



Enantiomerenreine Dünnschichten auf der Basis Metall-organischer Gerüste: orientiertes Wachstum von SURMOFs und enantioselektive Adsorption**

Bo Liu, Osama Shekhah, Hasan K. Arslan, Jinxuan Liu, Christof Wöll* und Roland A. Fischer*

Mikrokristalline, poröse Pulvermaterialien aus Metall-organischen Gerüsten (metal-organic frameworks, MOFs) werden immer intensiver für den Einsatz zur Speicherung und Abtrennung von Gasen sowie deren Anwendungen in der Katalyse erforscht.^[1] Die Notwendigkeit der Integration von MOFs in Sensoren und intelligenten Membranen hat zur Entwicklung zahlreicher Verfahren zur Herstellung von MOF-Beschichtungen geführt.^[2] Dabei hat sich besonders das schichtweise (layer-by-layer, LBL) epitaktische Flüssigphasenwachstum als interessant erwiesen, denn es ermöglicht die automatische und damit kontrollierte Abscheidung von orientierten MOF-Multischichtsystemen (surface-mounted metal-organic frameworks (SURMOFs), Oberflächen-fxierte Metall-organische Gerüste) oder kleinen Kristalliten auf geeignet modifizierten Substraten.^[3] Diese schrittweise MOF-Synthese und -Abscheidung lässt sich mit In-situ-Verfahren (unter anderem UV/Vis-Spektroskopie, Oberflächenplasmonen-Resonanzspektroskopie (SPR) oder einer Quarzkristallmikrowaage (QCM)) verfolgen, wodurch einzigartige Einblicke in den Mechanismus des (SUR)MOF-Wachstums^[4] möglich werden; auch die Herstellung von MOF-basierten Sensoren wird dadurch deutlich vereinfacht.^[5] Das auch mit LPE (liquid phase epitaxy, epitaktisches Flüssigphasenwachstum) bezeichnete Verfahren hat gegenüber anderen Beschichtungsmethoden eine Reihe von Vorteilen; z.B. ermöglicht es die Abscheidung von MOF-(Hetero-)Strukturen,^[6] die Unterdrückung der Interpenetration bei der Herstellung großporiger MOFs^[7] sowie eine Anpassung und Optimierung der chemischen Funktionalität der äußeren SURMOF-Oberfläche.^[8] An HKUST-1-SURMOFs konnten die Einlagerung und anschließende Desorp-

tion von Gastmolekülen an ultradünnen und sehr homogenen Beschichtungen verfolgt werden. Die hohe Homogenität der Schichten ermöglichte dabei die direkte Bestimmung der Diffusionskonstanten.^[9]

Hier werden nun das LPE-Wachstum von $[(\text{Zn}_2((+)\text{cam})_2(\text{dabco}))_n]$ ((+)-cam = (1*R*,3*S*)-(+)-Camphersäure, dabco = 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan) und die Verwendung dieses ersten Beispiels einer enantiomerenreinen SURMOF-Struktur für die direkte Messung der Adsorption eines enantiomeren Gastmolekülpaars mithilfe einer QCM beschrieben. Die Analyten (2*R*,5*R*)-2,5-Hexandiol (R-HDO) und (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol (S-HDO) werden dabei gasförmig (unter Strömungsbedingungen) vorgelegt.

Mikrokristalline MOF-Pulver wurden bereits früher als stationäre Phasen in der Gas-^[10] und Flüssigphasenchromatographie^[11] untersucht. Über die in diesem Zusammenhang durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Diffusion in MOF-Einkristallen wurde bereits berichtet.^[12,13] Kürzlich wurde das LBL-Wachstumsverfahren erstmals für die Beschichtung von Kieselglaskapillaren mit MOF-5 eingesetzt.^[14] Wegen ihrer hohen Porosität, funktionalen Diversität, Flexibilität und ihrer Größen- und Formselektivität gelten enantiomerenreine MOFs als vielversprechende Materialien für die Trennung von Enantiomeren.^[1,10] Es wird erwartet, dass MOFs andere poröse Materialien in ihren Eigenschaften deutlich übertreffen werden. Die Zielsetzung der hier beschriebenen Arbeiten ist die Herstellung enantiomerenreiner SURMOFs über LPE-Wachstum, um im weiteren Verlauf enantioselektive Adsorptionen an gut definierten MOF-Schichten detailliert untersuchen zu können.

