-MS)	[46]
$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L})_3]$ (L=bdc, abdc; IRMOF-1, IRMOF-3)	Isotrop, AB-, BAB- und ABA-Kern-Schale-Heterokristalle (XRD, BET) Kristallwachstum in Kolloiden und ligandinduzierter Wachstumsstopp (TLS, AFM, XRD)	[57, 58] [72]
$[\text{Zn}(\text{mim})_2]$ (ZIF-8)	Kristallwachstum in Kolloiden und ligandinduzierter Wachstumsstopp (TLS, XRD, TEM, BET)	[68]

[a] Abkürzungen: abdc = 2-Amino-1,4-benzoldicarboxylat; azpy = Azopyridin; bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat; bipy = 4,4'-Bipyridin; dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; dpndi = N,N'-Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-Naphthalinetetracarboxydiimid; F₄bdc = 2,3,5,6-Tetrafluorobenzol-1,4-dicarboxylat; H₂cam = (+)-Camphersäure; mim = 2-Methylimidazolat; muc = trans, trans-Muconat; ndc = 1,4-Naphthalindicarboxylat; pz = Pyrazin. [b] L = 4'-Methyl-4-{2-pyridin-4-yl-vinyl}[2,2'bipyridyl].

2.1. Wachstumsmodi von Koordinationspolymer-Mehrschichtstrukturen

Das schrittweise Wachstum für den „Bottom-up“-Aufbau supramolekularer (Nano-)Architekturen an Oberflächen

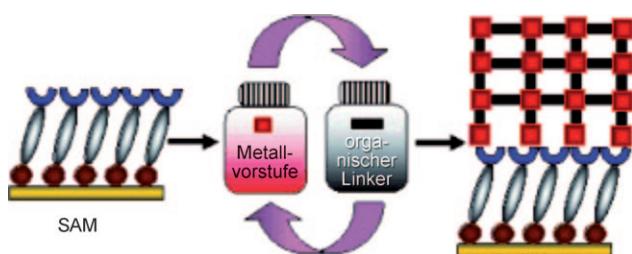


Abbildung 2. Schichtweises (LbL-)Wachstum von MOFs auf SAMs durch mehrere Wachstumszyklen (schematisch). In jedem Zyklus wird zunächst in eine Lösung der Metallvorstufe, dann in eine Lösung des organischen Liganden eingetaucht. Zwischen den einzelnen Eintauchschritten erfolgt jeweils ein Spülprozess. Nach Lit. [20c].

geht zurück auf die Herstellung von Mehrschichtstrukturen durch Irvin Langmuir und Katherine Blodgett. Decher und Mitarbeiter entwickelten dieses Konzept weiter für die Abscheidung von Nanokomposit-Mehrschichtstrukturen aus Polyelektrylyten, die durch ionische Wechselwirkungen zusammengehalten und mit funktionellen Einheiten wie Komplexen, Clustern, Nanopartikeln usw. kombiniert werden.^[21] Gemäß diesem Konzept wurden auch Koordinationspolymere und/oder Mehrschichtstrukturen auf SAM-modifizierten Oberflächen durch LbL-Wachstum abgeschieden. 1988 erhielten Mallouk und Mitarbeiter nach dem LbL-Verfahren selbstorganisierte Metall-organische Schichten, wobei die organischen Module durch Zirconium-Phosphonat-Zwischenschichten verbunden waren.^[22b] Frühe Veröffentlichungen zur Bildung strukturell definierter Koordinationspolymere auf Oberflächen verweisen auf Arbeiten von Mallouk und Mitarbeitern aus den Jahren 1993 und 1994 zum Wachstum von Hofmann-Clathrat-Schichten ($[\text{Ni}(\text{bipy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$) (bipy = 4,4'-Bipyridin) durch sequenzielle Ligandenaustauschreaktionen.^[23] Bousseksou und Mitarbeiter setzten dieses LbL-Verfahren für die Herstellung dünner Filme aus dem mikroporösen Spin-Crossover-Koordinationspolymer $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ (Pyrazin = pz; 1,4-Diazabenzol) und dessen Derivaten ein.^[24]

Das LbL-Wachstum von MOFs soll anhand des bereits früh verwendeten $[\text{Ni}(\text{bipy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ betrachtet werden (Abbildung 3). Planare Polymerschichten entstehen dadurch, dass Ni^{2+} -Ionen quadratisch-planare Tetracyanometallat-Ionen verbinden. Als Brücken zwischen diesen Schichten wirken bipy-Moleküle, die sich an die apikalen Positionen der oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ionen anlagern und dadurch eine 3D-Struktur aufbauen. Die LbL-Abscheidung erfolgte bei sehr tiefen Temperaturen (-60 bis -75°C); jeder Abscheidungsschritt dauerte 6–8 Stunden.^[23c] Interessanterweise wurden die ursprünglich gewählten SAMs mit Pyridyl-Endgruppen durch Coadsorption von Ethanethiol getrennt/verdünnt (Abbildung 3), um die Oberflächendichte der Pyridylgruppen grob der Dichte der Ni^{2+} -Zentren in den Schichten anzupassen. Das abgeschiedene Material wurde durch Vergleich der IR-Daten des dünnen Films mit denjenigen für eine Festkörperprobe bestätigt. Mithilfe von Ellipsometrie wurde der angestrebte streng lineare, selbstterminierte Wachstumsmodus nachgewiesen.

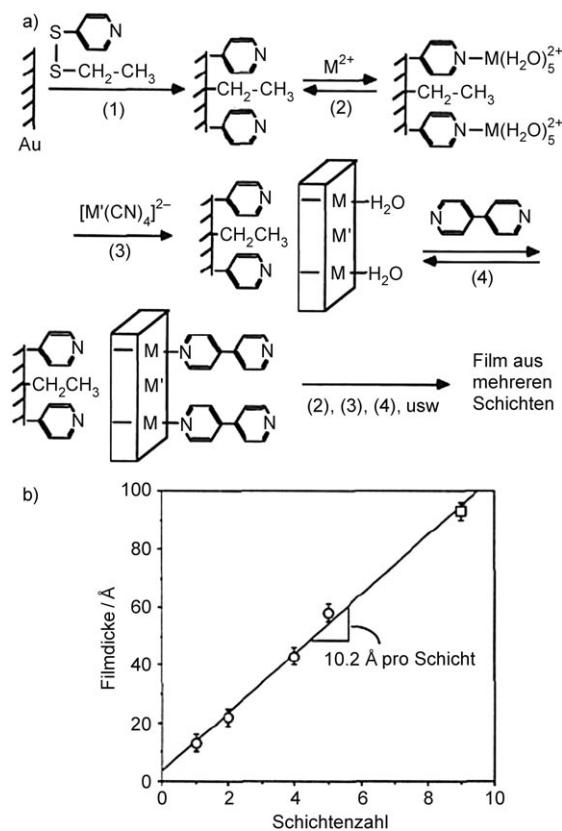


Abbildung 3. a) Abscheidung von Hofmann-Clathrat-Mehrschichtstrukturen ($M = \text{Ni}$, $M' = \text{Pt}$). b) Ellipsometrische Messungen der Filmdicke in Abhängigkeit von der Zahl an $[\text{Ni}(\text{bipy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ -Schichten. Kreise und Quadrate stehen für zwei unterschiedliche Probenchargen. Die Referenzprobe besteht aus Gold. Die Stärke bei „null“ Schichten entspricht dem adsorbierten Disulfid. Eine Schicht umfasst die Adsorptionsfolge 2-3-4 in (a). Nach Lit. [23c]. Copyright 1994 American Chemical Society.

Die gemessene Schichtdicke des bei jedem Verfahrensschritt abgeschiedenen Materials stimmte gut mit dem entsprechenden Abstand in der bekannten Festkörperstruktur überein. Allerdings fehlen Röntgenbeugungsdaten für die Mehrschichtstruktur, d.h. die Kristallinität und die Struktur des abgeschiedenen Materials wurden nicht vollständig bestimmt. Die LbL-Abscheidung von $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ verlief ähnlich.^[24] Kristallines Material wurde aber nicht direkt nachgewiesen. Bei diesen Filmen handelt es sich um die ersten einheitlichen Mehrschichtstrukturen mit einer Spin-Crossover-Hysterese bei Raumtemperatur (Abbildung 4). Das sequenzielle Eintauchen der vorbehandelten Mercaptopyridin-SAM-Oberfläche in Lösungen von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{TBA})_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}$, Pd oder Pt ; TBA = Tetrabutylammonium) und Pyrazin (pz) in Ethanol erfolgte ebenfalls bei -60°C .^[24a] Diese tiefe Temperatur war wichtig, um die Desorption der koordinierten Spezies zu verlangsamen. Das abgeschiedene Material wurde durch Raman-Mikroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität charakterisiert (Abbildung 4).

Eine folgende Untersuchung des LbL-Wachstums von $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ auf nano- und mikrostrukturierten SAMs

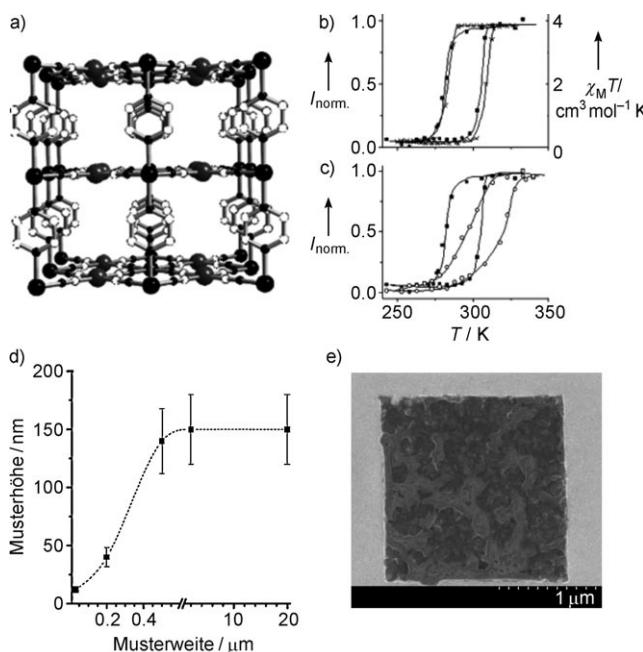


Abbildung 4. a) Ausschnitt der Festkörperstruktur von $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$. b) Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ (\times ; χ_M ist die molare magnetische Suszeptibilität) und Raman-Intensitätsverhältnis (\blacksquare ; $I_{\text{norm.}} = I(1025 \text{ cm}^{-1}) / I(1230 \text{ cm}^{-1})$) für $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ -Pulver nach Kühlen und Erwärmen. c) Temperaturabhängigkeit des Raman-Intensitätsverhältnisses (\blacksquare ; $I_{\text{norm.}} = I(1025 \text{ cm}^{-1}) / I(1230 \text{ cm}^{-1})$) von $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ -Pulver (■) und -Filmen (○) nach Kühlen und Erwärmen. d) Höhe der $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ -Strukturen in Abhängigkeit von der Strukturweite nach 15 Abscheidungszyklen. (Die gestrichelte Linie dient zur Orientierung.) e) Niederenergie-Rasterelektronenmikroskopbild einer ca. 150 nm dicken und 2 μm breiten Struktur aus $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$. Nach Lit. [24a] und [24b].

zeigte einen überraschenden mechanistischen Effekt (Abbildung 4d).^[24b] Für kleinere Strukturen nahm bei konstanter Zahl an Abscheidungszyklen auch die Höhe des dünnen MOF-Films ab. Bei 15 Abscheidungszyklen betrug die mittlere Höhe des auf 2 μm , 200 nm und 50 nm großen Quadranten (hergestellt durch Weichlithographie und Mikrokontaktdruck^[15]) abgeschiedenen MOF-Materials ca. 150, 40 bzw. 12 nm. Bei lateralen Abmessungen über 0.5 μm blieben die Strukturhöhen nahezu konstant. Diese Beobachtung widerspricht dem frühen Beispiel $[\text{Ni}(\text{bipy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ (auf nicht-strukturierten SAMs), für das ein streng lineares Wachstum einer Schicht pro Abscheidungszyklus festgestellt wurde (Abbildung 3b). Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert ein dreidimensionales Inselwachstum mit mehreren Nukleationsstellen und begrenztem Stofftransport bei kleinen Reaktionsvolumina (z.B. strukturierte Substrate mit kleinen Öffnungen im Photolack). Für kleine Nanostrukturen ist, wie die Autoren für $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ berichteten, eine langsame Abscheidung zu erwarten. Im Unterschied zur idealisierten LbL-Abscheidung polyionischer organischer Verbindungen^[21] umfasst der Aufbau (schwach gebundener) Koordinationspolymere wahrscheinlich nicht nur Adsorptions schritte, sondern auch Desorptions- und Readsorptionsprozesse. Dabei werden (Nano)Kristallite gebildet, die als

Nukleationszentren für das bevorzugte Wachstum während der folgenden Abscheidungsschritte dienen. Analoge Untersuchungen zum LbL-Aufbau von $[\text{Fe}(\text{azpy})\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) wurden von der gleichen Arbeitsgruppe mit 4,4'-Azopyridin (azpy) anstelle von Pyrazin (pz) durchgeführt.^[25] Dabei wurde ein eher linearer Wachstumsmodus beobachtet. Die Zahl an Elementarzellen (Schichten) pro Zyklus war bei der Abscheidung von $[\text{Fe}(\text{azpy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ jedoch erneut etwa doppelt so hoch wie erwartet. Ausgehend von einem Abstand der Fe-Zentren von etwa 1.35 nm (berechnet aus der Größe von azpy) beträgt die nach 4 und 10 Zyklen erwartete Schichtdicke ca. 5.4 bzw. 13.5 nm, es wurden jedoch Höhen von 10 bzw. ca. 22 nm gemessen.

An dieser Stelle verweisen wir auf eine Arbeit von van der Boom und Mitarbeitern, um aktuelle Fortschritte bei der „Bottom-up“-Synthese von (nichtkristallinen) Metall-organischen Mehrschichtstrukturen durch LbL-Verfahren zu veranschaulichen.^[26] Ein gutes Beispiel ist das LbL-Wachstum von Strukturen, in denen *trans*-konfigurierte PdCl_2 -Einheiten über den starren, stabförmigen Chromophor 1,4-Bi-[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzol verbunden sind.^[26b] Solche Mehrschichtstrukturen und verwandte Systeme sind jedoch keine mit MOFs vergleichbare Koordinationsnetzwerke: Ihnen fehlt es an Kristallinität und definierter Porosität. Allerdings sind die grundlegenden Prinzipien für das Wachstum eines Koordinationspolymers an der Flüssig-fest-Grenzfläche und die Nutzung von Oberflächen mit organischen SAMs zur Steuerung des Wachstums ähnlich. Typische Fälle zeigen das erwartete lineare Wachstum, das auch für die Filme von Mallouk und Mitarbeitern in Abbildung 3 beschrieben wurde. Interessanterweise berichteten van der Boom und Mitarbeiter vor kurzem über einen nichtlinearen, selbstpropagierenden und damit exponentiellen Modus des LbL-Wachstums von Mehrschichtsystemen am Beispiel eines porösen dreidimensionalen Modellgerüsts.^[26d]

Eine poröse Hybridstruktur aus robusten und strukturell definierten Polypyridyl-Osmium-Komplexen wurde auf Chlorbenzyl-funktionalisierten Glas- und Siliciumsubstraten (unter Verwendung von Silan-SAMs) abgeschieden (Abbildung 5). Die Struktur besteht aus $[\text{L}_3\text{Os}][\text{PF}_6]_2$ ($\text{L} = 4'$ -Methyl-4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-[2,2']bipyridyl), das durch *trans*- PdCl_2 -Einheiten, die aus $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ stammen, verbrückt ist.

Die Porosität der wachsenden Struktur führt dazu, dass die PdCl_2 -Komponente eingelagert und somit gespeichert wird, was das Wachstum beschleunigen kann. Röntgen-Photolektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen des Pd/Os-Verhältnisses in Abhängigkeit von den Abscheidungsschritten bestätigten einen diffusionsgesteuerten Mechanismus. Dies deutet darauf hin, dass die Palladiumspezies aus der Mehrschichtstruktur weder in die Lösung der Osmiumkomponente noch in die zum Spülen eingesetzten organischen Lösungsmittel diffundieren. Die Autoren spekulieren über eine Barriere, die den Verlust dieser wichtigen Wachstumskomponente verhindert. Das Fehlen eines geeigneten Liganden (z.B. Benzonitril) könnte zu diesem Phänomen beitragen. Der im Gerüst gespeicherte Palladiumüberschuss wird vom System zur Erzeugung einer weiteren terminalen Hybridschicht mit gleicher Struktur genutzt. Ein einfaches

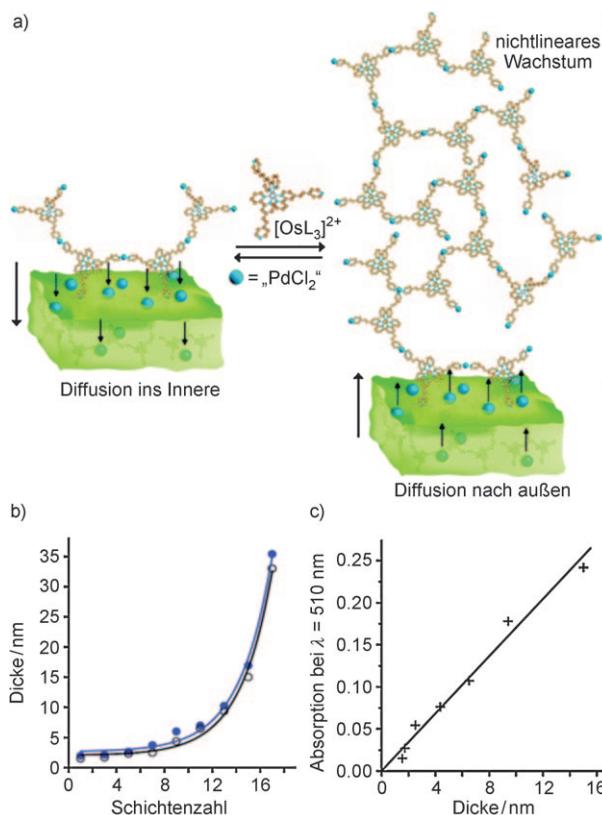


Abbildung 5. a) Durch alternierendes Eintauchen von Substraten mit Chlorbenzyl-funktionalisierten SAMs in THF-Lösungen von $[\text{PdCl}_2\text{-}(\text{PhCN})_2]$ und $[\text{OsL}_3\text{-}(\text{PF}_6)_2]$ gebildete Koordinationspolymer-Mehrschichtstrukturen. Die unteren Schichten des stetig wachsenden MOFs sind als grüner Oberflächenausschnitt dargestellt. Beim Eintauchen in die „ $[\text{PdCl}_2]$ -Lösung wird dieses durch Eindiffundieren gespeichert. b) Exponentielle Abhängigkeit der Filmdicke von der Schichtenzahl; Ellipsometrie (●) und Röntgenreflektivität (XRR; ○) mit $R^2 > 0.986$ für die exponentiellen Anpassungen. c) Lineare Abhängigkeit zwischen optischer Absorption bei $\lambda = 510 \text{ nm}$ und mithilfe von XRR-Messungen abgeleiteter Dicke ($R^2 = 0.981$). Nach Lit. [26d]. Copyright 2008 American Chemical Society.

numerisches Modell wurde mit Parametern für den Wirkungsgrad der Palladiumkoordination und -speicherung an die Daten angepasst. Eine ähnliche Diffusion in die abgeschiedene Schicht hinein und aus dieser wieder heraus, und ein dadurch verursachtes exponentielles Wachstum, wurden auch für Polyelektrolyt-Mehrschichtsysteme beobachtet.^[21b,27] Diese Beispiele für durch LbL-Wachstum erzeugte Koordinationspolymere oder supramolekulare Strukturen an Oberflächen mit selbstterminiertem und streng linearem Wachstum, oder aber einer Abweichung hin zum exponentiellen Wachstum hin, stellen wichtige Grenzfälle für das LbL-Wachstum von MOFs dar. Speichereffekte der Wachstumskomponenten (Metallquelle und Linker) sind zu erwarten, da die wachsenden kristallinen Filme intrinsisch porös sind. Das bevorzugte lineare LbL-Wachstum der Hofmann-Clathrat-Filme (Abbildung 3, 4) könnte auf die mikroporöse Struktur des Kristalls zurückzuführen sein, der somit keinerlei Wachstumskomponenten speichern kann. Allerdings sind diese Beispiele nicht typisch für die LbL-Abscheidung von MOFs an Oberflächen.

