

## Zeit- und ortsaufgelöste Lumineszenz einer photonischen Farbstoff-Zeolith-Antenne\*\*

Marc Pauchard, Stefan Huber, Rachel Méallet-Renault, Huub Maas, Robert Pansu und Gion Calzaferri\*

Organische Farbstoffmoleküle neigen zur Bildung von Aggregaten mit in der Regel schneller thermischer Relaxation der elektronisch angeregten Zustände. Oft sind sie unter Belichtung bei vielen Umgebungsbedingungen nicht stabil. Der Einbau in ein Wirtgitter kann sie nicht nur vor Dimerisierung, anderen unerwünschten bimolekularen Reaktionen oder einer Isomerisierung schützen, er kann auch zu supramolekularer Organisation führen. Wir haben gefunden, dass sich Zeolith L sehr gut als Wirtmaterial für die Entwicklung von organisch/anorganischen Kompositen mit Antenneneigenschaften zum Sammeln und Transportieren von Licht eignet.<sup>[1, 2]</sup> Zeolith L ist ein kristallines Alumosilikat, bei dem  $\text{SiO}_4^-$  und  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraeder zu eindimensionalen Kanälen in hexagonaler Anordnung verknüpft sind.<sup>[3-5]</sup> Al-Po-5, ZSM-5 und mesoporöse Systeme sind andere Wirtmaterialien mit eindimensionalen Kanälen, die im Hinblick auf neue optische Materialien studiert worden sind.<sup>[6-11]</sup> Eine notwendige Voraussetzung für bestimmte Applikationen ist, dass die Form und Größe der Kristalle gezielt eingestellt werden kann. Große Kristalle mit Abmessungen von einigen Hundert bis einigen Tausend Nanometern sind für die Untersuchung der optischen und photophysikalischen Eigenschaften von Einzelkristallen mit Methoden der optischen Mikroskopie geeignet.<sup>[12, 13]</sup> Für hocheffiziente photonische Antennen, anwendbar als fluoreszierende Mikrosonden in der Zellbiologie und der analytischen Chemie,<sup>[14]</sup> für die Entwicklung einer neuen Generation von farbstoffsensibilisierten Solarzellen<sup>[15]</sup> und für die Herstellung einer neuen Generation von lichtemittierenden Dioden werden Kristalle im Bereich von einigen Dutzend bis einigen Hundert Nanometern benötigt. Eine Synthesemethode, die die Feineinstellung der Zeolith-L-Materialien im Größenbereich von 30 bis 3000 nm erlaubt, ist verfügbar.<sup>[16]</sup> Wir haben neulich über die Herstellung einer komplexen bipolaren optischen Antenne für das Sammeln und Transportieren von elektronischer Anregungsenergie berichtet.<sup>[17]</sup> Dabei bewerkstelligt ein Zeolith-L-Kristall als Wirt die Organisation von mehreren Tausend Farbstoffmolekülen in monomerer Form in wohldefinierten Bereichen (Abbildung 1 A). Nach spezifischer Anregung der im mittleren Bereich der Kristalle vorhandenen Farbstoff-

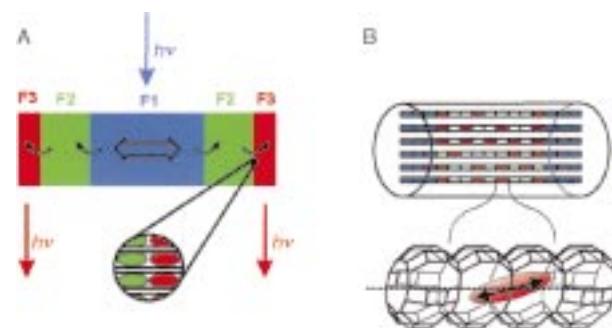


Abbildung 1. A) Prinzip einer photonischen Drei-Farbstoff-Antenne. Die Vergrößerung zeigt schematisch die Organisation der individuellen Farbstoffmoleküle an der Domänengrenze F2/F3. B) Schema eines zylinderförmigen Farbstoff-Zeolith-L-Kristalls mit Donor-Molekülen an beiden Enden und Acceptor-Molekülen im mittleren Bereich. Die Vergrößerung zeigt ein Detail eines Kanals und einen Farbstoff mit dessen elektronischem Übergangsmoment (Doppelpfeil), das bei langen Molekülen parallel zur Kanalachse liegt und bei kürzeren schräg dazu liegen kann. Der Durchmesser des Kanalfensters ist 0.71 nm, und der größte freie Durchmesser beträgt 1.26 nm. Die Zentrum-zu-Zentrum-Distanz zwischen zwei Kanälen ist 1.84 nm.

moleküle F1 wandert die Anregungsenergie spektral von Blau über Grün (F2) nach Rot (F3) und örtlich vom Zentrum zu den beiden Enden des Kristalls.