Frühere Arbeiten unserer Gruppe^[6] haben gezeigt, dass schichtbasierte Mehrkomponenten-MOFs der allgemeinen Formel $[(\text{M}_2\text{L}_2\text{P})_n]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $\text{L} = \text{Dicarboxylat-Linker}$; $\text{P} = \text{Distickstoffsäulenligand})$ ^[15] sich gut für ein schrittweises LPE-Wachstum eignen. Das hier untersuchte $[(\text{Zn}_2(\text{cam})_2(\text{dabco}))_n]$ ((+)-1 für (+)-cam und (-)-1 für (-)-cam) mit einer anisotropen tetragonalen Kristallstruktur ist eine solche schichtbasierte MOF-Struktur. Sie enthält eine zweikernige „Schaukelrad“-Zinkcarboxylateinheit $\{\text{Zn}_2(\text{COO})_4\text{N}_2\}$ mit verzerrter Oktaedergeometrie, in der diese dimeren Zinkeinheiten durch chirale Camphoratbrücken zu unendlichen, planaren $\{\text{Zn}_2\text{cam}_2\}_n$ -Schichten verbunden werden. Lineare dabco-N-Donorliganden besetzen die axialen Zn-Plätze senkrecht zu den $\{\text{Zn}_2\text{cam}_2\}_n$ -Schichten, wodurch käfigartige dreidimensionale Strukturen entstehen.^[16] Aufgrund der besonderen Struktur ermöglicht dieses System grundsätzlich zwei Wachstumsrichtungen in Abhängigkeit von der Lage der Carboxylat- und Pyridylgruppen (Abbil-

[*] Dr. B. Liu, Prof. Dr. R. A. Fischer

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Organometallische Verbindungen und Werkstoffchemie, Ruhr-Universität Bochum
44870 Bochum (Deutschland)
E-Mail: roland.fischer@rub.de

Dr. O. Shekhah, H. K. Arslan, Dr. J. Liu, Prof. Dr. C. Wöll
Institut für Funktionale Grenzflächen (IFG),
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
76344 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: christof.woell@kit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms Metall-organische Gerüste (SPP1362) gefördert. B. Liu ist Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung. SURMOF = Oberflächen-fxierte Metall-organische Gerüste.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104240> zu finden.

dung 1). Die Herstellung der enantiomerenreinen SURMOFs (+)-**1** oder (-)-**1** erfolgt durch abwechselndes Eintauchen des QCM-Substrats in Ethanol-Lösungen von $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ und äquimolaren (\pm)cam/dabco-Mischungen, wobei nach jedem Schritt mit reinem Ethanol gespült wird (Abbildung 1).^[6] Der Wachstumsprozess (20–40 Zyklen) wurde mithilfe des QCM-

der Oberflächenröntgenbeugung (Oberflächen-XRD) in θ - 2θ -Anordnung (out-of-plane) untersucht (Abbildung 2). Die (110)- und (001)-Röntgenreflexe liegen mit $2\theta = 9.28^\circ$ und 9.22° sehr nahe beieinander, was in guter Übereinstimmung zu den aus der Einkristall Strukturbestimmung erhaltenen Werten ist.^[16] Um die Positionen dieser beiden Reflexe genau