2.2. Außerordentlich glatte Mehrschichtstrukturen aus dem Zweikomponenten-MOF $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$

2007 berichteten Wöll und Mitarbeiter erstmals über das LbL-Wachstum eines repräsentativen MOFs, nämlich $[\text{Cu}_3\text{-}(\text{btc})_2]$ (HKUST-1).^[20] Die Festkörpereigenschaften dieser populären MOF-Verbindung wurden bereits detailliert untersucht.^[28] Die LbL-Abscheidung erfolgt ähnlich den bereits diskutierten Beispielen unter Verwendung von verdünnten Ethanollösungen der beiden Komponenten Kupfer(II)-acetat (Cu(OAc)_2) und H_3btc in einem alternierenden Verfahren (Abbildung 2). Zwischen jedem Schritt wird mit reinem Ethanol gespült. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Zink(II)-acetat oder Kupfer(II)-nitrat nicht zur Abscheidung von kristallinem MOF-Material führt.^[20c,d]

Anders als bei dem Hofmann-Clathrat und den mikroporösen Spin-Crossover-Verbindungen fand das LbL-Wachstum bei Raumtemperatur statt. Der Prozess ähnelt der Abscheidung von Mehrschichtstrukturen durch van der Boom und Mitarbeiter.^[26] Goldoberflächen mit zwei verschiedenen SAMs (mit OH- oder COOH-Endgruppen) wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Orientierung der abgeschiedenen Mehrschichtstrukturen untersucht. Eine Abscheidung auf SAMs mit CH_3 -Endgruppen konnte nicht nachgewiesen werden; dieses selektive Verhalten ermöglicht somit die Abscheidung von MOF-Mustern.^[20b] $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ ist gut geeignet, um den Einfluss verschiedener Wechselwirkungen zwischen der SBU und der SAM-Matrix auf das Wachstumsverhalten zu untersuchen. Die Struktur besteht aus einem schaufelradförmigen $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ -Sekundärbaustein mit freien Koordinationsstellen oder substitutionslabilen Liganden an den axialen Positionen der Cu^{2+} -Zentren (als SBU). Für die Abscheidung von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ aus Kupfer(II)-acetat auf einer Goldoberfläche mit COOH- oder OH-Endgruppen wurde mit Oberflächenplasmonresonanz-Spektroskopie (SPR) ein selbstterminiertes lineares Wachstum nachgewiesen. Zusätzlich wurden Ex-situ-AFM-Messungen der [100]-Schichtdicke durchgeführt (Abbildung 6).

Außerordentlich glatte Mehrschichtsysteme bestehend aus $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ mit [100]-Orientierung wurden durch Mikrokontaktdruck (μCP) auf strukturierten SAMs mit COOH-/CF₃-Endgruppen hergestellt. Die gemittelte Oberflächenrauigkeit (rms) beträgt 5–6 nm über Flächen bis 100 μm^2 . Dies entspricht Stufenhöhen von nur zwei Elementarzellen. SFM-Messungen an durch LbL erzeugten Mehrschichtstrukturen zeigen einen monotonen Anstieg der Schichtdicke mit der Zahl an Abscheidungszyklen (Abbildung 6).^[20b] Nach 20 Zyklen stellt sich ein lineares Wachstum ein. Dies deutet darauf hin, dass eine kritische Dicke für ein homoepitaxiales, selbstterminiertes schichtweises Wachstum notwendig ist. Mit jedem Eintauchzyklus nahm die Schichtdicke in [100]-Richtung um genau eine halbe Elementarzelle zu. In-situ-AFM-Untersuchungen der oberflächengebundenen $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Mikrokristalle in [111]-Richtung gaben einen Hinweis darauf, dass es auch beim Kristallwachstum aus einer Solvothermal-lösung zu einem LbL-Wachstum kommt (siehe Abschnitt 3.2).

An dieser Stelle soll nun die Abkürzung SURMOF (surface-grown metal-organic framework) für kristalline, orien-

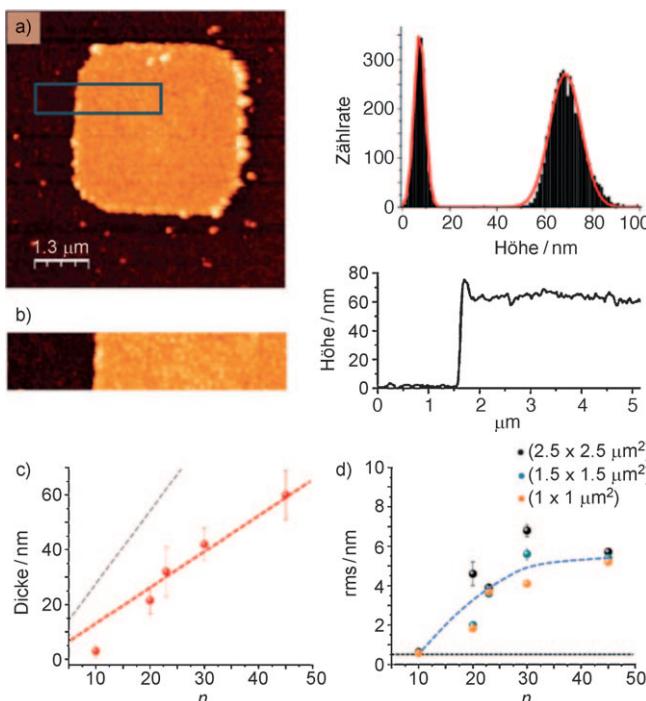


Abbildung 6. Oben: Zwei Verfahren zur Messung der Dicke (gemittelte Profile und Histogramme). Links: a) Topographie ($6.5 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm}$) und b) ausgewählte Fläche für eine genaue Schätzung der Dicke. Rechts: Entsprechendes Höhenhistogramm (oben) und gemitteltes Profil (unten), berechnet für die gesamte Fläche in (b). Die roten Linien im Histogramm stellen die Gaußschen Anpassungen dar. Unten: c) Filmdicke in Abhängigkeit von der Zahl an Eintauchzyklen. Die rote gestrichelte Linie zeigt das angestrebte Halbschichtwachstum, die graue Linie das Zell- oder Ganzschichtwachstum (siehe Text). d) Gemittelte Oberflächenrauigkeit (rms) als Funktion der Zahl an Eintauchzyklen, berechnet für verschiedene große Ausschnitte. Die horizontale schwarze Linie zeigt den gemittelten Wert für das Startsubstrat. Die blaue gestrichelte Linie dient zur Orientierung. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichungen. Nach Lit. [20b]. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

tierte und glatte Mehrschichtstrukturen und/oder dünne Filme von MOFs eingeführt werden, die durch LbL-Wachstum auf Oberflächen gebildet wurden. XRD-Messungen nach 40 Abscheidungszyklen von [Cu₃(btc)₂] an SAMs mit COOH- oder OH-Endgruppen auf Goldoberflächen bestätigten die Bildung kristalliner, hoch geordneter dünner Filme in [100]- bzw. in [111]-Richtung. Dieses Verhalten stimmt mit Beobachtungen bei einer direkten Abscheidung von [Cu₃(btc)₂]-Kristalliten aus gealterten Solvothermallösungen überein.^[18] Die Steuerungswirkung der SAMs auf die Orientierung wurde auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen der SAM-Matrix und den einzelnen Gitterebenen von [Cu₃(btc)₂] zurückgeführt. Die [100]-Gitterebene enthält dimere Cu²⁺-Einheiten, die mit COOH-Gruppen der Oberfläche wechselwirken können, während die [111]-Ebene die substitutionslabilen apikalen Positionen der Cu²⁺-Zentren präsentiert, die wahrscheinlich mit OH-Gruppen der Oberfläche wechselwirken (Abbildung 7). Sorgfältige FTIR-Untersuchungen an COOH-SAM-Schichten belegten das Fehlen von adsorbierten Wachstumskomponenten in den vorsichtig getrockneten Schichten. Mithilfe von Ammoniak-Adsorptionsmes-

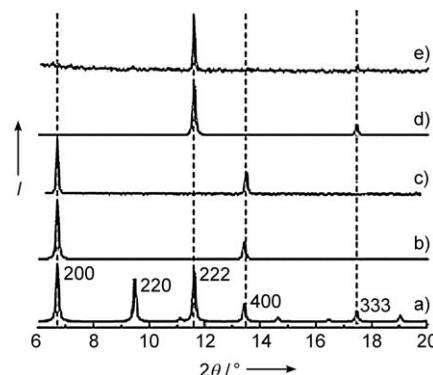


Abbildung 7. „Out-of-plane“-XRD-Messwerte für [Cu₃(btc)₂(H₂O)₃].

a) Pulver, b) Wachstum auf einer COOH-SAM (berechnet), c) Wachstum auf einer COOH-SAM (experimentell), d) Wachstum auf einer OH-SAM (berechnet), e) Wachstum auf einer OH-SAM (experimentell). Nach Lit. [20c].

sungen sowie IR- und Röntgen-Nahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) wurde die Gasadsorption in der Schicht bestimmt. Die Messungen lassen den Schluss zu, dass ähnlich viel NH₃ adsorbiert wird wie in [Cu₃(btc)₂]-Festkörpern. Das LbL-Wachstum hat den Vorteil, dass es mit einem automatischen Abscheidungssystem kompatibel ist und eine In-situ-Messung des Wachstums ermöglicht. Die SPR-Spektroskopie eignet sich gut, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Wachstumsgeschwindigkeit zu bestimmen und damit wichtige Einblicke in den Wachstumsmechanismus zu erhalten.

Die Relevanz der Metallionen-Komponente für das LbL-Wachstum eines [Cu₃(btc)₂]-SURMOFs wurde ausgehend von vorgefertigten [100]- und [111]-orientierten Mehrschichtstrukturen aus [Cu₃(btc)₂] durch Verwendung von Kupfer(II)-nitrat und -acetat als Cu²⁺-Quelle untersucht (Abbildung 8).^[20c]

Unabhängig von der Orientierung des MOF-Films nahm die Wachstumsgeschwindigkeit bei Verwendung von Kupfer(II)-nitrat als Cu²⁺-Quelle deutlich ab. Wurde dann wieder Kupfer(II)-acetat dosiert, stieg die Wachstumsgeschwindigkeit auf den erwarteten Wert von einer halben Einheitszelle

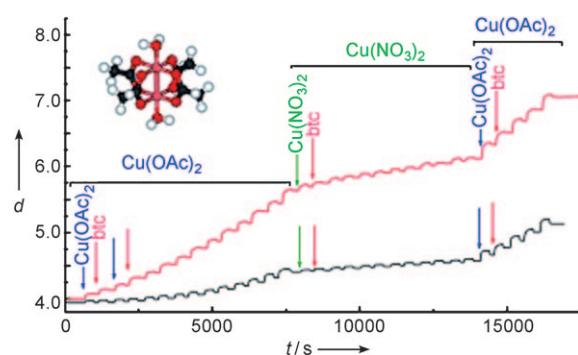


Abbildung 8. SPR-Signal während der schrittweisen Behandlung einer COOH-SAM (rot) und einer OH-SAMs (schwarz) mit Cu(OAc)₂, H₃btc und Cu(NO₃)₂. Nach Lit. [20c].

pro Zyklus an. Diese Beobachtung lässt sich mit dem „kontrollierten SBU-Ansatz“ vergleichen, der in der Solvothermalsynthese von MILs von Bedeutung ist.^[29]

Die schaufelradförmige Struktur von hydratisiertem Kupfer(II)-acetat, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, entspricht der Grundstruktur der btc-verbrückten Cu^{2+} -Dimere im $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Gerüst. Dies könnte zu der Annahme verleiten, dass die Cu^{2+} -Quelle über einen einfachen Austausch der Acetatliganden an die btc-Gruppen auf der Oberfläche bindet. Dagegen enthält die verwendete verdünnte Ethanollösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ keine ähnlichen zweikernigen Spezies. Die Bindungskonstante der einkernigen Cu^{2+} -Spezies an die Oberfläche ist offensichtlich klein, da es zu keinem LbL-Wachstum kommt. Diese Erkenntnisse widersprechen den Beobachtungen von Attfield und Mitarbeitern (siehe Abschnitt 3.2.).

2.3. Unterdrückung der Interpenetration und orientiertes Wachstum von schichtbasierten MOFs und entsprechenden SURMOF-Heterostrukturen

Schichtbasierte MOFs der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0.5}]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ usw.; L = ditopes Carboxylat oder sonstiger dianionischer Linker; P = neutraler Säulenligand, z.B. 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (dabco), Pyrazin (pz), Bipyridin (bipy) usw.)^[30] scheinen sich für das LbL-Wachstum entsprechender SUFMOFs besonders gut zu eignen, wie es bereits für die cyanidverbrückten Systeme in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde. In einer Fallstudie wurde 2009 das LbL-Wachstum von $[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{bipy})_{0.5}]$ untersucht.^[31] Diese Verbindung, auch als MOF-508a/b bekannt, besteht aus schaufelradförmigen $\text{Zn}_2(\text{bdc})_4$ -Einheiten. Die Zinkcarboxylat-Schichten sind über bipy-Säulen („pillars“) miteinander verbunden, die freie Koordinationsstellen an den Zn^{2+} -Zentren besetzen. Daraus resultieren eine großporige Struktur und die Bildung eines interpenetrirten Untergitters.^[32] Die Interpenetration der einzelnen Netze ist ein allgemeines Phänomen in der MOF-Chemie, das vornehmlich bei einfachen kubischen (oder tetragonalen) Netzen mit einfachen SBUs und Linkern zu beobachten ist.^[33] Ein bekanntes Beispiel sind die isostrukturellen MOFs der IRMOF-*n*-Familie. Die Stammverbindung IRMOF-1 besteht aus einer carboxylatverbrückten $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Einheit, die mit 1,4-Benzoldicarboxylat (bdc) verbrückt ist. Der Wechsel von bdc zu 4,4-Biphenyldicarboxylat (bpdc) führt zu dem interpenetrirten $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bpdc})_3]$ (IRMOF-9).^[34] Die Synthese von phasenreinem IRMOF-1 wird ebenfalls durch Interpenetration erschwert.^[35] Sogar das kürzlich beschriebene $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_3]$ (adc = Acetylendicarboxylat; IRMOF-0) existiert lediglich als interpenetrirte Struktur.^[36] Die Erzeugung von speziellen Metall-organischen Gerüststrukturen mit einer möglichst großen Oberfläche wird ebenfalls durch die Interpenetration erschwert. Aus topologischer Sicht ist eine Interpenetration jedoch kaum zu vermeiden, weil die verschiedenen Netze translationssymmetrisch und daher im Festkörper äquivalent sind. Abhilfe schafft hier ein zweistufiger LbL-Wachstumsprozess unter Einsatz zweier Ethanollösungen, eine mit der Metallkomponente (M) in Form von Zink(II)-acetat und die

andere mit einem äquimolaren Gemisch des H_2bdc -Linkers (L) und der 4,4'-bipy-Säule (P).