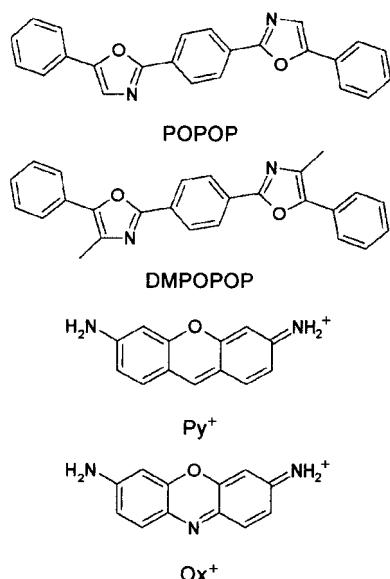
Das allgemeine Konzept zur Synthese solcher Sandwichmaterialien beruht auf den spezifischen geometrischen Vorgaben durch das eindimensionale Kanalsystem des Wirtgitters. Zeolith-L-Kristalle haben in der Regel Zylindergeometrie. Die Zahl paralleler Kanäle, die mit der *c*-Achse des hexagonalen Gitters zusammenfallen, ist gleich  $1.07r_{\text{cyl}}^2$ , wobei  $r_{\text{cyl}}$  der Radius der Kristalle in nm ist. Die Länge einer Elementarzelle entlang der *c*-Achse ist 0.75 nm. Das heißt beispielsweise, ein Kristall von 900 nm Durchmesser und 1500 nm Länge enthält rund 217000 parallel liegende Kanäle zu je 2000 Elementarzellen (u.c.). Moleküle treten unter geeigneten Bedingungen von beiden Seiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die Kanäle ein. Für die Herstellung des in Abbildung 1 A gezeigten Materials haben wir zunächst einen neutralen Farbstoff F1 in gewünschter Menge aus der Gasphase eingebaut (siehe Schema 3 in Lit. [17]). Obwohl neutrale Farbstoffe in der Regel durch Wasser verdrängt werden, gibt es Bedingungen, unter denen ein kationischer Farbstoff F2 aus einer wässrigen Dispersion nachgeschoben werden kann. Dieser Prozess ist so gut steuerbar, dass spezifisch Plätze für den Einbau eines dritten Farbstoffs F3 freigehalten werden können. Das Prinzip kann auf mehr als drei Farbstoffe ausgedehnt werden.

Wir waren nun daran interessiert, das Schema in Abbildung 1 A umzukehren, sodass ein roter Farbstoff in der Mitte zu liegen kommt, gefolgt von einem grünen und dann einem blauen. Ein solches System könnte für analytische Zwecke und für die Entwicklung einer neuen Generation von LEDs nützlich werden. Hier beschreiben wir den Aufbau eines solchen Systems, beispielsweise mit  $\text{Ox}^+$  (rot) in der Mitte, gefolgt von  $\text{Py}^+$  (grün) und  $\text{POPOP}$  (blau) (Schema 1).

Zunächst wurden die  $\text{Ox}^+$ - und  $\text{Py}^+$ -Moleküle durch Ionenaustausch aus einer wässrigen Suspension in den Zeolith

[\*] Prof. Dr. G. Calzaferri, Dr. M. Pauchard, Dipl.-Chem. S. Huber, Dipl.-Chem. H. Maas  
Departement für Chemie und Biochemie  
Universität Bern  
3012 Bern (Schweiz)  
Fax: (+41) 31-6313994  
E-mail: Gion.Calzaferri@iac.unibe.ch  
Dr. R. Méallet-Renault, Dr. R. Pansu  
PPSM, Ecole Normale Supérieure de Cachan  
94235 Cachan Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit ist Teil des NFP-47-Projekts des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Nr. 4047-057481).