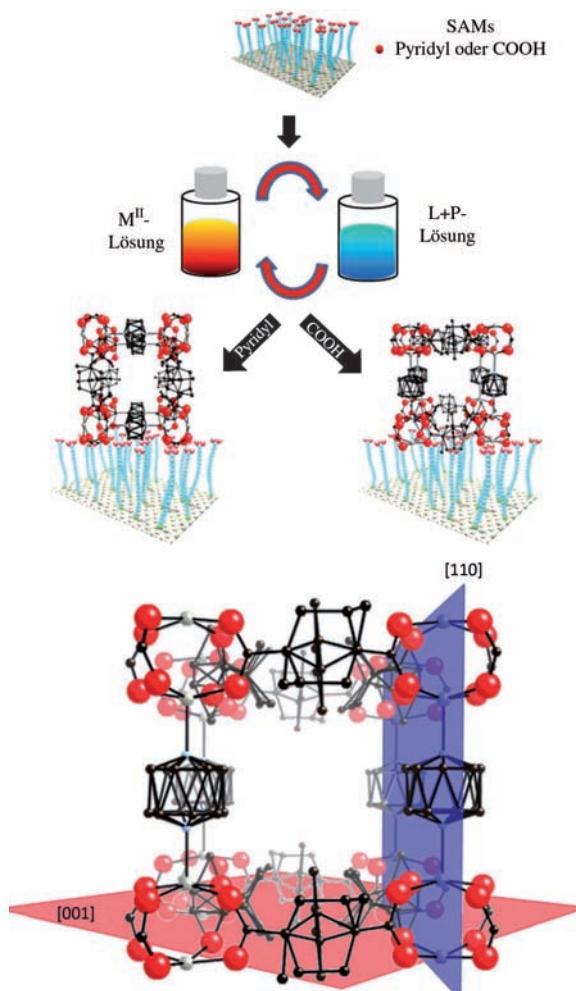


Abbildung 1. Oben: Die beiden Wachstumsrichtungen von $\{[Zn_2(cam)_2(dabco)]_n\}$; unten: schematische Darstellung des (001)-orientierten Wachstums auf Pyridyl-terminierten (PPMT) und des (110)-orientierten Wachstums auf COOH-terminierten (MHDA) SAMs auf Goldsubstraten. Weitere Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen.

Verfahrens *in situ* verfolgt (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Die Orientierung der aufwachsenden SURMOFs kann durch die Verwendung von SAM-modifizierten (SAM = self-assembled monolayer, selbstorganisierte Monoschicht) QCM-Substraten mit verschiedenen funktionellen Endgruppen (Pyridyl oder Carboxylat) sowie durch geeignete Wachstumsbedingungen gesteuert werden.^[6]

Das Wachstum von (+)-**1** in (110)- und (001)-Orientierung auf MHDA- bzw. PPMT-SAMs (MHDA = 16-Mercaptohexadecansäure; PPMT = [4-(4-Pyridyl)phenyl]methanethiol) auf Au-beschichteten QCM-Substraten wurde mithilfe

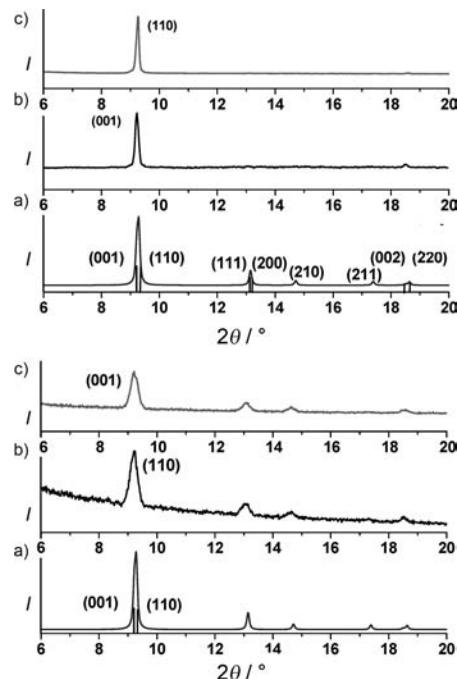


Abbildung 2. Vergleich der XRD-Daten von (+)-**1** mit Referenzdaten. a) Simuliert auf der Grundlage der Volumenstruktur von $\{[Zn_2((+)-cam)_2(dabco)]_n\}$.^[16] Oben: Out-of-Plane-XRD-Daten von (+)-**1**, mit (001)-Orientierung aufgewachsen auf PPMT-SAM/Au (b) und mit (110)-Orientierung auf MHDA-SAM/Au (c). Unten: In-Plane-XRD-Daten von (+)-**1**, aufgewachsen auf PPMT-SAM/Au mit (001)-Orientierung (b) und mit (110)-Orientierung auf MHDA-SAM/Au (c). Alle Proben wurden über LPE-Wachstum auf einem QCM-Substrat (40 Zyklen) hergestellt.