Für ein selektives Wachstum in [001]-Orientierung wurde eine SAM aus 4,4-Pyridylbenzolmethanthiol (PBMT, py-SAM) auf einem Goldsubstrat gewählt. Unter Verwendung dieses Substrats war es möglich, ein nichtinterpenetrirtes Netzwerk von MOF-508a abzuscheiden. Auf dieser SAM mit Pyridyl-Endgruppen bildete sich eine nichtinterpenetrirte Form von MOF-508a/b, wie ein Vergleich der gemessener XRD-Daten mit dem simulierten Diffraktogramm für einen hypothetischen nichtinterpenetrirten Festkörper nahelegt (Abbildung 9). Nach 55 Zyklen betrug die Kr-BET-Oberfläche der abgeschiedenen Schicht $(627 \pm 15) \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$. Diese volumenspezifische Oberfläche ist kleiner als der Kr-BET-Wert von $(930 \pm 15) \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ für den interpenetrirten MOF-508a-Festkörper (die entsprechende Standard-N₂-BET-Oberfläche beträgt $821 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$). Die volumenspezifische BET-Oberfläche von interpenetrirtem und aktiviertem MOF-508a bzw. MOF-508b beträgt erwartungsgemäß weniger als das Doppelte des Werts für die nichtinterpenetrirte und aktivierte SURMOF-Version. Die beiden interpen-

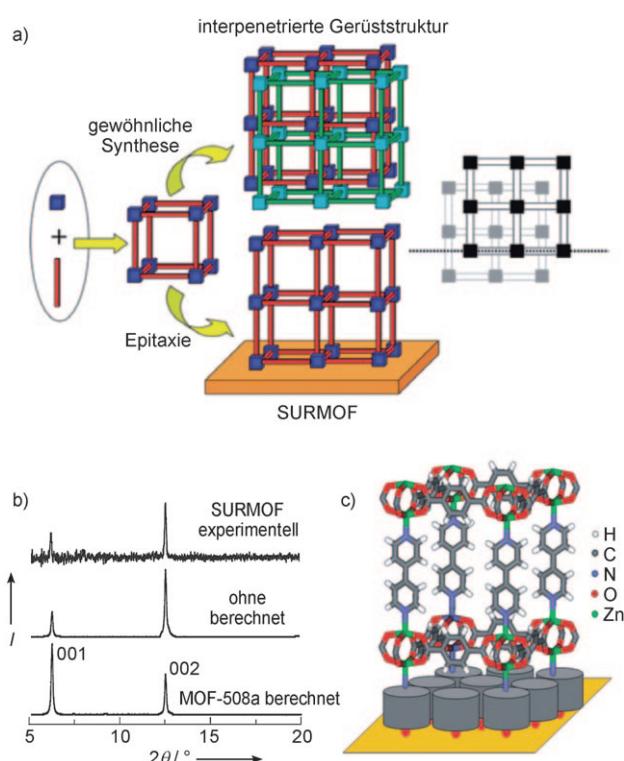


Abbildung 9. a) MOF-Synthese-Konzepte: Bei gewöhnlichen Solvothermalsynthesen entstehen oft zwei äquivalente Netze (rot und grün) gleichzeitig. Beim LbL-Wachstum ist die Äquivalenz dieser beiden Netze durch die Substratoberfläche (gepunktete Linie im Diagramm rechts) aufgehoben, und die Bildung interpenetrirter Gerüste wird unterdrückt. b) „Out-of-plane“-XRD-Analyse: Vergleich der berechneten Beugungsmuster für eine orientierte MOF-508a-Schicht auf einer Oberfläche mit und ohne Interpenetration mit dem Diffraktogramm, das nach 40 Wachstumszyklen auf einer Pyridyl-SAM erhalten wurde. c) Modell der vorgesetzten Struktur des entsprechenden SURMOF: ein lösungsmittelfreier, nichtinterpenetrirter Pseudomorph von MOF-508a $[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{bipy})_{0.5}]$, der in [001]-Richtung gewachsen ist.^[31]

trierten Netze in MOF-508a und MOF-508b liegen so nah beieinander, dass die für die Kr-Adsorption zur Verfügung stehende innere Oberfläche unter dem Doppelten des Werts für ein einzelnes Netz liegt. Umgerechnet auf die Oberfläche pro Gewicht liegt der für das weniger dichte SURMOF erhaltene Wert von $1010 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich über dem für die interpenetrirten Festkörper MOF-508a und MOF-508b ($660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[37,30f]

Das orientierte LbL-Wachstum von schichtbasierten MOFs stellt eine große Herausforderung dar. In entsprechenden Untersuchungen wurde beispielsweise $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ ($\text{ndc} = 1,4\text{-Naphthalindicarboxylat}$) eingesetzt.^[38] In diesem Material sind Schichten aus schaufelradförmigen $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_4]$ -Einheiten mit dabco-Säulen über die axialen Positionen der Cu^{2+} -Zentren verbunden. Die Struktur ähnelt also der von MOF-508. Die beiden Hauptwachstumsrichtungen [100] und [001] verlaufen senkrecht zu den Gitterebenen höchster Dichte (Abbildung 10). Es wäre zu erwarten, dass eine SAM mit Pyridyl-Endgruppen (py-SAM) mit hoher Affinität zur axialen Koordinationsstelle das Wachstum des SURMOFs in [001]-Richtung fördert (vgl. Hofmann-Clathrat) und dass umgekehrt eine SAM mit Carboxylat-End-

gruppen (COOH-SAM) ein um 90° gedrehtes Wachstum in [100]-Orientierung unterstützt (vgl. $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$). Diese einfache Überlegung reicht allerdings nicht für eine umfassende Steuerung der Orientierung von Mehrkomponenten-MOFs aus. Auch der LbL-Wachstumsprozess musste modifiziert werden. Alle drei Wachstumskomponenten M, L und P mussten getrennt voneinander und in Abhängigkeit von der SAM schrittweise in der richtigen Reihenfolge zudosiert werden, um ein reproduzierbares orientiertes LbL-Wachstum in [100]- (COOH-SAM) oder [001]-Richtung (py-SAM) zu erzielen. Die Sequenz $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{ndc} \rightarrow \text{dabco}$ führt beispielsweise zu einem LbL-Wachstum des SURMOF $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ mit [100]-Orientierung. Die anhand der XRD-Messungen (Peakprofilanalyse) berechnete Zahl abgeschiedener Elementarzellen (Schichten) betrug nach 30 Abscheidungszyklen 30 ± 2 , was sehr gut zu einem streng linearen, selbstterminierten Wachstum passt. Die mit AFM bestimmte Oberflächenrauigkeit für die Schicht nach 20 Zyklen betrug nur 2.0 nm (rms) und entsprach damit nahezu den exzellenten Rauigkeitswerten für das Zweikomponentengerüst $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. Das erweiterte LbL-Wachstumsschema wird zurzeit mit dem Ziel untersucht, die entsprechenden Zn-Analoga abzuscheiden und SURMOF-Heterostrukturen vom Typ AB und ABAB usw. mit unterschiedlichen Linkern und Säulen (L und P) und/oder Metallen M zu erzeugen (siehe Abschnitt 4).^[38a] Interessanterweise scheinen Speichereffekte der Wachstumskomponenten und ein Übergang von linearem zu exponentiellem Wachstum (Abbildung 10, siehe auch Abschnitt 2.1.) in diesen SURMOFs nicht vorzukommen. Kürzlich erhielten Kitagawa und Mitarbeiter SURMOF-Heterostrukturen mithilfe einer LbL-Technik, ein umfassendes Strukturmodell für die kristalline Phase wurde jedoch nicht diskutiert.^[38b]

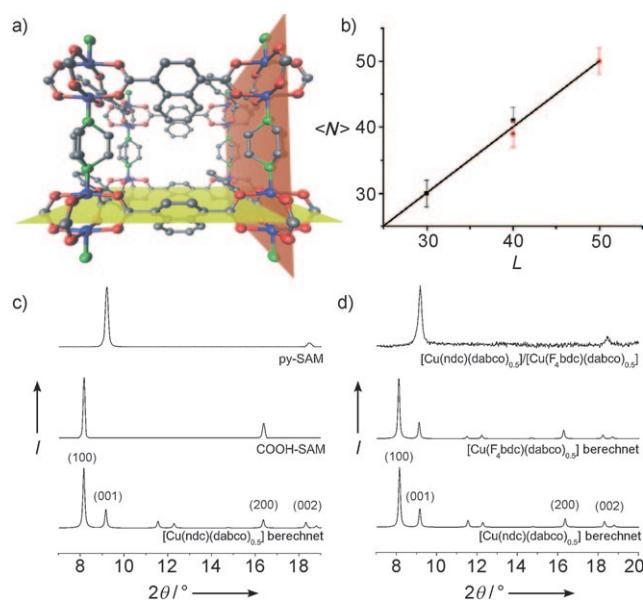


Abbildung 10. a) Die beiden Hauptwachstumsrichtungen von $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ auf einer Oberfläche. Man sieht die Ebenen [100] (rot) und [001] (gelb). b) Durch XRD-Linienprofilanpassung ermittelte lineare Abhängigkeit zwischen der Zahl an LbL-Wachstumszyklen L und der Zahl N abgeschiedener Elementarzellen (Schichten). c) XRD-Messung für $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ -SURMOFs (hintergrundkorrigiert und geglättet, unten): Festkörperprobe; 30 dreistufige Abscheidungszyklen $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{ndc} \rightarrow \text{dabco}$ auf einer COOH-SAM (Mitte) und 40 zweistufige Abscheidungszyklen auf einer py-SAM (oben). Als Vergleich ist das für $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ berechnete Spektrum abgebildet. d) XRD-Aufnahme einer durch LbL-Abscheidung erhaltenen SURMOF-Heterostruktur (hintergrundkorrigiert): 20 Schichten $[\text{Cu}(\text{F}_4\text{bdc})(\text{dabco})_{0.5}]$, aufgewachsen auf 20 Schichten $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ in [001]-Orientierung auf einer py-SAM. Als Vergleich sind sowohl für $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ als auch für $[\text{Cu}(\text{F}_4\text{bdc})(\text{dabco})_{0.5}]$ die berechneten Spektren abgebildet. Alle Diffraktogramme wurde auf den jeweils intensivsten Reflex normiert.^[38]

2.4. Anwendungen der durch schichtweises Wachstum hergestellten MOFs/SURMOFs

Ein erstes integriertes System mit einem SURMOF als aktivem Material wurde von Allendorf und Mitarbeitern entwickelt.^[39] Sie produzierten einen mechanoochemischen Sensor durch LbL-Aufwachsen von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ auf einem mit Gold beschichteten, SAM-funktionalisierten Mikroträger. Die $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Struktur reagiert schwach auf die Adsorption kleiner Gasmoleküle, was als Grundlage für eine spannungsinduzierte chemische Sensorik dient. Für die Versuche wurde eine in 20 Zyklen auf einem $10 \mu\text{m}$ großen Träger abgesiedene Schicht mit einem integrierten piezoresistiven Sensor für Spannungsmessungen eingesetzt. Die abgesiedenen Materialien wurden mit energiedispersiver Röntgen-Spektroskopie und mikrooberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (μSERS) charakterisiert.^[18b] Wegen der sehr kleinen Abmessungen des Trägers konnten keine XRD-Daten ermittelt werden. Die Reaktion des Trägers wurde sowohl für (bei der Synthese erhaltene) hydratisierte als auch für aktivierte dünne MOF-Filme gemessen. Das nichtaktivierte Material reagierte schnell und reversibel auf H_2O , MeOH und EtOH in der Gasphase (Abbildung 11). Dagegen wurde keine Reaktion auf N_2 , O_2 und CO_2 beobachtet. Eine

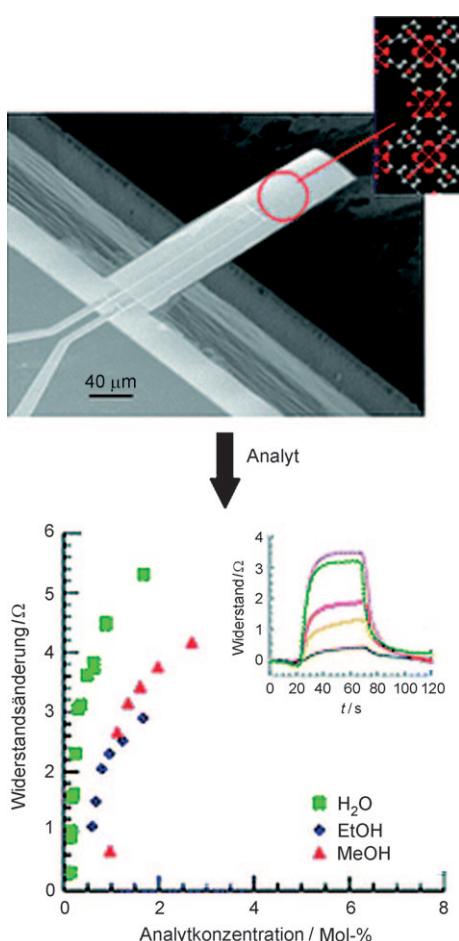


Abbildung 11. Reaktion eines piezoresistiven Sensorträgers auf die in N_2 verdünnten Analyte Wasser, Ethanol und Methanol bei Raumtemperatur und 1 atm. Einschub: Zeitlicher Verlauf des Widerstands für unterschiedliche H_2O -Konzentrationen: — 0.18 Mol-%, — 0.20 Mol-%, — 0.36 Mol-%, — 0.44 Mol-%, — 0.98 Mol-%. Nach Lit. [39]. Copyright 2008 American Chemical Society.

aus den Messwerten für den H_2O -Widerstand abgeleitete Langmuir-Isotherme stimmt gut mit der gemessenen Isotherme überein. Darüber hinaus ermittelten Wöll und Mitarbeiter die Diffusionskoeffizienten kleiner Moleküle wie Pyridin in dünnen MOF-Filmen.^[40]

Weitere Anwendungen durch LbL-Wachstum hergestellter MOF-Filme sind nicht bekannt, aber die in Abschnitt 2.1 angesprochenen Spin-Crossover-Filme sind vielversprechende Kandidaten für eine Systemintegration.

3. Wachstumsmechanismen und die Bedeutung von SBUs

Das Verständnis der Nukleations- und Kristallwachstumsmechanismen auf der molekularen Ebene stellt eine große Herausforderung in der Werkstoffchemie dar.^[41] Dies gilt insbesondere für MOFs, wie Morris in seinem Essay „How does your MOF grow?“ (Wie wächst dein MOF?) betonte.^[42] Offensichtlich erfordert das rationale Design neuer MOF-Strukturen (Topologien), Kristallstrukturen oder

funktionalisierter MOFs Detailkenntnisse über die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen bei der Bildung und Kristallisation von MOF-Materialien. Laut Millange, Walton und Mitarbeitern bedarf es eines besseren Verständnisses dahingehend, wie komplexe ausgedehnte Gerüststrukturen aus einfachen Vorstufen in Lösung aufgebaut und die Synthesebedingungen so abgestimmt werden können, dass Design-Ideen realisiert und getestet werden können.^[43] Bisher wurden jedoch kaum entsprechende Untersuchungen an typischen MOFs durchgeführt. Die wenigen Veröffentlichungen beinhalten Untersuchungen mit EXAFS-Spektroskopie (extended X-ray absorption fine structure) und Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS), um das Vorhandensein der SBUs nachzuweisen (Abschnitt 3.1). Des Weiteren wurde eine zeitaufgelöste In-situ-Röntgenbeugungsuntersuchung sowie eine rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchung während des solvothermalen Kristallisierungsprozesses durchgeführt (Abschnitt 3.2). Die Bildung von Nanokristallen in kolloidalen Lösungen könnte in zeitauflösten In-situ-Lichstreuexperimenten (time-resolved light scattering, TLS) beobachtet werden (Abschnitt 5.1). Wichtige Wachstumsspezies wurden mithilfe von In-situ-AFM-Untersuchungen des MOF-Kristallwachstums direkt nachgewiesen (siehe Abschnitt 3.2). Das Wachstum von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Kristallen wurde an gealterten Solvothermallösungen mit Kupfer(II)-nitrat und H_3btc beobachtet. Interessanterweise wird die erwartete Relevanz von bereits in Lösung vorliegenden SBUs für das schichtweise Wachstum durch diese Untersuchungen nicht bestätigt.

3.1. Ex-situ- und In-situ-Spektroskopie zur Untersuchung der Beständigkeit von SBUs während des Solvothermalwachstums von MOF-Kristallen

Ein sehr wichtiger Aspekt der MOF-Synthese und des Kristallwachstums, die Bedeutung der SBUs, wurde bisher nur in wenigen Experimentalstudien betrachtet. Walton und Mitarbeiter untersuchten erstmals die Bildung von MIL-89(Fe), $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{OH})_3\{\text{O}_2\text{C}(\text{CH})_4\text{CO}_2\}_3\cdot(\text{CH}_3\text{OH})_6]\text{Cl}$, mit einer Kombination aus Ex-situ-EXAFS- und XRD-Messungen an Proben nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.^[44] Im Wesentlichen stellten sie fest, dass die entscheidende SBU, eine carboxylatverbrückte Fe_3O -Einheit, ständig während der Kristallisation dieses MOFs vorhanden ist. Obwohl es sich nicht um eine In-situ-Untersuchung handelte, fanden die Messungen unter nahezu realen Bedingungen einer solvothermalen Kristallisation statt. In diesem Fall erfolgt die Kristallisation über die anfängliche Bildung einer amorphen Phase, die dann in Lösung geht und im Laufe der Bildung des kristallinen Endprodukts vollständig verbraucht wird. Dieser Prozess verläuft analog zur hydrothermalen Kristallisation von Alumosilikat-Zeolithen, bei der gewöhnlich eine amorphe Zwischenphase der Zeolithbildung vorausgeht.^[45] Vor kurzem untersuchten Henderson und Mitarbeiter die bei der Solvothermal-Synthese von MOFs vorhandenen Spezies mithilfe von ESI-MS. Die Reaktion von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit (+)-Camphersäure (H_2cam) in Acetonitril führt zur sofortigen Bildung löslicher $[\text{Mg}_2(\text{Hcam})_3]^{+}$ -Ionen, die eindeutig

nachgewiesen werden konnten. Diese zweikernigen Kationen weisen schaufelradförmige Strukturen auf, die sich über neutrale Säureeinheiten zu der Metall-organischen Gerüststruktur $[\text{Mg}_2(\text{Hcam})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{NO}_3 \cdot \text{MeCN}$ verbinden.^[46] Allerdings ist zu berücksichtigen, dass das Vorhandensein von SBUs oder SBU-ähnlichen Vorstufen in der Mutterlösung kein eindeutiger Beweis für die Bedeutung dieser Einheiten als Oberflächenspezies an der Fest-flüssig-Grenzfläche einer wachsenden Kristallfläche ist (siehe nächster Abschnitt).