Schema 1. Für den Einbau in Zeolith L verwendete Farbstoffe.

eingebaut. Der so beladene Zeolith wurde zusammen mit dem neutralen Farbstoff in einer Glasampulle bei  $70^{\circ}\text{C}/4 \times 10^{-3}$  mbar 6 h getrocknet. Die Ampulle wurde anschließend abgeschmolzen, und der neutrale Farbstoff wurde, unter ständigem Drehen der Ampulle in einem Rohrofen (60 h,  $150^{\circ}\text{C}$ ), in den Zeolith eingebaut. Die Ampulle wurde aufgebrochen und der Zeolith sofort in *n*-Butanol suspendiert. Das Endprodukt wurde nach Waschen mit *n*-Butanol gewonnen.

Die optische Charakterisierung der Farbstofforganisation in den Kanälen ist an relativ großen Kristallen einfacher als an kleinen. Sie wird unmissverständlich, wenn nur mit zwei Farbstoffen gearbeitet wird. Deshalb beschreiben wir die Ergebnisse für ein solches Material (Abbildung 1B). Die Rechtecke symbolisieren Adsorptionsstellen, die je nach Größe der Farbstoffe aus einer oder mehreren Elementarzellen bestehen. Rote Rechtecke sind mit Rot emittierenden Farbstoffen gefüllt, blaue Rechtecke mit Blau emittierenden. Wir haben dazu zuerst  $\text{Ox}^+$  und anschließend DMPOPOP (Schema 1) in Zeolith L eingebaut. Es handelt sich um die ersten Farbstoff-Zeolith-Komposite, die elektronische Anregungsenergie von beiden Enden der zylindrischen Kristalle zu deren Mitte transportieren können. Die Farbstoffe wurden wegen ihrer günstigen strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften ausgewählt. Ihre Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind gut getrennt (Abbildung 2A), sodass die einzelnen Beiträge klar unterscheidbar

sind. Trotzdem ist die spektrale Überlappung  $J_{\text{DMPOPOP},\text{Ox}^+}$  zwischen der Emission von DMPOPOP und der Absorption von  $\text{Ox}^+$  für eine Energieübertragung von DMPOPOP zu  $\text{Ox}^+$  ausreichend ( $J_{\text{DMPOPOP},\text{Ox}^+} = 6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ ).

Wir haben stationäre Energiemigrationsmessungen an einem Ensemble durchgeführt sowie orts- und zeitaufgelöste Messungen an Einkristallen, die im mittleren Bereich 0.0475  $\text{Ox}^+$  pro u.c. und an beiden Enden 0.043 DMPOPOP pro u.c. enthielten. Aufgrund seiner Größe beansprucht ein  $\text{Ox}^+$ -Molekül zwei Elementarzellen und ein DMPOPOP-Molekül drei. Das heißt, die Besetzungswahrscheinlichkeiten pro Position waren 0.095 bzw. 0.13. Die Energieübertragung von einem elektronisch angeregten DMPOPOP-Molekül auf ein  $\text{Ox}^+$ -Molekül kann nach spezifischer 325-nm-Anregung von DMPOPOP beobachtet werden (Abbildung 2B). In dieser Abbildung ist zusätzlich die Lumineszenz einer Probe bei gleicher Beladung und Anregung gezeigt, die nur  $\text{Ox}^+$  enthält (gestrichelte Linie). Damit ist offensichtlich, dass die Emission bei  $\lambda > 600 \text{ nm}$  durch Energieübertragung von angeregtem DMPOPOP auf  $\text{Ox}^+$  zustande kommt.

Wichtige Resultate haben wir in Experimenten an einzelnen Kristallen erhalten. Wir wissen, dass das elektronische  $\pi,\pi^*$ -Übergangsmoment ( $S_1 \leftrightarrow S_0$ ) von  $\text{Ox}^+$  bezüglich der *c*-Achse eine kegelförmige Verteilung mit einer Halbkegelöffnung von  $72^{\circ}$  aufweist, während jenes von DMPOPOP parallel dazu liegt.<sup>[12]</sup> In einem Mikroskop, das mit Polarisatoren, einem geeigneten Satz an Filtern und einem Immersionsobjektiv ausgerüstet ist, können die in Abbildung 3B gezeigten Bilder beobachtet werden. Die blaue Emission auf der linken Seite wird, bei spezifischer Anregung von DMPOPOP im Bereich  $\lambda = 330\text{--}385 \text{ nm}$ , durch einen Polarisator beobachtet, der parallel zur Zylinderachse ausgerichtet ist, während die in der Mitte gezeigte rote Emission erscheint, wenn der Polarisator senkrecht dazu steht. Das Bild rechts wird bei Anregung von  $\text{Ox}^+$  im Bereich  $\lambda = 545\text{--}580 \text{ nm}$  ohne Polarisator beobachtet. Die Form eines Kristalls, wie sie im Elektronenmikroskop gesehen wird, ist in Abbildung 3C gezeigt.