bestimmen zu können, wurden die XRD-Reflexpositionen durch Referenzierung auf die Beugungsreflexe des Au-Substrats kalibriert. Die (220)- und (002)-Beugungsreflexe lassen sich jedoch deutlich unterscheiden. Die unter streifendem Einfall (in-plane) gemessenen XRD-Daten für die SURMOFs (+)-**1** beider Orientierungen stimmen gut mit den simulierten Diffraktogrammen der Kristallstruktur überein (Abbildung 2). Um die Reproduzierbarkeit und die Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche zu überprüfen, wurden unabhängig voneinander Out-of-Plane-XRD-Messungen an zwei weiteren Probenpaaren durchgeführt. Die entsprechenden Befunde stimmen im Rahmen der Fehlerbalken gut überein (Abbildungen S2 und S3 der Hintergrundinformationen). Die IR-Spektren der SURMOFs (+)-**1** beider Orientierungen zeigen keine Unterschiede (Abbildung S4 der Hintergrundinformationen). Analog dazu wurde das enantiomere (-)-**1** mit (110)-Orientierung auf einem MHDA-SAM hergestellt und mithilfe des XRD-Verfahrens charakterisiert (Abbildung S5 der Hintergrundinformationen).

nen). Wie erwartet stimmten die Daten vollständig mit denen für (+)-**1** überein.

Die funktionellen Endgruppen von SAMs ermöglichen somit die Steuerung der Nukleation des SURMOF-Wachstums.^[17] Der Einfluss von SAMs auf die SURMOF-Orientierung wurde bereits in der Vergangenheit im Detail untersucht.^[3-9] Nach der Behandlung mit $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ binden die an der Oberfläche der MHDA-SAM exponierten Carboxylatgruppen durch Substitution der Acetatgruppen aus der äquatorialen Ebene der schaufelradförmigen Zinkdimer-Carboxylateinheiten, und entsprechend ergibt sich ein Wachstum der SURMOF entlang der kristallographischen (110)-Richtung. Das anschließende Eintauchen in die (+)-cam/dabco-Mischung führt zur Besetzung der axialen Plätze an den Zn-Dimeren durch dabco und der Plätze in der äquatorialen Ebene durch (+)-cam. Im Unterschied dazu koordinieren die Pyridyleinheiten an der PPMT-SAM-Oberfläche an die axialen Plätze der Zinkdimere und induzieren somit ein Wachstum entlang der (001)-Orientierung.

Die Quarzkristallmikrowaage (QCM) ist ein höchst empfindliches Gerät, mit dem Massenänderungen im Nanogrammbereich gemessen werden können. Die Abscheidung der enantiomerenreinen SURMOFs (+)-**1** und (−)-**1** direkt auf dem QCM-Substrat ermöglicht ein Verfolgen der Adsorptionskinetik der enantiomeren Moleküle mit QCM und damit eine Abschätzung der Adsorptionsenantioselektivität der MOF-Dünnenschicht. Da die $\{Zn_2cam\}_n$ -Schichten sehr dicht gepackt und damit für die eintreffenden Moleküle unzugänglich sind, kann für (110)- und (001)-orientierten Proben die Eindiffusion lediglich über den Zwischenraum der durch dabco-Säulen-Linker abgestützten Schichten erfolgen (Abbildung 1). Anhand der SURMOFs (+)-**1** und (−)-**1** mit (110)-Orientierung haben wir die Adsorption von R- und S-HDO aus der Gasphase (Dampf) unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen mit Stickstoffgas als Träger untersucht. HDO wurde wegen der passenden Porengrößen und der Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken mit den Zn-Carboxylat-Gruppen der Käfigstruktur gewählt.^[18]

In Tabelle 1 werden die Werte für die Sättigungsadsorption (bei 800 min Behandlung) von R- und S-HDO an den SURMOFs (+)-**1** und (−)-**1** miteinander verglichen. Die Daten zeigen, dass die insgesamt von (+)-**1** adsorbierte Menge an R-HDO etwa um den Faktor 1.5 größer ist als jene an S-HDO. Die (−)-**1**-Struktur zeigt eine umgekehrte Selektivität, d.h., die Adsorption von S-HDO ist 1.5-mal stärker als jene von R-HDO. Dieser signifikante Unterschied ist auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen von R- und S-HDO mit den die (+)- bzw. (−)-Formen des Camphorats enthaltenden SURMOFs zurückzuführen. Die QCM-Adsorptionsprofile sind in Abbildung 3 gezeigt. Anders als bei einem aminosäurebasierten, als polykristallines Pulver eingesetzten enantiomerenreinen MOF ($[Ni_2(asp)_2(bipy)]$, $asp = L$ -Asparaginsäure, $bipy = 4,4'$ -Bipyridin), der lediglich eine recht geringe Enantioselektivität der R/S-HDO-Adsorption ergibt,^[18] sind die Unterschiede zwischen den beiden Enantiomeren bei unseren Experimenten beträchtlich.