3.2. Beobachtung des Wachstums von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ aus einer Solvothermallösung mit AFM

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein leistungsfähiges Verfahren zur Untersuchung des Kristallwachstums und wurde bereits in Studien an zahlreichen kristallinen Materialien eingesetzt, darunter auch nanoporöse anorganische und organisch-anorganische Hybridmaterialien.^[47] Kürzlich wurde als erstes MOF auch $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ analysiert. Szymonski und Mitarbeiter berichteten über eine detaillierte Ex-situ-AFM-Charakterisierung der [111]-Ebene von Einkristallen aus $[\text{Cu}_3\text{btc}_2]$ auf einer SAM mit COOH-Endgruppen (Abbildung 12).^[48] Frisch hergestellte Einkristalle weisen mikrometerlange Terrassen auf. Diese Terrassen sind mit sehr viel kleineren Mulden und Inseln mit 20–200 nm Durchmesser versehen, deren Dreiecksform die erwartete dreizählige Symmetrie widerspiegelt. Das topographische Profil 1 in Abbildung 12 zeigt, dass sowohl die Inseln als auch Mulden

einer Höhenänderung von etwa 1.5 nm entsprechen, was mit der erwarteten Stufenhöhe (1.52 nm) auf der [111]-Ebene des $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Kristalls übereinstimmt. Durch Optimierung der Kristallisierungsbedingungen wurde eine sehr glatte Oberfläche hergestellt, deren mikrometerlange Terrassen keinerlei Schraubenversetzungen, Inseln oder Mulden aufweisen. Exposition an Luft führte zu einer Erosion der Oberfläche, wodurch diese glatten mikrometerlangen Terrassen mit einem sehr dichten Netz aus Inseln und Mulden bedeckt erscheinen. Anders als bei frisch herstellten Proben entspricht die Tiefe dieser Mulden lediglich einem Teil des Schichtabstands in [111]-Richtung, nämlich 0.6–0.9 nm. Dies spiegelt höchstwahrscheinlich den Verlust eines btc-Linkers an der [111]-Oberfläche wider, sodass folglich lokal die [222]-Oberfläche des Kristalls exponiert ist.

Unabhängig davon haben Atfield und Mitarbeiter eine detaillierte Ex-situ-AFM-Studie an über einen Zeitraum von 26 Monaten aus gealterten Solvothermallösungen hergestellten $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Einkristallen durchgeführt.^[49] Sie ermittelten ähnliche Daten für die Oberflächenstruktur. Ein wichtiger Unterschied bestand jedoch in der sehr hohen Dichte von Schraubenversetzungen und einer häufigen Rissbildung, was zu einer hohen Dichte sehr kurzer Terrassen (um 100 nm) führte. Wie die häufig beobachteten Stufen mit einer dem Vielfachen von 1.52/2 entsprechenden Höhe belegen, weist diese Kristalloberfläche ebenfalls eine [222]-Terminierung auf, weshalb sie chemisch sehr inhomogen ist. Die gleichen Autoren nahmen außerdem In-situ-AFM-Messungen vor.^[50] Sie beobachteten dabei das Wachstum einer Schicht auf der [111]-Fläche.^[50a] Dies ist die erste direkte Beobachtung des homoeptaxialen Flüssigphasenwachstums eines MOFs aus einer Mutterlösung unter ähnlichen Bedingungen wie bei einem Solvothermalprozess. Abbildung 13 c–e zeigt hochauflöste AFM-Aufnahmen der wachsenden [111]-Fläche eines aufgewachsenen $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Nanokristalls zu verschiedenen Zeitpunkten. Jede neue Schicht nukleiert am gleichen Punkt der Kristalloberfläche. Die geringe Übersättigung der Wachstumslösung, die kleine Kristalloberfläche und die geringe Defektkonzentration an der Kristalloberfläche verhinderten eine zusätzliche 2D-Nukleation, sodass der Wachstumsmodus analysiert werden konnte. Die Entwicklung der anisotropen Stufen mit der dreizähligen Symmetrie der [111]-Fläche geht deutlich aus den AFM-Aufnahmen hervor. Auf der Grundlage der zeitaufgelösten AFM-Daten wurde ein Wachstumsmodell vorgeschlagen. Zu beachten ist der anisotrope Charakter der Wachstumsstufen als Folge des unterschiedlichen Raumbedarfs der Schicht B aus Dikupfer-Einheiten und btc-Gruppen im Vergleich zur unteren Schicht A (Abbildung 13 b). Die Stufen [11–2] und [2–1–1] sind daher nicht identisch und wachsen verschieden schnell in die Richtungen [11–2] und [2–1–1].

Entsprechend dem Modell wächst eine Schicht durch anfängliche Anlagerung von btc- und Cu^{2+} -Spezies an eine stabile Kristalloberfläche A. Es bildet sich eine kleinvolümige d'_{222} -Stufe mit metastabiler B-Oberfläche. Weiteres Reagens lagert sich hier gleich schnell oder schneller an als an den A-Oberflächen des darunterliegenden Kristalls. Dies führt zur Bildung einer d''_{222} -Stufe und einer neuen d_{111} -Stufe mit einer stabilen A-Oberfläche. Im Wesentlichen beschreiben die

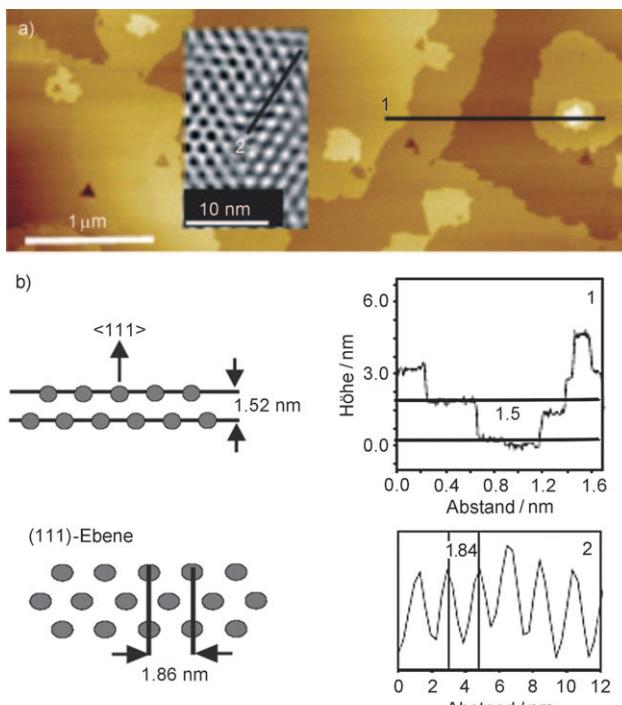


Abbildung 12. a) AFM-Aufnahmen an Luft im Kontaktmodus und unter UHV-Bedingungen im kontaktfreien Modus (Einschub) von der $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Mikrokristalloberfläche. b) Topographische Profile entlang der schwarzen Linien 1 und 2 in (a). Nach Lit. [48]. Copyright 2008 American Chemical Society.

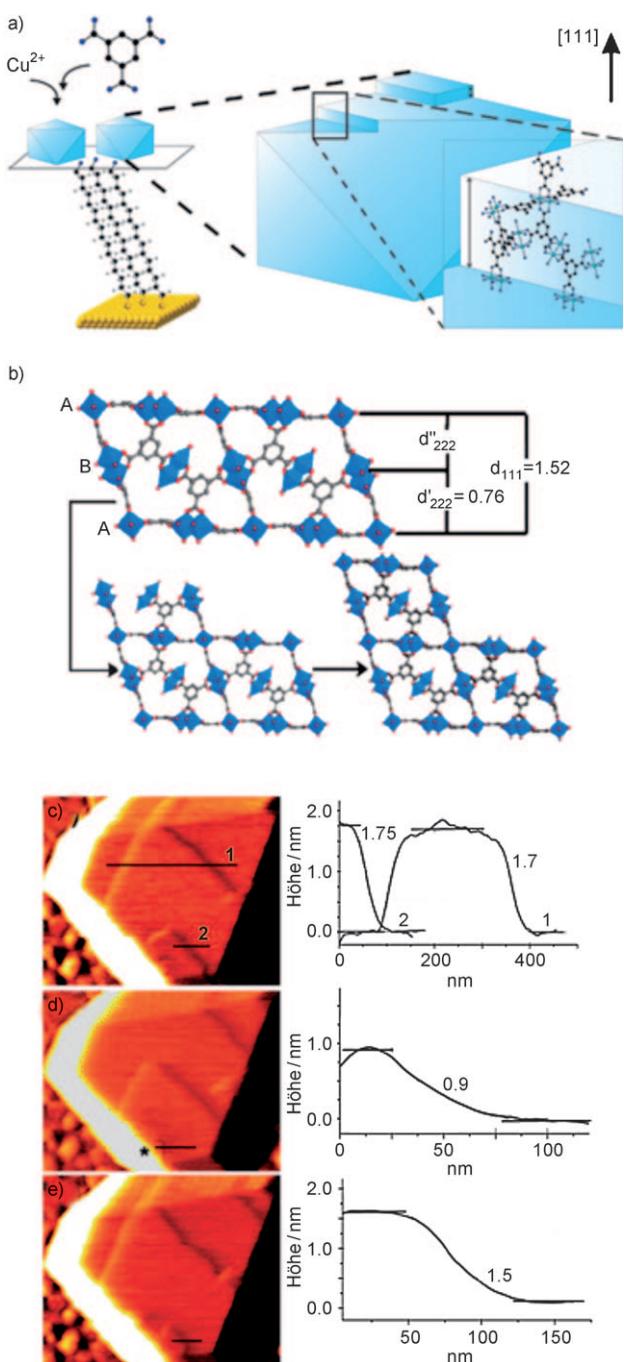


Abbildung 13. a) Anlagerung von Cu^{2+} - und btc-Spezies während des Terrassenwachstums auf der [111]-Fläche mit d_{111} -Stufen auf einem Goldsubstrat mit 16-Mercapto-1-hexadecanol-SAM (OH-Endgruppen). Die oktaedrischen $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Kristalle wachsen in [111]-Richtung. b) Bildung einer d_{111} -Stufe aus d''_{222} - und d'_{222} -Stufen. (Die Stufenweite spiegelt die in (d) und (e) beobachteten Werte nicht direkt wider.) c) Querschnittsanalyse der wachsenden Stufen an der [111]-Fläche und Querschnittsanalysen einer Wachstumsstufe nach d) 77 und e) 79 Minuten. Die Stufenhöhen wurden aus Höhenprofilen abgeleitet, Beugungsaufnahmen verdeutlichen die Situation. Nach Lit. [50a]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry.

Autoren das schichtweise Wachstum von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ aus einer Solvothermallösung bei sehr geringer Übersättigung (und bei Raumtemperatur). Dieses Wachstumsschema widerspricht

allerdings einer früheren In-situ-Untersuchung der gleichen Autoren, bei der ein zweidimensionales Kristallwachstum und ein isotroper Aufbau der Wachstumsstufen an verschiedenen Stellen der Kristalloberfläche beobachtet wurden.^[50b] Dieser Unterschied wird zurückgeführt auf den Einsatz eines sehr viel größeren Kristalls (ca. 50 mm) mit hoher Oberflächendefektkonzentration (und entsprechend vielen Nukleationsstellen) sowie auf die Verwendung anderer, die Übersättigung beeinflussender Lösungsmittel. Beide Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass eine möglicherweise vorhandene schaufelradförmige $[\text{Cu}_2(\text{btc})_4]$ -SBU keine Bedeutung für die Adsorption an die Wachstumsstelle hat (für den speziellen Fall einer Mutterlösung aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ und H_3btc in Wasser/Ethanol (1:1), die bei 75°C über einen Zeitraum von 8 Tagen gealtert und filtriert wurde). Dies hätte eine Stufen-/Terrassenhöhe von 1.1 bis 1.3 nm (oder einem Vielfachen davon) zur Folge, was aber nicht beobachtet wurde. Der Zusammenhang dieser Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus einer In-situ-Untersuchung zum schichtweisen Wachstum eines $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -SURMOF mit $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als einer der schaufelradförmigen SBU ähnlichen Kupferquelle anstelle von Kupfer(II)-nitrat (siehe Abschnitt 2.3.) ist noch zu analysieren.

4. Herstellung einkristalliner Kern-Schale-MOF-Heterostrukturen

Das homo- und heteroepitaxiale Wachstum von Einkristallen an der Oberfläche einkristalliner Substrate ist ein wichtiges Verfahren in der (anorganischen) Festkörperforschung, das insbesondere in der Elektronikindustrie Anwendung findet.^[51] Hier spielen beispielsweise die epitaxiale chemische Dampfabscheidung (CVD) an der Gas-Festkörper-Grenzfläche und ähnliche Verfahren eine Rolle.^[52] Ein kristallographisch und kristallchemisch verwandtes Verfahren ist das epitaxiale Flüssigphasenwachstum zusammengesetzter oder Hybridkristalle aus Koordinationspolymeren. Frühe Untersuchungen von Heterokristallen aus Metall-organischen Koordinationspolymeren, z. B. freistehende (nicht agglomerierte) Kern-Schale-Hybridkristalle, wurden 2000 bis 2004 von Manson und Mitarbeitern,^[53] Stang und Mitarbeitern^[54] und Hosseini und Mitarbeitern^[55] durchgeführt. Seitdem wurden die Arbeiten immer weiter ausgedehnt. Wendet man die gleichen Beschränkungen im Hinblick auf solche Koordinationsverbindungen an, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, und berücksichtigt nur heteroepitaxiale Untersuchungen des Wachstums (typischer) MOF-Strukturen an den Oberflächen von MOF-Einkristallen als Kern, so wurden in den Jahren 2009 und 2010 nur wenige, aber sehr wichtige Studien veröffentlicht. Kitagawa und Mitarbeiter berichteten als Erste über die Synthese von Kern-Schale-MOF-Einkristallen durch heteroepitaxiales Wachstum. Sie nahmen eine umfassende Röntgenbeugungsanalyse vor, um die Strukturbeziehung zwischen Kern und Schale aufzuklären.^[56] Es ist keine Überraschung, dass die Wahl geeigneter MOFs entscheidend für den Erfolg dieser Studie war. Dazu gehören die bereits in Abschnitt 2.3 erwähnten Verbindungen $[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0.5}]$, in denen sich die Metallionen M ,

die Dicarboxylatlinker L und die ditopen Stickstoffliganden P als Säulen unter Beibehaltung der ursprünglichen tetragonalen Topologie variieren lassen (Abbildung 14).^[30,56] Das Zn-MOF $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ kann in Form von kubischen Einkristallen mit hunderten von Mikrometern Größe durch herkömmliche Solvothermalverfahren hergestellt werden, wohingegen das isoretikuläre Cu-MOF $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ lediglich als mikrokristallines Pulver erhalten wurde. Auf Zn-MOF-Einkristallen als Matrix oder Keim wuchsen aber aus einer auf 393 K erwärmteten Solvothermallösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Hndc und dabco in Toluol/Methanol (1:1) Kristalle des Cu-MOF als Schale an den Seiten des nahezu würfelförmigen Zn-MOF-Kernkristalls.

Die Grenzfläche zwischen den beiden MOF-Kristallen wurde mit hochauflösender Röntgenbeugung und durch eine Analyse des reziproken Raums charakterisiert. Das Strukturmodell der [001]-Fläche (Abbildung 14d) zeigt, dass die Gitter von Kern- und Schalenkristall über eine Rotation in dieser Fläche zusammenhängen. Die Gitterkonstante des Schalenkristalls ist deutlich kleiner als die des Kernkristalls, dieser Unterschied kann aber durch epitaxiales Wachstum in verdrehter Orientierung ausgeglichen werden. Ein solches Kristallwachstum findet nicht an der [100]-Oberfläche statt, weil das Gitter des Schalenkristalls mit dem des Kernkristalls in dieser Richtung nahezu übereinstimmt. Die Autoren weisen darauf hin, dass es aufgrund der Austauschbarkeit von L und P und der Möglichkeit des Einbringens funktioneller Gruppen gelingen könnte, die Grenzflächen in solchen MOF-Hybridkristalliten zur Trennung oder zum selektiven Einlass von Gastmolekülen zu nutzen.

Kitagawas Gruppe verwendete auch das Zinksystem $[\text{Zn}(\text{L})(\text{P})_{0.5}]$ ($\text{L} = \text{ndc}$ und $\text{P} = \text{dabco}$ oder N,N' -Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalintetracarboxydiimid, dpndi; Abbildung 15), um Hetero-MOF-Blockkristalle durch anisotrope Hybridisierung und oberflächenselektives epitaxiales Wachstum herzustellen.^[57] Das (homo)epitaxiale Wachstum eines zweiten MOF-Kristalls B auf einem Kern-MOF-Kristall A führt zur Bildung eines BAB-Blockkristalls. Wird mit ndc der gleiche Schichtligand L für die Bildung von Hybridkristallen verwendet, so können an den beiden [001]-Oberflächen des Kernkristalls durch epitaxiales Wachstum auch Kristalle mit andersartigen Säulenliganden P abgeschieden werden. Somit steht eine Reihe von Säulenliganden zur Verfügung, und an der Grenzfläche ist eine Porenverbindung möglich. Der Aufbau der BAB-Hybridkristalle wurde mithilfe von XRD charakterisiert. Das Konzept ermöglicht die Herstellung multifunktionaler MOFs, bei denen mehrere Porenmerkmale in einem einzigen Kristall integriert sind.