Vor jedem Adsorptionsexperiment wurde die entsprechende SURMOF-Probe aktiviert (Vakuumbehandlung bei Raumtemperatur), um die im Gerüst gebundenen Lösungs-

Tabelle 1: Spezifische Aufnahme [$\mu\text{g cm}^{-2}$] der enantiomeren Moleküle R- und S-HDO aus der Gasphase an den (110)-orientierten SURMOFs $\{[Zn_2((+)-cam)_2(dabco)]_n\}$ ((+)-**1**) und $\{[Zn_2((+)-cam)_2(dabco)]_n\}$ ((−)-**1**).^[a]

	(+)- 1	(−)- 1
R-HDO	0.388	0.211
S-HDO	0.254	0.321
Enantioselektivität ^[b]	1.55 (0.64) ^[c]	0.66 (1.52) ^[c]

[a] Sättigungsadsorptionswert. [b] Enantioselektivität bezeichnet das Verhältnis des Sättigungsadsorptionswertes (nach 800 min Einwirkung) von R-HDO/S-HDO. [c] Verhältnis von S-HDO/R-HDO.

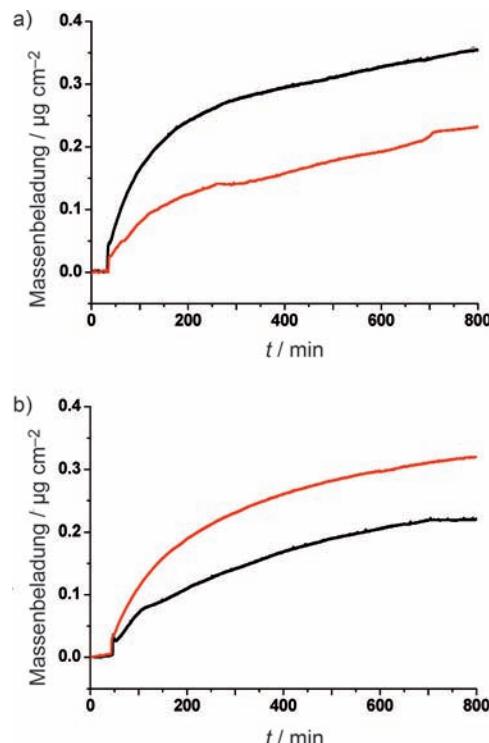


Abbildung 3: QCM-Profile der spezifischen Aufnahme jedes Enantiomers aus der Gasphase: a) R- (schwarz) und S-HDO (rot) über (+)-**1** (20 Zyklen) und b) R- (schwarz) und S-HDO (rot) über (−)-**1** (20 Zyklen). Wir führen die Unterschiede bei den sich nach längerer Zeit einstellenden absoluten Adsorptionswerten auf geringe Abweichungen der absoluten SURMOF-Abscheidung auf der QCM-Substrat-oberfläche zurück.

mittelmoleküle (Ethanol) zu entfernen (dies wurde mit FTIR-Spektroskopie überprüft). Zudem wurden vor einem Adsorptionsexperiment die Proben mit hochreinem Stickstoff gespült, um eine stabile QCM-Basislinie zu erhalten. Danach wurde das Stickstoffträgergas in den Hexanolbehälter geleitet, sodass HDO-Dampf bei Raumtemperatur über die SURMOF-Probe strömen konnte. Die Adsorption/Desorption wurde mit der QCM-Methode gemessen (Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Nach 200 min sind die Adsorptionsgeschwindigkeiten (widergespiegelt durch die Steigung der Adsorptionskurve) für die beiden enantiomerenreinen SURMOFs nahezu gleich (Abbildung 3). Während der ersten 60 min ergeben sich jedoch für R- und S-HDO an

(+)-**1** und (−)-**1** deutliche Unterschiede (Abbildungen S7 und S8 der Hintergrundinformationen). Diese unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten sind für Anwendungen, die auf eine Enantiomerentrennung abzielen, außerordentlich wichtig. Die Befunde lassen den Schluss zu, dass sich die SURMOFs (+)-**1** und (−)-**1** als enantiomerenreine Dünnschichten betrachten lassen, die R- und S-HDO auf der Basis der verschiedenen Adsorptionsgeschwindigkeiten und der Sättigung des jeweiligen Enantiomers trennen können. Um die Adsorption von HDO in den enantiomeren SURMOFs zu belegen, wurden IRRAS-Daten gemessen (IRRAS = Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie; Abbildung S9 der Hintergrundinformationen). Anders als bei den unbehandelten SURMOF-Proben zeigte sich nach dem HDO-Angebot eine breite Bande bei 3486.4 cm^{-1} , die den Wasserstoffbrücken der im Gerüst adsorbierten HDO-Moleküle zugeordnet wird. Diese Wasserstoffbrücken tragen offenbar zur Wechselwirkung der HDO-Moleküle mit der Gerüststruktur bei, da HDO stark adsorbiert und durch Spülen mit reinem Stickstoffgas unter Umgebungsbedingungen nur langsam aus dem MOF desorbiert (Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Allerdings verschwindet das HDO-Signal nach einer Vakuumbehandlung vollständig. An der gleichen Probe wurde auch die Adsorption des anderen HDO-Enantiomers gemessen, um Fehler aufgrund der Verwendung verschiedener Proben auszuschließen (die HDO-Enantiomere wurden dabei mehrfach gegeneinander ausgetauscht. Aufgrund der kurzen Diffusionsgrenze an der Probenoberfläche ist zu Beginn einer jeden Adsorptionskurve ein scharfer Anstieg der Frequenz zu erkennen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass enantiomerenreine MOF-Dünnschichten mit (110)- und (001)-Richtung auf MHDA- bzw. PPMT-SAMs in hoher Qualität aufgewachsen werden können. Die Charakterisierung erfolgte durch Out-of-Plane- und In-Plane-Oberflächen-Röntgenbeugung. Die enantiomeren SURMOFs $[(\text{Zn}_2((+)\text{cam})_2(\text{dabco}))_n]$ und $[(\text{Zn}_2((-\text{cam})_2(\text{dabco}))_n]$ wurden direkt auf SAM/Au-modifizierten QCM-Substraten aufgewachsen. Derartige SURMOF-Dünnschichten eignen sich hervorragend für die Beobachtung und Charakterisierung der Adsorptionskinetik von Enantiomeren. Die Unterschiede zwischen der absoluten Aufnahme und der Absorptionsgeschwindigkeit für die gewählten enantiomeren Moleküle (2*R*,5*R*)-2,5-Hexandiol und (2*S*,5*S*)-2,5-Hexandiol sind offensichtlich und belegen eine hohe Enantioselektivität. Da das QCM-Verfahren zwischen R und S-HDO nicht alleine aufgrund der Massenzunahme während der Adsorption unterscheiden kann, können mit Hilfe dieses Verfahrens keine Informationen zur Racematspaltung ermittelt werden. Allerdings ist eine schrittweise, LBL-ähnliche Beschichtung der Innenwände von SAM-funktionalisierten Kieselglaskapillaren für die Gaschromatographie mit chiralen MOF-Dünnschichten nun ähnlich einfach durchführbar wie die vor Kurzem beschriebene Herstellung von achiralen Beschichtungen mit MOF-5.^[14] Enantiomerenreine (SUR)MOF-Schichten eignen sich damit hervorragend als stationäre Phasen zur Racematspaltung mit Gaschromatographie. Die hier beschriebenen, auf QCM-Substraten aufgewachsenen SURMOFs haben ein großes Potenzial für ein automatisches Screening der MOFs und

Analyte (bei hohem Durchsatz) zur Optimierung der Enantioselektivität von Enantiomerentrennungen.