Man beachte hier den Zusammenhang mit den in Abschnitt 2.3 diskutierten $[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0.5}]$ -SURMOFs. Allerdings sind die Hetero-SURMOFs mit Abmessungen unter 100 nm viel kleiner als die über 10 μm großen freistehenden Hybridkristalle. Grundsätzlich können nur in wenigen Fällen SURMOFs aus abwechselnden Schichten eines MOF A und eines MOF B mit (möglicherweise) abrupten Grenzflächen abgeschieden werden. Die Zahl an epitaxial auf MOF A abgeschiedenen Schichten von MOF B lässt sich beim LbL-Wachstum präzise einstellen. Auch kann die Orientierung der SURMOFs im Verhältnis zum darunter liegenden Substrat

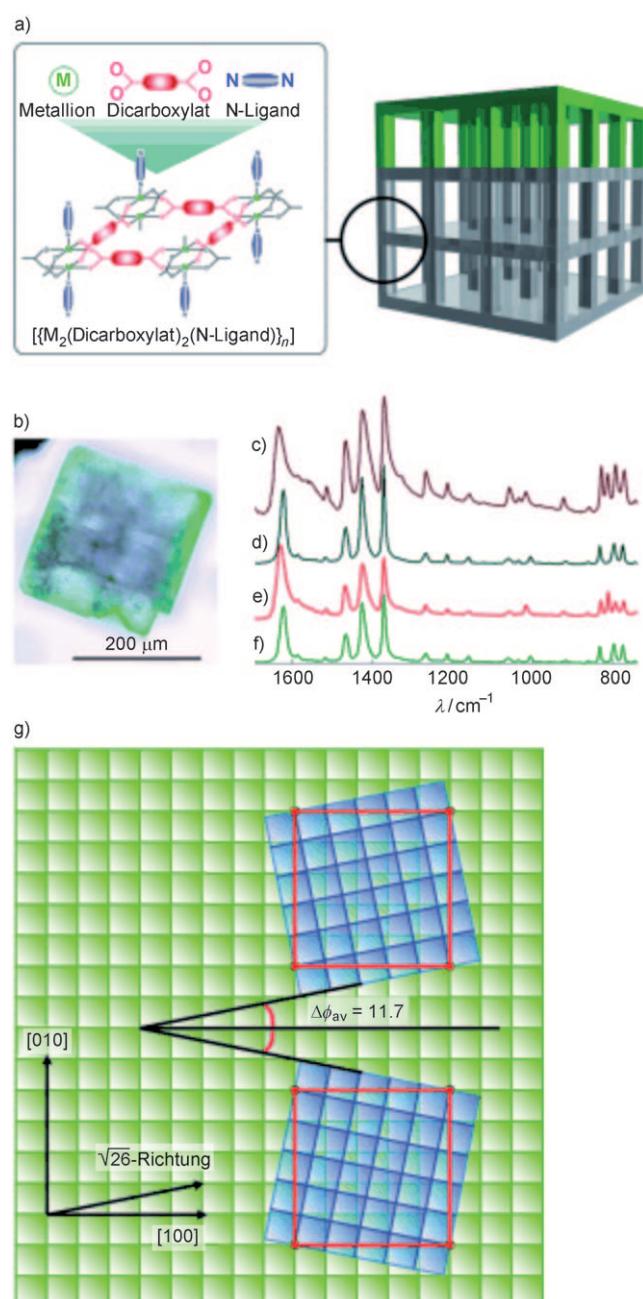


Abbildung 14: a) Aufbau von Gerüststrukturen des Typs $[\{\text{M}_2(\text{L})_2(\text{P})\}_n]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$) und heteroepitaxiales Wachstum des Cu-MOFs auf dem Zn-Kern-MOF (schematisch). b) Mikroskopiebild eines Schnitts durch einen Kern-Schale-Kristall. c-f) IR-Spektren, ermittelt durch ATR-Mikroskopie des farblosen Teils (c), des grünlichen Teils (d), der Zn-MOF-Pulverprobe (e) und der Cu-MOF-Pulverprobe (f). g) Modell für die Strukturbeziehung zwischen dem Kerngitter und dem Schalengitter an der [001]-Oberfläche. Die roten Linien zeigen das entsprechende Gitter zwischen dem Kerngitter (grün, Zn-MOF) und dem Schalengitter (blau, Cu-MOF): (5×5) -Struktur des Kernkristalls bzw. $(\sqrt{26} \times \sqrt{26})$ -Struktur der Schale. Zwei Miller-Domänen des Schalenkristalls wachsen an der [001]-Oberfläche des Kernkristalls. Der Drehwinkel ($\Delta\Phi_{av} = 11.7^\circ$) bleibt gleich. Er entspricht der $\sqrt{26}$ -Richtung der [001]-Oberfläche. Nach Lit. [56].

gesteuert werden. Die gesteuerte Abscheidung ermöglicht eine Systemintegration.

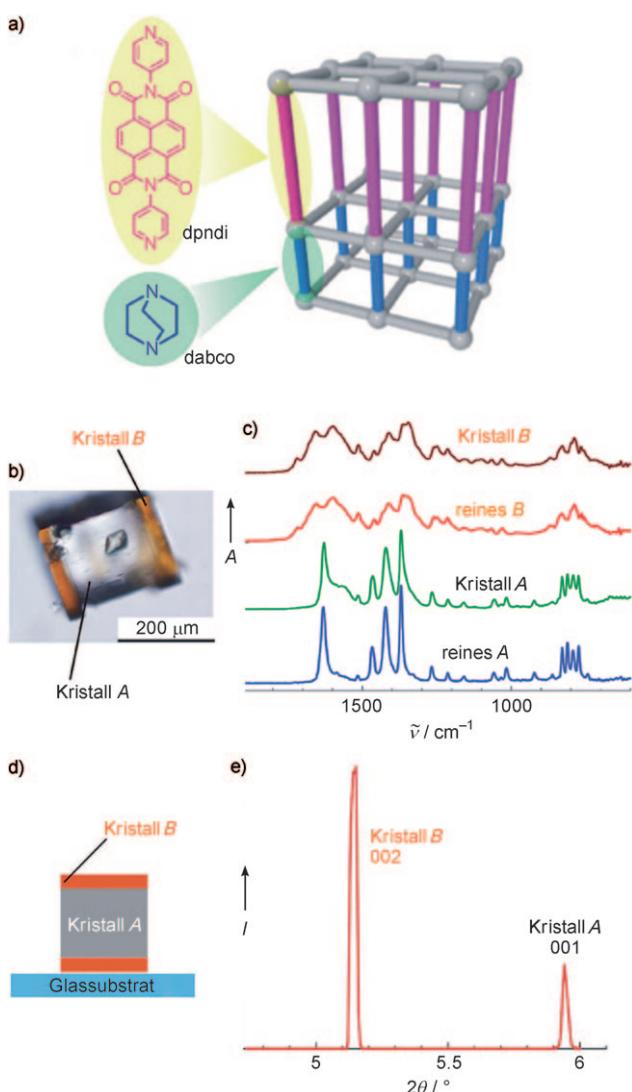


Abbildung 15. a) Anisotropes homoepitaxiales Wachstum einer zweiten $[M(L)(P)_{0.5}]$ -Gerüststruktur, $[Zn(ndc)(dpndi)_{0.5}]$ (Kristall B), auf dem Kerngerüst aus $[Zn(ndc)(dabco)_{0.5}]$ (Kristall A). b) Mikroskopiebild des anisotropen Hybridkristalls aus Kristall A und Kristall B. c) Durch ATR-Messung bestimmte Infrarotspektren des orangen Teils des Hybridkristalls (Kristall B), im Vergleich zu einem reinen Einkristall B, dem farblosen Teil des Hybridkristalls (Kristall A) und einem reinen Einkristall A. d) Konfiguration eines Hybridkristalls auf einem Glassubstrat für Synchrotron-Röntgenbeugungsmessungen. e) θ - 2θ -Scan des an der Anfangsposition ($\omega = 901$) immobilisierten Kristalls. Die beiden Peaks wurden dem [002]-Bragg-Peak für Kristall 2 ($2\theta = 5.1261$) und dem [001]-Bragg-Peak für Kristall 1 ($2\theta = 5.9461$) zugeordnet. Nach Lit. [57]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry.

Die Wechselwirkung zwischen Hetero-SURMOFs und Gastmolekülen, d.h. die Gasabsorption als Funktion der Grenzfläche und der Orientierung des Hetero-SURMOF, lässt sich direkt durch In-situ-SPR-Experimente und mithilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) bestimmen. Matzger und Mitarbeiter^[58] sowie Jeong und Mitarbeiter^[59] untersuchten MOF@MOF-Kern-Schale-Einkristallstrukturen (Abbildung 16 und 17) auf der Basis von Yaghis $[Zn_4OL_3]$ -IRMOFs^[60] ($L =$ (funktionalisierte) Dicarboxylate, z.B. bdc

für MOF-5 (=IRMOF-1) und 2-Aminobenzol-1,4-dicarboxylat (abdc) für IRMOF-3) unter Einsatz verschiedener Linker L anstelle unterschiedlicher Metalle. Das Mischen zweier Linker wie H₂bdc und abdc mit (nahezu) gleicher Struktur und gleichen Koordinationseigenschaften führte zu einer zufälligen Verteilung innerhalb der isoretikularen Gerüststruktur. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen zur zufälligen Inkorporation war die Abhängigkeit der Zusammensetzung und Oberfläche vom Verhältnis der beiden Linker. Vor kurzem wurde dieses Konzept systematisch erweitert.^[61] Ein sequenzielles Wachstum ähnlich dem von $[M(L)(P)_{0.5}]$ führte unter Verschachtelung der einzelnen kubischen Gerüststrukturen von IRMOF-1 (A) und IRMOF-3 (B) zu isotropen porösen Kern-Schale-Strukturen der Typen AB/BA sowie ABA/BAB ähnlich den oben beschriebenen anisotropen Heterostrukturen (Abbildung 16).

Diese Beispiele zeigen, dass es möglich ist, komplexe Architekturen aufzubauen, bei denen eine Gastspezies erst eine oder mehrere zusätzliche Phasen durchdringen muss, bevor sie in die Hohlräume einer zentralen porösen Struktur gelangt. Damit können die Kinetik der Gastaufnahme- und Gastfreisetzungssprozesse eingestellt und mehrstufige Katalysatoren in einem einzigen Material gefertigt werden. Das gleiche IRMOF-3/IRMOF-1-System wurde von Jeong und Mitarbeitern^[59] gewählt, um erstmals durch heteroepitaxiales Wachstum eine Hybrid-MOF-Membran herzustellen (Abbildung 17). Das Konzept für die Solvothermalsynthese ähnelte dem von Matzger und Mitarbeitern vorgestellten Verfahren.^[58] IRMOF-1-Mikrokristalle wurden als Keime für das

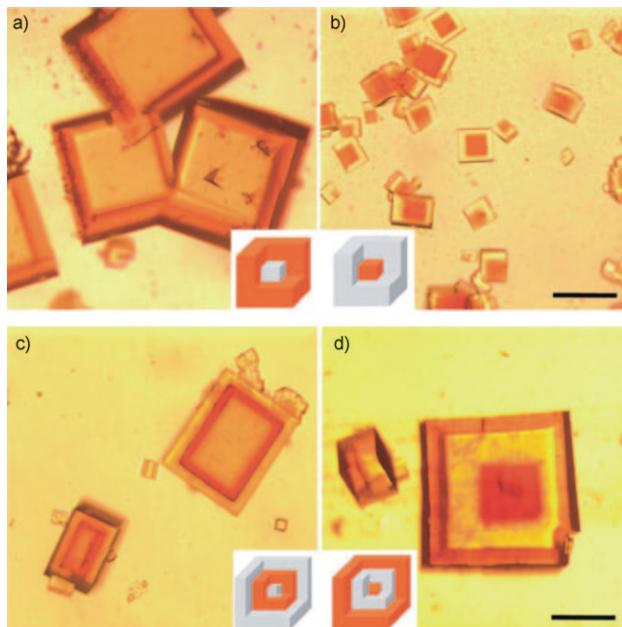


Abbildung 16. Mikroskopiebilder und Aufbauschemata (Einschübe) von Kern-Schale-Heterostrukturen aus IRMOF-1 (grau, auch als MOF-5 bezeichnet) und IRMOF-3 (orange). a) IRMOF-3(Schale)@IRMOF-1(Kern), b) IRMOF-1(Schale)@IRMOF-3(Kern). c) IRMOF-1(zweite Schicht)@IRMOF-3(erste Schicht)@IRMOF-1(Kern), d) IRMOF-3(zweite Schicht)@IRMOF-1(erste Schicht)@IRMOF-3(Kern). Maßstab 200 nm. Nach Lit. [58]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry.

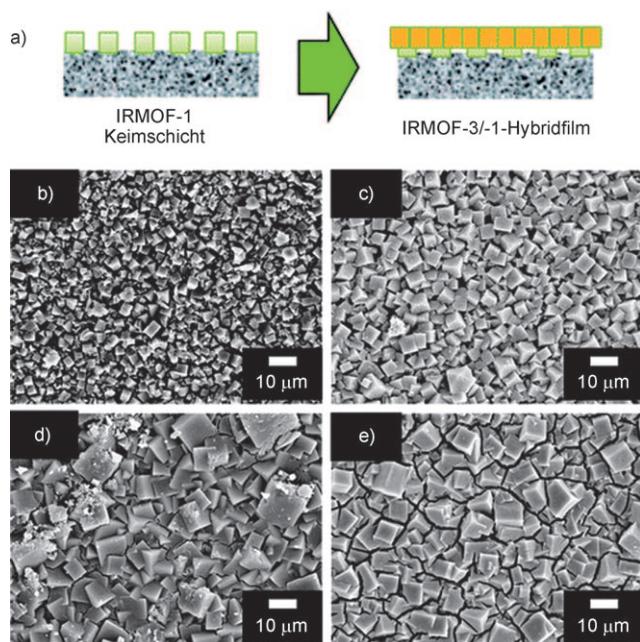


Abbildung 17. a) Heteroepitaxiales Wachstum einer IRMOF-3-Struktur auf der Oberfläche einer IRMOF-1-Keimschicht auf einem porösen Träger. b–e) Rasterelektronenmikroskopiebilder der IRMOF-1-Keimschicht (b) und der nach 1 h (c), 2 h (d) und 3 h (e) gebildeten IRMOF-3/-1-Hybridfilme. Nach Lit. [59]. Copyright 2010 American Chemical Society.

nachfolgende Wachstum von IRMOF-3 verwendet (und umgekehrt), um eine Kern-Schale-Heterostruktur zu produzieren. Die durch heteroepitaxiale Abscheidung gebildeten Strukturen (mit nahezu übereinstimmenden Gitterparametern) wurden mithilfe von Röntgenbeugung untersucht.

5. Oberflächengesteuertes Wachstum nanokristalliner MOFs in kolloider Lösung

Während über die Synthese, Struktur und Eigenschaften mikrokristalliner MOF-Festkörpermaterialien eine umfangreiche Literatur vorliegt, gibt es kaum Berichte über die Herstellung definierter MOF-Kristallite im Submikrometerbereich sowie über deren Größe, Form, oberflächen- und volumenabhängige Eigenschaften im Vergleich zu makroskopischen Kristallen. Doch nun hat das Interesse an diesem Forschungsgebiet aufgrund biologischer (und pharmazeutischer) Anwendungen von MOFs (BioMOFs) deutlich zugenommen.^[62] Beispiele dafür stammen von Férey und Mitarbeitern (Wirkstoffspeicherung und -freisetzung über lange Zeiträume),^[63] Morris und Mitarbeitern (Freisetzung gasförmiger Signalmoleküle, z. B. NO)^[64] sowie Lin und Mitarbeitern (biologische Bildgebung).^[65] Wie bereits in der Einleitung erwähnt, prägten Mirkin und Mitarbeiter den Begriff ausgedehntes Koordinationspolymer (infinite coordination polymer, ICP) für nanoskalige (poröse) Koordinationspolymere, die typischerweise keine kristalline Fernordnung aufweisen und in struktureller Hinsicht ihren MOF-Ursprungs-

materialien mehr oder weniger verwandt sind, sich aber strukturell auch deutlich von diesen unterscheiden können.^[12] Gewöhnlich werden Nano-MOFs, wie sie von Mirkin und Mitarbeitern beschrieben wurden, durch Anpassung der für zahlreiche klassische anorganische Materialien entwickelten kolloidchemischen Verfahren synthetisiert. Zu solchen Verfahren gehören 1) die lösungsmittelinduzierte grösenselektive Abscheidung, 2) die Synthese in Mikroemulsionen und 3) der Wachstumsstop während der Solvothermalsynthese.

Nano-MOFs, die durch lösungsmittelinduzierte Abscheidung hergestellt wurden, sind meist amorph und können im eigentlichen Sinne als ICPs betrachtet werden.^[12] Die Synthese in Mikroemulsionen^[65] und Wachstumsstop-Verfahren^[63] führen gewöhnlich zu chemisch besser definierten (nano)kristallinen Materialien. Auch Mikrowellen-^[66] und Ultraschallverfahren^[67] wurden für die schnelle Synthese (nano)kristalliner MOFs eingesetzt. Beispielsweise erhielten Gref und Mitarbeiter nanoskalige agglomerierte Pulver von MIL-53, MIL-88A, MIL-88B, MIL-89, MIL-100 sowie MIL-101(NH₂) einfach durch Variation der Konzentrationen, der Temperatur und der Wachstumszeiten bei der Standard-Solvothermalsynthese unter autogenem Druck in (kleinen) Teflonautoklaven mit und ohne Zugabe biokompatibler oberflächenaktiver Stoffe wie Monomethoxy-aminopoly(ethyleneglycol).^[63a] Die Partikelgrößenverteilungen waren generell sehr breit und abhängig von dem MOF-Typ. In Abhängigkeit von den Bedingungen variierten die Größen zwischen 50 und 500 nm und konnten sogar den mm-Bereich erreichen. In diesem Zusammenhang sei ein Bericht von Lin und Mitarbeitern über Modifikationen von 100–200 nm großen (oktaedrischen) Nanokristallen aus MIL-101(Fe) im Anschluss an die Synthese erwähnt.^[65c] Der hinsichtlich der MOF-Oberflächenchemie interessante Aspekt dieser Veröffentlichung bestand in der Beschichtung der MIL-Nanopartikel mit einer Silicatschale (nach der Beladung mit Bildgebungsagentien oder Wirkstoffen), um Kern-Schale-Strukturen MIL@SiO₂ ohne Zersetzung des MIL-Kristallits zu erhalten. Die Freisetzung der adsorbierten Moleküle aus dem MIL-Wirt durch die (poröse) SiO₂-Schale hindurch wurde mithilfe von Fluoreszenzspektroskopie verfolgt. Der Prozess verlief erwartungsgemäß langsamer als bei nichtbeschichteten MIL-Nanopartikeln. Eine ähnliche Strategie kam bei der Silicatbeschichtung von Nano-MOFs der Zusammensetzung [Ln(bdc)_{1.5}(H₂O)₂] (Ln = Eu³⁺, Gd³⁺ oder Tb³⁺) zum Einsatz, um mithilfe einer inversen Mikroemulsion [Gd(bdc)_{1.5}(H₂O)₂@SiO₂] zu synthetisieren.^[65a]

Allerdings hat diese Oberflächenmodifizierung von MOFs, wie sie im Zusammenhang mit biologischen oder medizinischen Anwendungen für „BioMOFs“^[62] zum Einsatz kommt, wenig mit der bisher diskutierten Oberflächenchemie von MOFs zu tun. Daher sei auf die Berichte von Mirkin und Mitarbeitern^[12] sowie Férey und Mitarbeitern^[2,62] verwiesen. Hier sollen dagegen Fälle betrachtet werden, in denen die Anlagerung von Liganden oder Zusätzen an der Oberfläche die Größen- und Formentwicklung von wachsenden MOF-Nanopartikeln beeinflusst. Themen dieses Abschnitts sind daher Mechanismus und Kinetik des Wachstums einzelner freistehender, nichtagglomerierter MOF-Nanokristalle in kolloider Lösung, um die in den vorangegangenen Ab-

schnitten genannten Beispiele für die Oberflächen- und Grenzflächenchemie von MOFs zu ergänzen.