Experimentelles

Herstellung von (+)-**1**: Die PPMT- und MHDA-SAMs wurden mit Standardverfahren auf mit 150 nm Au/2 nm Ti-bedampften Si-Wafern oder kommerziellen QCM-Au-Substraten abgeschieden. Die Komponenten wurden als verdünnte Ethanolösungen eingesetzt: Zink(II)-acetat-Hydrat (0.5 mm), eine äquimolare (+)camH₂/dabco-Lösung (jeweils 0.2 mm). Für die Messung wurde ein kommerzielles QCM-Instrument (vom Typ Q-Sense E4 Auto) bei 40°C und Strömungsgeschwindigkeiten von 100 mL min^{-1} verwendet. Die Deposition der SURMOFs begann mit einer fünfminütigen Dosierung der Zink(II)-acetathydrat-Lösung. Anschließend wurden die Substrate 10 min lang der (+)camH₂/dabco-Linkermischung ausgesetzt. Jede folgende Zugabe von Komponenten wurde von einer fünfminütigen Spülung mit reinem Ethanol unterbrochen. Die enantiomere SURMOF (−)-**1** wurde analog dazu hergestellt. In jedem Experiment wurden 20–40 Wachstumszyklen durchgeführt.

Adsorption des Enantiomers und Messung durch Gasphasen-QCM: Gewöhnlich wurden 20 Wachstumszyklen für die Herstellung der SURMOF (+)-**1** auf MHDA-SAM-beschichtetem QCM-Goldsubstrat eingesetzt. Nach der Herstellung wurde die SURMOF-Probe im Vakuum aktiviert, um die in den MOFs enthaltenen Ethanolmoleküle (Lösungsmittel) zu entfernen. Vor der Zugabe von R- oder S-HDO wurde reines Stickstoffgas (Trägergas) an der SURMOF-Probe vorbeigeleitet, um eine stabile Basislinie zu erhalten. Die Adsorptionskurve wurde mit QCM bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 sccm (Strömungsmessgerät) und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eingegangen am 20. Juni 2011,
veränderte Fassung am 27. Juli 2011
Online veröffentlicht am 3. November 2011

Stichwörter: Adsorption · Dünnschichten · Enantioselektivität · Metall-organische Gerüste · Oberflächenchemie

- [1] a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214; b) siehe Sonderband über „Metal Organic Frameworks“ für eine Auswahl aktueller Übersichtsartikel (Hrsg.: J. Long, O. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1203–1504); c) siehe Sonderband über „Targeted Fabrication of MOFs for Hybrid Functionality“ für einen Querschnitt aktueller Themen: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *24*, 3683–3874.
- [2] a) D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 184–208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176–199; b) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106.
- [3] 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.
- [4] a) 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; b) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565–571.
- [5] a) 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; b) L. E. Kreno, J. T. Hupp, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8042–8046.
- [6] a) D. Zacher, K. Yusenko, A. Bétard, K. Henke, M. Molon, L. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de Los Arcos, M. Melikhov, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*,

- 1448–1455; b) O. Shekhah, K. Hirai, H. Wang, H. Uehara, M. Kondo, S. Diring, D. Zacher, R. A. Fischer, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa, C. Wöll, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4954–4958; c) K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Sternemann, Xia. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, R. A. Fischer, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2086–2090.
- [7] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481–484.
- [8] B. Liu, M. Ma, D. Zacher, A. Betard, K. Yusenko, N. Metzler-Nolte, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1734–1737.
- [9] O. Zybaylo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8092–8097.
- [10] a) L. Alaerts, M. Maes, L. Giebel, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. M. Denayer, C. E. A. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14170–14178; b) S. Takamizawa, Y. Takasaki, R. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2862–2863; c) H.-L. Jiang, Y. Tatsu, Z.-H. Lu, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5586–5587.
- [11] S. Han, Y. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. Fraser Stoddart, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16358–16361.
- [12] a) A. I. Skouidas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1356–1357; b) A. I. Skouidas, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15760–15768; c) L. Sarkisov, T. Düren, R. Q. Snurr, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 211–221.
- [13] F. Stallmach, S. Groger, V. Kunzel, J. Karger, O. M. Yaghi, M. Hesse, U. Müller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2177–2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2123–2126.
- [14] A. S. Münch, J. Seidel, A. Obst, E. Weber, F. O. R. L. Mertens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10958–10964.
- [15] a) D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5143–5146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033–5036; b) H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529; c) D. Tanaka, M. Higuchi, K. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, Y. Kinoshita, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1343–1349; d) T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 87–94.
- [16] D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, C. Serre, G. Férey, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6843–6845.
- [17] a) J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4500–4509; b) J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *Nature* **1999**, *398*, 495–498; c) D. Qin, Y. N. Xia, B. Xu, H. Yang, C. Zhu, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1433–1437.
- [18] R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6645–6649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6495–9499.