5.1. Beobachtung der Größe von MOF-Nanopartikeln bei homogener Nukleation

In-situ-Beobachtungen der Größe wachsender MOF-Nanokristalle wurden bisher kaum durchgeführt. Wenn doch, dann geschah dies mithilfe von zeitauf lösender statischer Lichtstreuung (time-resolved light scattering; TLS) über einen weiten Bereich von Streuwinkeln. Wurde bei Zimmertemperatur eine Methanollösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in eine Methanollösung von Hmim gegossen, bildeten sich gleichmäßig (40 ± 3) nm große Nanokristalle von $[\text{Zn}(\text{mim})_2]$ (ZIF-8, mim = 2-Methylimidazolat).^[68] Das molare Verhältnis von Zink(II)-nitrat, Hmim und Methanol betrug 1:8:700 (Abbildung 18). Wichtig ist ein großer Überschuss von Hmim gegenüber der Zinkquelle, wodurch sich das Verfahren von gewöhnlichen Solvothermalsynthese-Protokollen zur Herstellung großer Mikrokristalle mit Zinksalz und Hmim in einem molaren Verhältnis von 1:2 unterscheidet.^[69] Die anfänglich entstandenen Partikel wurden mit XRD und HRTEM charakterisiert. Sie zeigten die erwarteten Werte für die ZIF-8-Festkörperphase mit etwas verbreiterten Beugungspeaks aufgrund der nanoskaligen Kohärenzlänge der Kristallite. Die Nanokristalle hatten die Form von Rhombendodekaedern. In-situ-TLS-Untersuchungen zeigten 130 s nach Mischen der Komponentenlösungen eine rasche Bildung von Partikeln mit einem Gyrationradius $R_g \approx 20$ nm. Während der folgenden Wachstumsperiode von 170 s nahm die gewichtsgemittelte Partikelmasse M_w weiter zu, während die entsprechende Partikelgröße im Großen und Ganzen konstant blieb. Diese Beobachtung wird auf die unterschiedlichen Mittelwerte von R_g und M_w zurückgeführt. Eine Situation mit konstanten Größenwerten, aber zunehmender Masse stellt sich ein, wenn einzelne Partikel im Vergleich zur Dauer des Experiments sehr schnell wachsen. Nach über 300 s Versuchsdauer beschleunigt sich der Wachstumsprozess, weil die Primärpartikel aggregieren. Die Korrelation zwischen dem Gyrationradius und der entsprechenden Masse unter diesen Agglomerationsbedingungen führt zu einem Verhalten entsprechend dem Potenzgesetz $R_g \approx M_w^a$. Der Parameter a mit $0.65 < a < 0.75$ deutet auf eine Fraktaldimension $1/a$ hin, die einem mit TEM zu beobachtenden lockeren Aggregat primärer Nanokristalle entspricht. Das ZIF-8-Nanomaterial zersetzte sich bei 200°C (in Luft) und war somit thermisch weitaus weniger stabil als das Festkörpermaterial (bis 400°C in Luft). Ebenso waren die Werte für die BET-Oberfläche und das Mikroporenvolumen von $962 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $0.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ niedriger (ZIF-8: $1630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $0.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Offensichtlich enthält das ZIF-8-Nanomaterial auch nach der Aktivierung noch adsorbierte Spezies (d.h. die Struktur sollte mehr Defekte aufweisen als die Festkörperphase).

Die Autoren erklären den eintretenden Wachstumsstopp mit dem großen Überschuss an Hmim, das wahrscheinlich an die Oberfläche der ZIF-8-Primärpartikel bindet. Die De-protonierung von Hmim und das Wachstum werden ausschließlich vom relativen Gitterenergiuzwachs während der

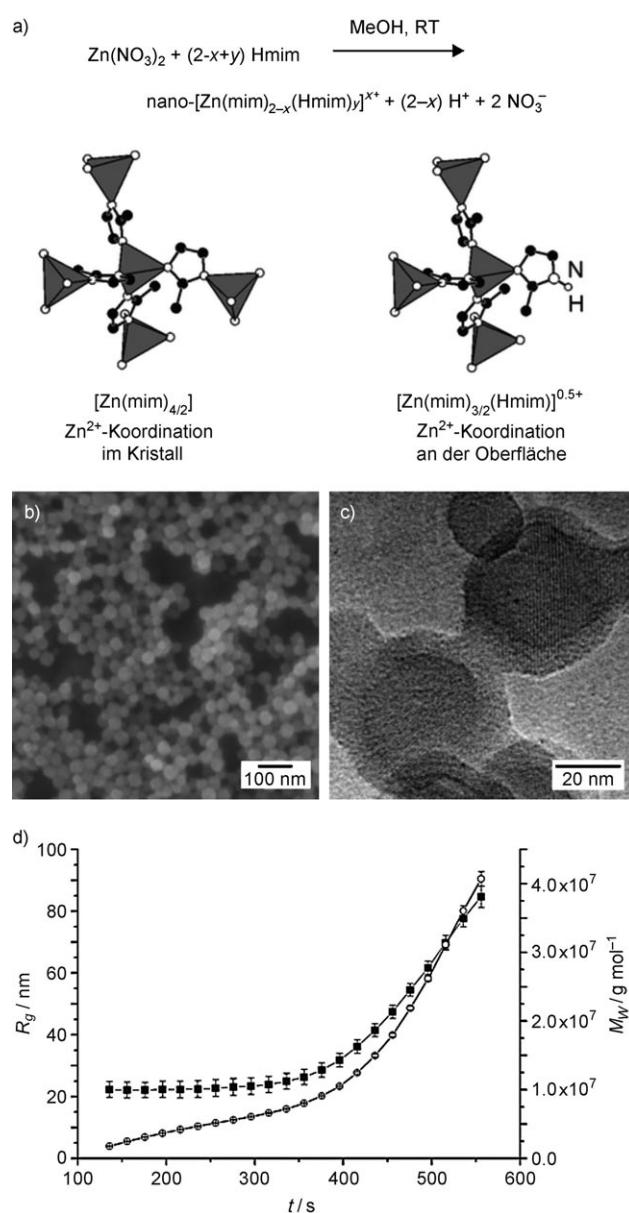


Abbildung 18. a) Synthese von Nano-ZIF-8 mit automatischem Wachstumsstopp bei großem Überschuss an Hmim. b) Rasterelektronenmikroskopiebild und c) HRTEM-Mikroskopiebild von Nanokristallen mit Gitterrändern von ca. 1.2 nm, die den [110]-Ebenen entsprechen. d) Wachstum und Aggregation kleiner ZIF-8-Primärkristalle mit $R_g \approx 20$ nm (Zn/Hmim/MeOH 1.5:1000). Auftragung von Gyrationstrahlungsradius R_g (■) und gewichtsgemittelte Partikelmasse M_w (○) gegen die Zeit. Nach Lit. [68]. Copyright 2009 American Chemical Society.

Kristallisation von ZIF-8 verursacht. Dieser nimmt mit zunehmendem Volumen/Oberfläche-Verhältnis ab. Ein Überschuss an neutralem Hmim stoppt daher das Wachstum und stabilisiert positiv geladene Nanokristalle (nicht vollständig kompensierte Zn^{2+} -Ladung; Abbildung 18). Bestätigt wird dies durch das ζ -Potential von +55 mV, das für stabile Dispersions von ZIF-8-Nanokristallen in Methanol gemessen wurde. Ähnliches gilt für die mithilfe von TLS beobachtete homogene Nukleation und das Wachstum von HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$).^[70] Eine verdünnte Solvothermallösung aus

Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und H₃btc im molaren Verhältnis von 3:2 in Wasser/Ethanol (1:1) wurde schnell von 85 °C auf 25 °C gekühlt, direkt in die Streuzellen filtriert und mit TLS untersucht. Zusätzlich wurden Ex-situ-SEM-Untersuchungen in den unterschiedlichen Wachstumsstadien durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Nanopartikelproben an Goldoberflächen „eingefangen“, die mit einer haftenden SAM mit COOH-Endgruppen versehen waren (siehe Abschnitt 2.3).

Die ermittelten Daten belegen ein Wachstum von [Cu₃(btc)₂] aus der Solvothermalösung durch kontinuierliche langsame Nukleation parallel zum schnellen Kristallwachstum. Die Mutterlösung enthält daher kleine und große Kristallite in bimodaler Größenverteilung. Unter den Versuchsbedingungen kam es jenseits einer begrenzenden Partikelgröße von etwa 200 nm zur Aggregation. Dieser Mechanismus scheint auch für die reale Solvothermal synthese von [Cu₃(btc)₂] von Bedeutung zu sein, wie Millange, Walton und Mitarbeiter mit zeitauf lösender energiedispersivem Röntgenbeugung (EDXRD) nachgewiesen haben (Abbildung 19).^[43] Das Verfahren wurde erfolgreich für die In-situ-Untersuchung der Kristallisation zahlreicher anorganischer Materialien und nun erstmals zur Charakterisierung einer MOF-Kristallisation eingesetzt.^[43,71] Die Daten wurden mithilfe des empirischen Avrami-Erofe'ev-Modells analysiert, das für Nukleation und Wachstum aus einem homogenen Medium, z.B. die Kristallisation aus einer Lösung oder einem Gel, genutzt wird. Mit diesem Modell können Geschwindigkeitskonstanten bestimmt und für unterschiedliche Reaktionsbedingungen verglichen werden. Der Avrami-Exponent *n* gibt einen Hinweis auf den Kristallisierungsmechanismus und insbesondere auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Nukleation und Kristallwachstum. Der Wert von *n* = 1.5 deutet an, dass die Kristallisation von der Bildung der Nukleationsstellen und nicht von der Diffusion der reaktiven Spezies an diesen Stellen oder vom Kristallwachstum selbst bestimmt wird. Diese Erkenntnis stimmt mit den anhand von TLS-Untersuchungen an kolloidalem [Cu₃(btc)₂] ermittelten Daten^[70] und mit den Ergebnissen für das in Abschnitt 2.2 und 2.3 beschriebene Wachstum von dünnen Filmen und Einkristallen aus [Cu₃(btc)₂] auf SAMs überein.

Allerdings handelt es sich bei diesem Mechanismus mit geschwindigkeitsbegrenzender Nukleation und schnellem Wachstum sicherlich nicht um ein allgemeines Modell für die MOF-Kristallisation. Andere MOFs können ein ganz anderes Verhalten zeigen, wie z.B. [Zn₄O(bdc)₃] (IRMOF-1), dessen Kristallisation ebenfalls mit TLS untersucht wurde. In diesem Fall nehmen sowohl *M_w* als auch *R_g* kontinuierlich zu, bis es bei einer Partikelgröße über 350 nm zu einer Abscheidung kommt.^[72] Für IRMOF-1 wurde festgestellt, dass die homogene Nukleation im Vergleich zum folgenden Wachstums schritt der Kristallite sehr schnell verläuft. Es dominiert das kontinuierliche Wachstum der ursprünglich gebildeten IRMOF-1-Kerne. TLS-Messungen geben nicht nur Aufschluss über die Partikelgröße und molare Masse. Sind die Partikel größer als 100 nm, liefern TLS-Messungen auch Informationen über die Form der Partikel. Der Logarithmus der Streuintensität *I*(*q*) in normierter Form *P*(*q*) = *I*(*q*)/*I*(*q*=0) zeigt einen charakteristischen Verlauf, d.h. Minima für *P*(*q*) bei hoher Symmetrie (Kugeln, Würfel, Stäbe), und eine sehr

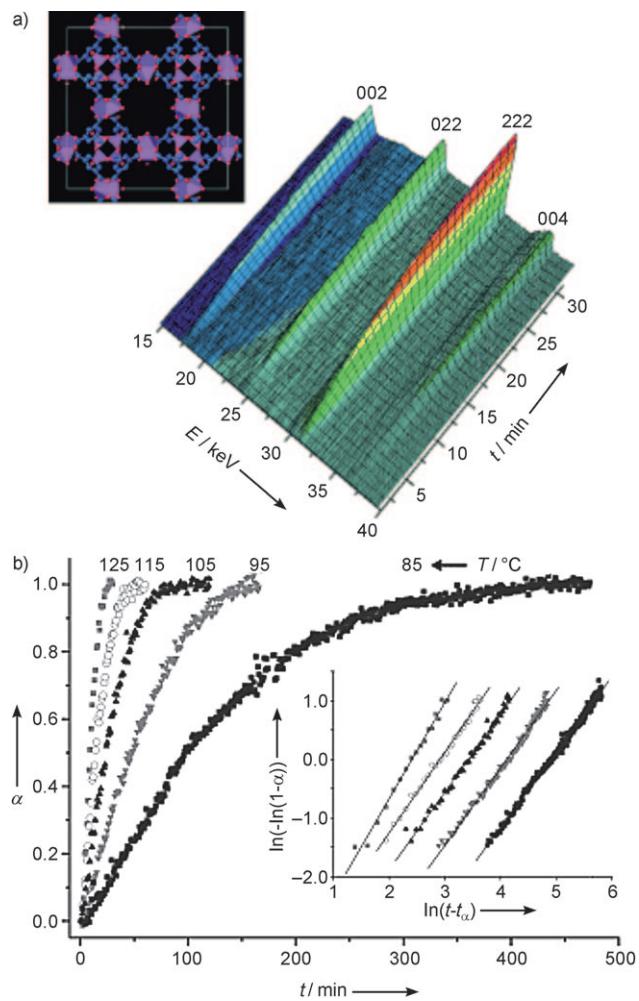


Abbildung 19. a) Zeitaufgelöste In-situ-EDXRD-Spektren für die Kristallisation von [Cu₃(btc)₂] unter Solvothermalbedingungen bei 125 °C. Die Bragg-Peaks sind an der F-zentrierten kubischen Elementarzelle mit *a* = 26.34 Å angegeben. Einschub: [Cu₃(btc)₂]-Struktur mit fünfachsigem koordiniertem Cu als rosafarbene Polyeder, C blau, O rot. b) Kinetische Analyse der Kristallisation von [Cu₃(btc)₂]: Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit, ermittelt durch Integration des [222]-Bragg-Peaks in die EDXRD-Daten. Einschub: Analyse mit dem Verfahren von Sharp und Hancock zur Überprüfung der Anpassung an die Gleichung $\alpha = 1 - \exp\{-k(t-t_0)^{-n}\}$ aus dem Avrami-Erofe'ev-Modell für Nukleation und Wachstum bei Kristallisationen. Die Geraden sind das Ergebnis einer linearen Regressionsanalyse. Nach Lit. [43].

enge Größenverteilung.^[73] Abbildung 20 präsentiert ein Beispiel für Partikel mit einer typischen Größe von 320 nm. Ein erstes Minimum ist bei *q* = 0.01 nm⁻¹ zu sehen, ein zweites bei *q* = 0.02 nm⁻¹. Offensichtlich wachsen IRMOF-1-Strukturen von Anfang an in Form perfekter Würfel. Nukleation und Wachstum scheinen gut voneinander getrennt zu sein, da die charakteristischen Merkmale von *P*(*q*) nur an nahezu monodispersen Proben zu beobachten sind. Bei diesem Mechanismus lassen sich größenselektierte Partikel erhalten, indem man das Wachstum in einer bestimmten Phase durch Zusatz eines Oberflächenliganden anhält; dieses Verfahren ist analog zur kolloidchemischen Synthese von Halbleiter-Quantenpunkten.^[74]

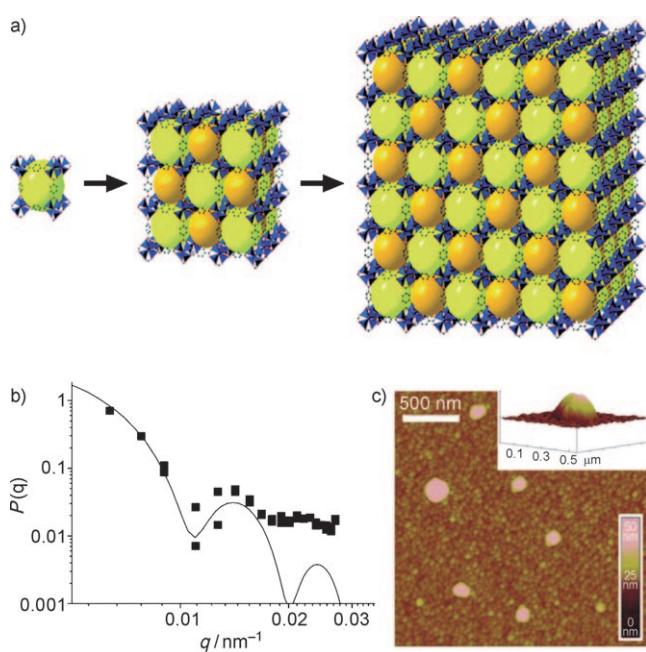


Abbildung 20. a) Wachstums eines IRMOF-1-Nanokristalls (schematisch). b) Partikelstreufaktor von IRMOF-1-Nanokristallen. Der Gyrationstradius der Kristalle beträgt 320 nm. c) Wachstumstopf von IRMOF-1-Kristalliten durch Zugabe von Perfluormethylbenzolcarboxylat (pfmbc) bei einem molaren Verhältnis bdc/pfmbc von 1:5. Das AFM-Bild zeigt Partikel, die durch „Fischen“ im verdünnten Kolloid auf einem Substrat mit COOH-Endgruppen eingefangen wurden. Nach Lit. [72]. Copyright 2007 American Chemical Society.

Für diesen Zweck wurde Perfluormethylbenzolcarboxylat (pfmbc) eingesetzt, das wahrscheinlich an Zn_4O -Gruppen an der Oberfläche bindet (Abbildung 20). Die entsprechende molekulare Referenzverbindung $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{pfmbc})_6]$ ist bekannt.^[75] Der Ligand pfmbc konkurriert mit bdc um die Koordination an die $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Einheiten der Oberfläche; außerdem bewirkt der pfmbc-Zusatz, dass die Partikelgröße von anfänglich $R_g = 300 \text{ nm}$ auf $R_g = 150 \text{ nm}$ abnimmt. Die resultierenden Partikel mit pfmbc-Oberflächenliganden bilden über einen Zeitraum von Wochen bei 25°C sehr stabile Kolloide, während sich ohne pfmbc-Zusatz die Partikel im Laufe der Zeit absetzen. Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die Bildungsmechanismen und Kristallisierungsprozesse von MOFs als weiche organisch-anorganische Hybridmaterialien, mit Ähnlichkeiten einerseits zu anorganischen Festkörperstrukturen und Gerüsten und andererseits zu weniger streng geordneten organischen Polymeren, sicherlich so komplex und möglicherweise so vielfältig sind wie die Verbindungen selbst. Dies schließt auch die Wechselwirkungen der relevanten Wachstumsintermediate an der Flüssig-fest-Grenzfläche eines MOF ein.

Das zweite mit EDXRD untersuchte System war Eisen(III)-terephthalat mit MIL-53-Struktur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH},\text{F})\cdot(\text{bdc})\cdot\text{H}_2\text{O}]$.^[43] Es stellte sich heraus, dass bei der Kristallisation von MIL-53 vorübergehend auch eine weitere, mit MOF-235 verwandte kristalline Phase vorhanden ist,^[35] in der Triplete von Eisen(III)-oxyttaedern durch Terephthalatligan-

den miteinander verbunden und in der porösen Struktur gefangen sind. Das zeigt, wie empfindlich das System gegenüber den Bedingungen und der Auswahl der Komponenten, einschließlich der Lösungsmittel, Gegenionen und Zusätze, ist.

5.2. Koordinationsmodulation zur formselektiven Synthese von MOF-Nanopartikeln

Vor kurzem erweiterten Kitagawa und Mitarbeiter das von Fischer und Mitarbeitern eingeführte Konzept der Nutzung blockierender Liganden^[72] (Abbildung 20) auf das Wachstum von MOF-Nanokristallen nach dem allgemeineren Konzept der Koordinationsmodulation, das die Steuerung der Nukleation und Form von $[\text{M}(\text{L})(\text{P})_{0.5}]$ -MOFs ermöglicht (Abbildung 21).^[76] Das solvothermale Wachstum von $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ wurde durch Zugabe verschiedener Mengen an Essigsäure moduliert, die in den verschiedenen Nukleations- und Wachstumsphasen mit H_2ndc um die Koordination an die Cu^{2+} -Zentren des wachsenden MOF konkurriert. Das Wachstum der Nanostäbe erfolgte in [001]-Richtung durch Verschmelzen kleiner Kerne vorwiegend über Cu-dabco-Koordination. Die andere Wachstumsorientierung, [100], erfordert die Cu-ndc-Koordination (siehe Abschnitt 2.3 über das schichtweise Wachstum von MOFs). Diese Cu-ndc-Wechselwirkung zur Bildung der MOF-Schichten wird durch das Vorhandensein von Essigsäure als Modulator erschwert, weil sowohl ndc als auch das Acetat über Carboxylatfunktionen verfügen. Somit begünstigt die selektive Koordinationsmodulation das Kristallwachstum in [001]-Richtung. Interessanterweise adsorbierten unter Koordinationsmodulation gewachsene $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ -Nanostäbe deutlich mehr N_2 und CO_2 als auf gewöhnlichem Weg hergestellte mikrokristalline $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$ -Pulver. Die Autoren führen diesen Unterschied auf das größere Ausmaß an Strukturdefekten in letztgenanntem Material zurück. Eine Koordination von Essigsäure konnte allerdings weder während der Kristallisation (wie in Abbildung 21a angedeutet) noch in als Pulver isolierten Nanostäben direkt nachgewiesen werden. Auch die Herstellung und Charakterisierung definierter und stabiler SAMs aus organischen Liganden auf einer Kristallfläche eines MOF (d.h. „SAM@MOF“) wurde bisher nicht dokumentiert.

Sanchez, Férey und Mitarbeiter bedienten sich einer ähnlichen Koordinationsmodulation für die Synthese von Nanokristalliten aus MIL-89 $[(\text{X})\text{Fe}_3\text{O}(\text{muc})_3\cdot n\text{Solv}]$ ($\text{muc} = (2E,4E)\text{-Hexa-2,4-diendicarboxylat} = \text{trans,trans-muconat}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}; \text{CH}_3\text{COO}$; $\text{Solv} = \text{Lösungsmittel}$, z.B. Ethanol, Methanol, Wasser).^[77] Nur die Verwendung des trimeren Acetats $[(\text{X})\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}$), anstelle von Eisen(III)-chlorid oder Nitrat, in Verbindung mit Muconsäure führte bei geeigneter Temperatur, Konzentration und Synthesedauer zur Bildung transparenter monolithischer Gele. Die Konkurrenz zwischen einem Dicarboxylat als Brückenligand und einem Monocarboxylat als Modifikator erschwert die Bildung größerer MIL-89-Kristalle, was die Steuerung der Partikelgröße auf der Nanoskala erleichtert und damit die Gelbildung ermöglicht. Lichtstreuungs- und TEM-Untersuchungen in der frühen Wachstumsphase

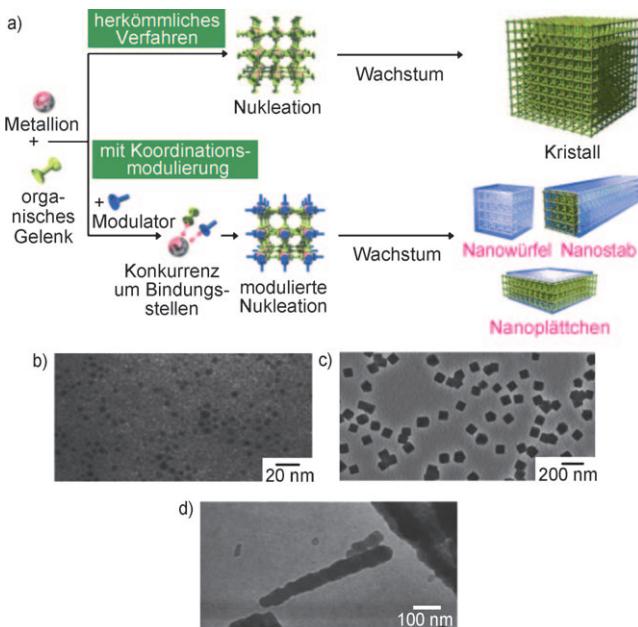


Abbildung 21. a) Koordinationsmoduliertes Wachstum von MOF-Nanokristallen. Die Nukleation wird durch Zusätze gesteuert, die über die gleiche funktionelle Gruppe verfügen wie die organischen Linker und deren Koordination an die Metallionen verhindern. Die Konkurrenz zwischen den Zusätzen und Wachstumsspezies (Linkern) führt zu einer selektiven Koordination (angedeutet durch blaue Schalen), und ein anisotropes Wachstum wird gefördert. b-d) Koordinationsmoduliertes Wachstum von $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]$, beobachtet mithilfe von Ex-situ-TEM-Verfahren. Aufnahmen der Proben nach b) 15 min, c) 20 min und d) 1 h Reaktionsdauer zeigen in Übereinstimmung mit (a) verschiedene Nanokristallarten. Nach Lit. [76].

(10 Minuten, 60 °C) zeigten Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20–40 nm. MIL-89-Sole wurden zur Herstellung homogener dünner Filmen durch Tauchbeschichtung eingesetzt. Mithilfe von Synchrotron-XRD-Verfahren wurden die Materialien charakterisiert, um die abgeschiedene Phase zu identifizieren. Dieses Verfahren weist Ähnlichkeiten zur Kolloidchemie von ZIF-8 auf (Abschnitt 5.1). Auch hier wird das Wachstum durch Inhaltsstoffe der Solvothermallösung moduliert und schließlich gestoppt, ohne dass oberflächenaktive Substanzen oder sonstige Zusätze erforderlich sind.^[68] Die Nano-MOFs haben sich als geeignete Keime für die solvothermale Herstellung millimeterdicker dichter und homogener MOF-Membranen erwiesen.^[78]

6. Atomistische Simulationen von MOF-Oberflächen und MOF-Wachstum

Schon früh haben atomistische theoretische Simulationen sehr zum Verständnis und der weiteren Entwicklung von MOFs und PCPs beigetragen.^[79] Dies war vorwiegend darauf zurückzuführen, dass es bereits Protokolle für die Simulation von Wirt-Gast-Wechselwirkungen für Zeolith-artige poröse Festkörper gab.^[80] Bei diesen Rechnungen werden die experimentell ermittelten Strukturen verwendet und parametrisierte klassische molekulmechanische Potentiale eingesetzt, um die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast zu be-

schreiben. Durch ein Monte-Carlo-Verfahren im großkanonischen Ensemble (GCMC) kann die Druckabhängigkeit der Beladung eines porösen Materials simuliert werden.^[81] Interessanterweise wurden sogar nichtexistente MOF-Strukturen, die aus bekannten Strukturen extrapoliert wurden, studiert, um die Tendenzen beispielsweise der Wasserstoffadsorption zu untersuchen.^[82] Ein noch besseres Beispiel für die Bedeutung von atomistischen Simulationen ist die Tatsache, dass bereits zwei Jahre vor Veröffentlichung der ersten experimentellen Ergebnisse zur Mobilität von Gastmolekülen^[83] erste theoretische Simulationen durchgeführt wurden.^[84]

Die meisten theoretischen Untersuchungen beschäftigten sich jedoch vornehmlich mit idealen kristallinen Systemen unter Verwendung periodischer Randbedingungen. Auch bei den wenigen Ausnahmen, bei denen nichtperiodische Clustermodelle zum Einsatz kamen, wurde ein ideales periodisches Gerüst nachgeahmt. Nur sehr wenige Rechnungen behandelten Defekte und Unordnung im Gerüst^[85] oder unbekannte Strukturen und Topologien.^[86] Die Diskussion der verfügbaren experimentellen Daten zu SURMOFs zeigt deutlich, dass der wichtigste „Defekt“ die Oberfläche selbst ist, die aus einem Bruch der periodischen Randbedingungen in einer Richtung resultiert. Obwohl relevant, wurde diese besondere Situation bisher noch nicht theoretisch untersucht.^[87] Auch war das damit zusammenhängende MOF-Wachstum an der Oberfläche noch nicht Gegenstand von Computersimulationen. Zweifellos ist eine atomistische Beschreibung der Struktur einer MOF-Oberfläche, wie die möglicherweise mit Acetatgruppen bedeckte [111]-Oberfläche von $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ in Abbildung 22, sehr wichtig für die zukünftige Entwicklung. Es erinnert an die Situation, als Berechnungen der elektronischen Struktur und experimentelle Messungen kombiniert wurden, um die von der einfachen Festkörperstruktur stark abweichende komplexe Struktur an der rekonstruierten Siliciumoberfläche zu erklären.^[88]

In diesem Abschnitt sollen die ersten Versuche jenseits einer idealen kristallinen Struktur kurz zusammengefasst werden. Insgesamt gesehen ist man jedoch noch weit von einer Untersuchung der MOF-Oberfläche entfernt. In diesem Zusammenhang sollen auch die mit der Beschreibung solcher Systeme verbundenen Schwierigkeiten kommentiert und Richtlinien für die weitere Entwicklung dargestellt werden. Theoretische Untersuchungen von MOF-Oberflächen, Grenzflächen oder Wachstumsmechanismen fehlen bisher allerdings noch gänzlich. Ein essenzieller Bestandteil einer theoretischen Untersuchung von MOF-Oberflächen oder jeglicher nichtideal kristalliner Strukturen ist ein Modell, das auch die Wechselwirkungen innerhalb der Gerüststruktur berücksichtigt. Quantenmechanische Methoden, beispielsweise auf der Grundlage der periodischen Dichtefunktionaltheorie (DFT), sind grundsätzlich geeignet, aufgrund der Größe der Systeme und der Notwendigkeit, zahlreiche Konfigurationen zu analysieren, können sie jedoch häufig nicht genutzt werden.^[79b] Somit müssen flexible molekulmechanische Methoden eingesetzt werden, doch vollständig flexible Kraftfelder, die Wechselwirkungen innerhalb der Gerüststruktur insbesondere für anorganische Fragmente reproduzieren können, sind selten. Eines der ersten flexiblen Kraft-

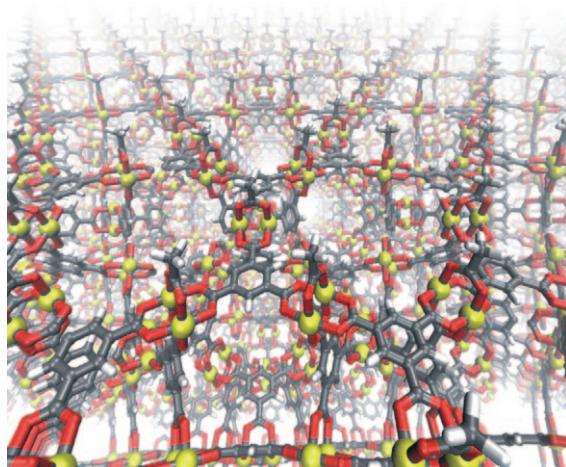


Abbildung 22. Ansicht einer mit Acetatliganden besetzten [111]-Oberfläche von $[Cu_3(btc)_2]$, berechnet mit einem flexiblen Kraftfeld für schaufelradförmige Kupfersysteme.^[94]

felder wurde von Greathouse und Allendorf zur Untersuchung der Wechselwirkung von Wassermolekülen mit IRMOF-1 genutzt.^[89] In Übereinstimmung mit dem Experiment wurde ein Zusammenbruch der Struktur bei etwa 4 Gew.-% Wasser beobachtet. In gewisser Weise hängt diese frühe Arbeit indirekt mit dem Wachstumsproblem zusammen, da hier der umgekehrte Prozess des Kollapses der Struktur simuliert wird.

Das Beispiel macht außerdem deutlich, was noch zu einer atomistischen Modellierung des Wachstums von IRMOF-1 fehlt. Für die Metall-Ligandatom-Wechselwirkung wurde eine einfache Zweikörperwechselwirkung genutzt, die eine Konkurrenz von Wasser mit den Carboxylatlinkern um die Koordinationsstellen an Zink ermöglicht. Allerdings berücksichtigt das Modell weder die Protonierung der Carboxylate noch des zentralen Sauerstoffatoms der Zn_4O -Einheit, was das System unphysikalisch einschränkt. Die Modellierung des Wachstums von MOFs erfordert entweder Ab-initio-MD-Simulationen im großen Maßstab^[90] oder verbesserte molekülmechanische Modelle für den Bindungsbruch.^[91]

Einige weitere flexible Kraftfelder wurden entwickelt (für eine Diskussion siehe Lit. [79b]). Kraftfelder für Materialien wie MIL-53^[92] können den „Atmungs“-Effekt dieser Systeme durch Adsorption von Gastmolekülen erklären.^[93] Zwischenphasen mit abwechselnd vergrößerten und geschrumpften Poren könnten als „Strukturdefekt“ im Sinne einer Abweichung von der idealen Kristallstruktur angesehen werden. Weitere flexible molekülmechanische Modelle für IRMOF-Strukturen wurden eingesetzt, um die atomistische Struktur bei Vorhandensein von substituierten Linkern zu bestimmen, die die Symmetrie verringern und zu einer Vielfalt von supramolekularen Isomeren führen.^[85] Vor kurzem wurde ein ab-initio-parametrisiertes Kraftfeld für kovalente organische Netzwerke dazu verwendet, sterische Energien für experimentell nicht charakterisierte Topologien zu berechnen.^[86] Damit wurde auch die Wasserstoffspeicherkapazität noch nicht synthetisierter COFs modelliert.^[82] Alle diese Er-

gebnisse zeigen, dass die zurzeit in Entwicklung befindlichen theoretischen Modelle nicht auf experimentell bestimmte Gerüststrukturen angewiesen sind. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Modellierung von MOF-Oberflächen und -Grenzflächen. Bei der Berechnung der Oberflächen von Festkörpern wie Halbleitern oder Metalloxiden werden die Oberflächen durch Schnitte durch die Festkörperstruktur und Relaxation der nichtabgesättigten Bindungen erzeugt. Für MOF-Hybridmaterialien, die unter Solvothermalbedingungen kristallisiert wurden, können „nichtabgesättigte Bindungen“ jedoch ausgeschlossen werden.^[87] Höchstwahrscheinlich werden die schwächeren koordinativen Metall-Ligand-Bindungen aufgebrochen und die resultierenden Koordinationsstellen an den Metallzentren beispielsweise mit Lösungsmittelmolekülen abgesättigt. So wird davon ausgegangen, dass die in Abbildung 22 gezeigte $[Cu_3(btc)_2]$ -Oberfläche mit Acetamolekülen belegt ist, da bei Zimmertemperatur ein Schichtwachstum von $[Cu_3(btc)_2]$ aus den schaufelradförmigen $Cu_3(CH_3COO)_4$ -SBUs mit Acetatliganden möglich ist.^[20] Im Allgemeinen konkurrieren die Lösungsmittelmoleküle mit den Linkern um Koordinationsstellen am Metall. Die atomistische Modellierung einer MOF-Oberfläche sollte daher auch Solvationseffekte berücksichtigen. Diese Wechselwirkungen können sich bei Koordinationsverbindungen von den rein dispersiven und elektrostatischen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) in organischen Systemen wie Proteinen unterscheiden, da Koordinationsbindungen eine Rolle spielen. Dies zeigt wiederum, dass die Oberflächenstruktur und der Wachstumsmechanismus zusammenhängen und daher in Zukunft verbesserte theoretische Modelle entwickelt werden müssen.

7. Schlussfolgerungen

Im Laufe der jahrzehntelangen Forschung an porösen Koordinationspolymeren wurde über Tausende von Verbindungen berichtet, die mehr oder weniger für die Definition von PCPs und MOFs relevant sein könnten. Die meisten Arbeiten beschäftigten sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung von MOFs sowie mit der Entwicklung von Prinzipien oder Konzepten für die MOF-Synthese und dem Verständnis der erzeugten Strukturen. Die Schlüsseleigenschaften von MOF-Strukturen – ihre Porosität und der angepasste Koordinationsraum – wurden im Zusammenhang mit Wirt-Gast-Phänomenen wie Gasspeicherung und -trennung, Katalyse, Wirkstoff-Freisetzung, biologischer Bildgebung usw. umfassend untersucht. Flexible Gerüststrukturen, deren Eigenschaften von externen Einflüssen bestimmt werden können, darunter die Redoxaktivität und möglicherweise die Leitfähigkeit für Elektronen und Ionen, gewinnen zunehmend an Bedeutung. Alle diese Aspekte der PCP- und MOF-Forschung wurden ausgedehnt untersucht und in der Einleitung zusammengefasst.^[1–8] Die für diesen Aufsatz ausgewählten Beispiele unterscheiden sich insofern, als ihr Schwerpunkt nicht auf neuen MOF-Verbindungen oder modifizierten Eigenschaften liegt, die die Synthese eines neuartigen MOF-Materials erfordern. Es ist vielmehr beabsichtigt, die Perspektiven der Chemie an dünnen Filmen,

(Nano)Kristallen und Oberflächen bekannter MOF-Materialien zu beleuchten. Neuartige funktionelle Systeme und eine Erweiterung der Anwendungen von der Sensortechnologie zu „intelligenten“ Membranen und Mikroreaktoren erfordern die Herstellung von MOF-Materialien mit den gewünschten Eigenschaften in vielfältigen Größen, Formen und Orientierungen, darunter auch glatte und kristalline nanoskalige Mehrschichtsysteme sowie homogene und defektfreie mikrometerdicke Filme auf einem entsprechenden Substrat.^[14] Die gewählten MOF-Materialien müssen als poröse Nanokristalle oder Module zur Verfügung stehen, die nach einem gewünschten Muster manipuliert und positioniert werden können.

Wie in der klassischen anorganischen Materialchemie und -technologie werden kristalline Heterostrukturen mit definierten Architekturen und abrupten Grenzflächen zwischen den einzelnen Domänen neue, über das Festkörpergerüst und die Linkerfunktionalisierung hinausgehende Möglichkeiten eröffnen. Damit verbunden ist die Oberflächenchemie der MOF-Kristallite. Die Übertragung von Prinzipien des epitaxialen Flüssigphasenwachstums von Kristallen auf Substratkristallen oder Matrizen auf MOFs, wie sie anhand der Beispiele für das schichtweise Wachstum und das hetero- und homoepitaxiale Wachstum freistehender Hybridkristalle von anisotropen und isotropen MOFs gezeigt wurde, ist ein weiterer wichtiger Schritt in diese Richtung. Allerdings fehlen bisher sowohl experimentelle als auch theoretische Detailkenntnisse der MOF-Oberflächenchemie auf molekularer Ebene. Hier könnte die In-situ-AFM-Untersuchung des schichtweisen Wachstums von $[Cu_3(btc)_2]$ einen Beitrag leisten, ebenso wie In-situ-Untersuchungen der Kristallisation von $[Cu_3(btc)_2]$ aus einer realen Solvothermällösung.

Die Oberflächenchemie von MOFs und die Chemie von (Nano-)MOFs an Oberflächen werden ebenso wie die Charakterisierung der Grenzflächen zwischen unterschiedlichen MOFs und der Bindungseigenschaften von Liganden und anderen funktionellen Gruppen an unterschiedliche Oberflächen der MOF-Kristallite an Bedeutung gewinnen. Der Einfluss von Oberflächenrekonstruktionseffekten, Oberflächenenergien und großen- und formabhängigen Effekten auf diese Parameter muss untersucht werden. Schließlich muss die Lücke zwischen dem sich schnell entwickelnden Gebiet der supramolekularen Koordinationschemie an Gas-Festkörper-Grenzflächen,^[95] einschließlich der Anlagerung zweidimensionaler Metall-organischer Koordinationspolymere auf geeigneten Substraten, und der MOF-Oberflächenchemie an der Flüssig-fest-Grenzfläche, geschlossen werden.

Eingegangen am 25. April 2010

- [1] a) R. Robson, *Dalton Trans.* **2008**, 5113–5131; b) eine Einführung in das Gebiet der MOFs gibt das Themenheft *Metal-Organic Frameworks* (Hrsg.: J. Long, O. M. Yaghi), *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1201–1508.
- [2] a) G. Férey, *Struct. Bonding* **2009**, 132, 87–134; b) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1380–1399; c) G. Férey, *Dalton Trans.* **2009**, 4400–4415; d) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191–214.

- [3] a) J. Seo, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 3–20; b) S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 240–279; c) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1228–1236; d) S. Bureekaew, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 014108; e) S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2490–2509; f) M. Higuchi, S. Horike, S. Kitagawa, *Supramol. Chem.* **2007**, 19, 75–78; g) T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 36–44; h) U. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2420–2429.
- [4] a) M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1782–1789; b) O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1035–1043; c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3–14; d) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705–714.
- [5] a) M. Kawano, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2592–2605; b) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 770–818; c) A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2127–2157.
- [6] a) R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Q. Yuan, D. Zhao, W. J. Zhuang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042–3066; b) Y. G. Huang, F. L. Jiang, M. C. Hong, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2814–2834; c) D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7638–7649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7502–7513; d) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284–1293; e) J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477–1504; f) S. Q. Ma, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 2235–2251; g) L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294–1314; h) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330–1352; i) C. Z. Mu, F. Xu, W. Lei, *Annu. Rep. Prog. Chem.* **2007**, 19, 1345–1356.
- [7] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1257–1283.
- [8] M. O’Keeffe, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1215–1217.
- [9] a) F. Di Renzo, F. Fajula, *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects* **2005**, 157, 1–12; b) T. Bein, S. Mintova, *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects* **2005**, 157, 263–288; c) H. Jiang, B. Q. Zhang, Y. S. Lin, Y. D. Li, *Chin. Sci. Bull.* **2004**, 49, 2547–2554; d) E. E. McLeary, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 198–220.
- [10] a) A. S. T. Chiang, K. J. Chao, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, 62, 1899–1910; b) L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2494–2513.
- [11] T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 132–137.
- [12] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C. A. Mirkin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1218–1227.
- [13] L. Catala, F. Volatron, D. Brinzei, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3360–3370.
- [14] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1418–1429.
- [15] M. Kind, C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* **2009**, 84, 230–278.
- [16] a) B. C. Bunker, P. C. Rieke, B. J. Tarasevich, A. A. Campbell, G. E. Fryxell, G. L. Graff, L. Song, J. Liu, J. W. Virden, G. L. McVay, *Science* **1994**, 264, 48–55; b) S. Feng, T. Bein, *Nature* **1994**, 368, 834–836; c) J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4500–4509; d) F. C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 711–723; e) J. W. P. Hsu, Z. R. Tian, N. C. Simmons, C. M. Matzke, J. A. Voigt, J. Liu, *Nano Lett.* **2005**, 5, 83–86; f) J. S. Lee, Y.-J. Lee, E. L. Tae, Y. S. Park, K. B. Yoon, *Science* **2003**, 301, 818–821;

- g) D. Wang, J. Liu, Q. Huo, Z. Nie, W. Lu, R. E. Williford, Y.-B. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13670–13671.
- [17] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744.
- [18] a) E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054–8055; b) E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 380–386.
- [19] C. Scherb, A. Schödel, T. Bein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5861–5863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5777–5779.
- [20] a) 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; b) C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, C. Ocal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7257–7261; c) O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5138–5142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5038–5041; d) O. Shekhah, H. Wang, T. Strunskus, P. Cyganik, D. Zacher, R. Fischer, C. Wöll, *Langmuir* **2007**, *23*, 7440–7442.
- [21] a) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237; b) *Multilayer Thin Films* (Hrsg.: G. Decher, J. B. Schlenoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; c) K. Ariga, J. P. Hill, Q. M. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319–2340.
- [22] a) H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618–620; b) H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, S. Akhter, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2597–2601; c) H. G. Hong, D. D. Sackett, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 521–527; d) H.-N. Kim, S. W. Keller, T. E. Mallouk, J. Schmitt, G. Decher, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1414–1421.
- [23] a) H. C. Yang, K. Aoki, H. G. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S. K. Yau, C. M. Bell, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11855–11862; b) C. M. Bell, S. W. Keller, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 225–232; c) C. M. Bell, M. F. Arendt, L. Gomez, R. H. Schmeh, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8374–8375.
- [24] a) S. Cobo, G. Molnar, J. A. Real, A. Boussekou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5918–5921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786–5789; b) G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Boussekou, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2163–2167; c) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sanchez-Royo, M. C. Munoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9106–9109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8944–8947; d) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4861–4865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4767–4771.
- [25] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnar, N. O. Moussa, P. A. Szilagyi, V. Palfi, C. Vieu, M. C. Munoz, J. A. Real, A. Boussekou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6721–6732.
- [26] 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; c) M. Altman, O. Zenkina, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5040–5041; d) 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*, 8913–8915.
- [27] a) J. E. Wong, W. Richtering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 403–412; b) J. J. Cerdà, B. F. Qiao, C. Holm, *Soft Matter* **2009**, *5*, 4412–4425; c) Li, J. Zhang, S. Yang, B. Li, Y. Li, X. Z. Zhang, R. X. Zhuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8835–8840; d) K. C. Wood, H. F. Chuang, R. D. Batten, D. M. Lynn, P. T. Hammond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10207–10212.
- [28] a) S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150; b) U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636; c) B. Xiao, P. S. Wheatley, X. B. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203–1209.
- [29] a) G. Férey, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37–48; b) F. Taulelle, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 397–405; c) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiakai, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042; d) A. Ramanan, M. S. Whittingham, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2419–2421.
- [30] a) K. Seki, W. Mori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380–1385; b) R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6522–6524; c) H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529; d) D. Tanaka, S. Horike, S. Kitagawa, M. Ohba, M. Hasegawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, *Chem. Commun.* **2007**, 3142–3144; e) T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 87–94; f) D. Tanaka, M. Higuchi, S. Horike, R. Matsuda, Y. Kinoshita, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1343–1349.
- [31] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schupbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481–484.
- [32] a) O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 92–93; b) R. Q. Snurr, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *AIChE J.* **2004**, *50*, 1090–1095; c) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- [33] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- [34] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [35] D. J. Tranchmontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- [36] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612–3620.
- [37] B.-Q. Ma, K.-L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912–4914.
- [38] a) D. Zacher, K. Yusenko, A. Bétard, M. Meilikov, T. Ladnorg, O. Shekhah, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2011**, DOI: 10.1002/chem.201002381; b) K. Kanaizuka, R. Haruki, O. Sakata, M. Yoshimoto, Y. Akita, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15778–15779.
- [39] 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.
- [40] O. Zybaylo, O. Shekhah, R. Schmit, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, DOI: 10.1039/b927601g.
- [41] F. Schütt, *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 389–395.
- [42] R. E. Morris, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 327–329.
- [43] F. Millange, M. I. Medina, N. Guillou, G. Férey, K. M. Golden, R. I. Walton, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 775–778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 763–766.
- [44] S. Surblé, F. Milange, C. Serre, G. Férey, R. J. Walton, *Chem. Commun.* **2006**, 1518–1520.
- [45] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1–78.
- [46] J. A. Rood, W. C. Boggess, B. C. Noll, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13675–13682.
- [47] a) M. W. Anderson, L. I. Meza, J. R. Agger, M. P. Attfield, M. Shöäe, C. B. Chong, A. Umemura, C. S. Cundy, *Mater. Surf. Sci.* **2008**, 95–122; b) R. Brent, M. W. Anderson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5407–5410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5327–5330; c) M. B. Roeffaers, R. Ameloot, M. Baruah, H. Uji-i, M. Bulut, G. De Cremer, U. Müller, P. A. Jacobs, J. Hofkens, B. F. Sels, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5763–5772; d) M. W. Anderson, J. R. Agger, L. I. Meza, C. B. Chong, C. S. Cundy, *Faraday Discuss.* **2007**, *136*, 143–156; e) L. I. Meza, M. W. Anderson, J. R. Agger, *Chem. Commun.* **2007**, 2473–

- 2475; f) J. R. Agger, N. Hanif, N. C. S. Cundy, A. P. Wade, S. Dennison, P. A. Rawlinson, M. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 830–839; g) P. Q. Miraglia, B. Yilmaz, J. Warzywoda, S. Bazzana, A. Sacco, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 71–76; h) S. Yamamoto, S. Sugiyama, O. Matsuoka, K. Kohmura, T. Honda, Y. Banno, H. Nozoye, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18474–18482.
- [48] K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, M. Goryl, D. Zacher, Z. Puterova, R. A. Fischer, M. Szymonski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14446–14447.
- [49] M. Shöäéé, J. R. Agger, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Cryst. EngComm* **2008**, *10*, 646–648.
- [50] a) N. S. John, C. Scherb, M. Shöäéé, M. W. Anderson, M. P. Attfield, T. Bein, *Chem. Commun.* **2009**, 6294–6296; b) M. Shöäéé, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8653–8656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8525–8528.
- [51] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*, 2. Aufl., World Scientific, Singapore, **2003**.
- [52] a) *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications* (Hrsg.: A. Jones, M. Hitchman), RSC Publishing, London, **2009**; b) M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5706–5713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5548–5554.
- [53] a) J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11692–11702; b) T.-J. Luo, J. C. MacDonald, G. T. R. Palmore, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4916–4927.
- [54] J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. Del Sesto, A. M. Arif, J. S. Miller, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6613–6625.
- [55] a) S. Ferlay, W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2004**, 788–789; b) P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2310–2312; c) E. F. Brès, S. Ferlay, P. Dechambenoit, H. Leroux, M. W. Hosseini, S. Reyntjens, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1559–1562; d) P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17106–17113; e) P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2009**, 1559–1561; f) B. K. Olmsted, S. Ferlay, P. Dechambenoit, M. W. Hosseini, M. D. Ward, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2841–2847; g) P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 868–870.
- [56] 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.
- [57] S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2009**, 5097–5099.
- [58] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Chem. Commun.* **2009**, 6162–6164.
- [59] Y.-S. Yoo, H.-K. Jeong, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1283–1288.
- [60] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279; b) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [61] a) H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846–850; b) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 689–692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677–680; c) K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
- [62] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6400–6406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6260–6266.
- [63] a) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178; b) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Tauelle, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120–6124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978; c) P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Tauelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774–6780.
- [64] a) N. J. Hinks, A. C. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 330–334; b) B. Xiao, P. J. Byrne, P. S. Wheatley, D. S. Wragg, X. Zhao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, L. Peters, J. S. O. Evans, J. E. Warren, W. Zhou, R. E. Morris, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 289–294.
- [65] a) W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024–9025; b) W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9852–9853; c) K. M. L. Taylor, A. Jin, W. Lin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7836–7839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7722–7725; d) K. M. L. Taylor, W. J. Rieter, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14358–14359; e) W. J. Rieter, K. M. Pott, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11584–11585.
- [66] a) Z. Ni, R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12394; b) S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J. S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 121–124.
- [67] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* **2008**, 3642–3644.
- [68] J. Cravillon, S. Munzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- [69] a) X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1587–1589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559; b) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [70] D. Zacher, J. Liu, K. Huber, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2009**, 1031–1033.
- [71] a) J. Munn, P. Barnes, D. Hausermann, S. A. Axon, J. Klinowski, *Phase Transitions* **1992**, *39*, 129–134; b) R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brien, D. O'Hare, S. M. Clark, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2102–2108; c) R. I. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3201–3209; d) R. I. Walton, F. Millange, D. O'Hare, A. T. Davies, G. Sankar, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 83–90; e) R. Kiebach, N. Pienack, M. E. Ordolff, F. Studt, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1196–1205; f) G. Sankar, T. Okubo, W. Fan, F. Meneau, *Faraday Discuss.* **2007**, *136*, 157–166.
- [72] S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahnmüller, G. Langstein, K. Huber, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5324–5325.
- [73] a) L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1914**, *90*, 219–225; b) P. Mittelbach, G. Porod, *Acta Phys. Austriaca* **1961**, *14*, 185–211.
- [74] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858.
- [75] W. Clegg, D. R. Harbron, C. D. Homan, P. A. Hunt, I. R. Little, B. P. Straughan, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 51–60.
- [76] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- [77] P. Horcajada, C. Serre, D. Gross, C. Boissière, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Férey, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1931–1935.
- [78] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000–16001.
- [79] a) S. Keskin, J. Liu, R. B. Rankin, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2355–2371; b) M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 304–318.
- [80] P. Demontis, G. B. Suffritti, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2845–2878.
- [81] T. Düren, Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237–1247.

- [82] a) T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, *20*, 2683–2689; b) E. Klontzas, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 452–454.
- [83] F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel, J. Kärger, O. M. Yaghi, M. Hesse, U. Müller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2177–2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2123–2126.
- [84] a) L. Sarkisov, T. Düren, R. Q. Snurr, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 211–221; b) A. I. Skouidas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1356–1357.
- [85] a) Y. H. Jhon, M. Cho, H. R. Jeon, I. Park, R. Chang, J. L. C. Rowsell, J. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16618–16625; b) S. Amirjalayer, R. Schmid, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14980–14987.
- [86] R. Schmid, M. Tafipolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12600–12601.
- [87] In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurde die Simulation einer MOF-5-Oberfläche unter Verwendung einer quantenchemischen Methode und eines „Slab“-Modells angestrebt. Weil dabei jedoch ein Schnitt durch die starke C_{carb}-C_{ph}-Bindung ausgeführt wurde, resultierte eine physikalisch nicht sinnvolle Oberfläche: K. Odbadrakh, J. P. Lewis, D. M. Nicholson, T. Petrova, A. Michalkova, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys. C* **2010**, *114*, 3732–3736.
- [88] a) H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 283–347; b) C. B. Duke, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1237–1259.
- [89] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678–10679.
- [90] a) C. Tuma, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4847–4849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4769–4771; b) J. Hafner, L. Benco, T. Bucko, *Top. Catal.* **2006**, *37*, 41–54.
- [91] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396–9409.
- [92] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [93] a) P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808–12814; b) F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Férey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8615–8619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8487–8491.
- [94] S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, R. Schmid, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [95] J. V. Barth, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1533–1541.