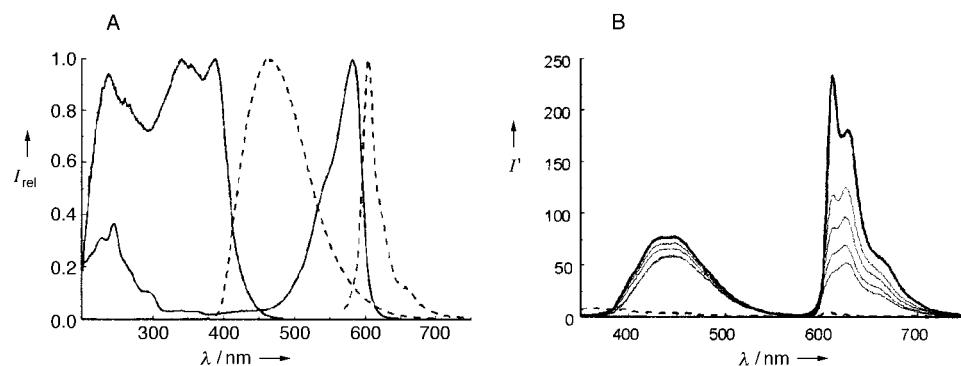


Abbildung 2. A) Anregungs- (durchgezogene) und Emissionsspektren (gestrichelt) von DMPOPOP-Zeolith-L in 1-Butanol (388 nm, 464 nm) und von  $\text{Ox}^+$ -Zeolith-L in Wasser (595 nm, 605 nm);  $\epsilon_{\text{DMPOPOP}}(\lambda_{\text{max}}) \approx 50000 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{Ox}^+}(\lambda_{\text{max}}) \approx 84000 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Spektren wurden auf gleiche Höhe skaliert ( $I_{\text{rel}}$ ). In den weiter unten vorgestellten Experimenten mit dem konfokalen Mikroskop wurde DMPOPOP bei 320 nm angeregt und die Emission bei 470 nm gemessen, während  $\text{Ox}^+$  bei 490 nm angeregt und bei 660 nm beobachtet wurde. B) Temperaturabhängigkeit der DMPOPOP- $\text{Ox}^+$ -Zeolith-L-Lumineszenz bei 325-nm-Anregung (durchgezogene Spektrum bei 80 K, die übrigen bei zunehmender Temperatur bis zu Raumtemperatur). Die gestrichelte Linie wurde nach 330-nm-Anregung eines  $\text{Ox}^+$ -Zeolith-L-Kristalls mit vergleichbarer Beladung bei 80 K beobachtet. Sie dient als Referenz.  $I$ : Photonenzahl in Hz.

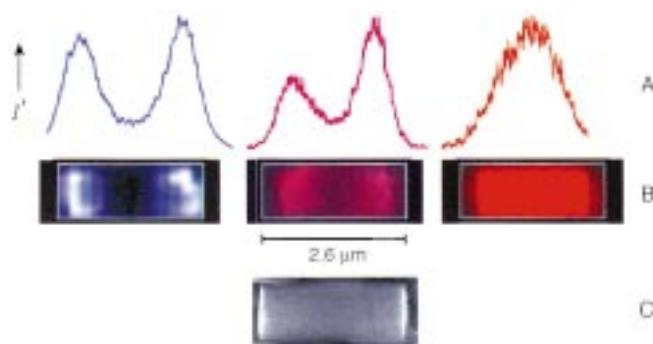


Abbildung 3. A) Abtasten der Fluoreszenz eines DMPOPOP-Ox<sup>+</sup>-Zeolith-L-Kristalls mit einem konfokalen Mikroskop. B) Mit einem Immersionsmikroskop erhaltene Bilder. C) Seitenansicht eines im Elektronenmikroskop beobachteten Zeolith-L-Kristalls. Für Einzelheiten siehe Text.

Das Prinzip des für die Aufnahmen in Abbildung 3A verwendeten konfokalen Mikroskops ist in Lit. [18] beschrieben. Das Intensitätsprofil auf der linken Seite wurde durch Abtasten der Emission bei 470 nm entlang der Kristallachse nach 320-nm-Anregung beobachtet. Das Profil in der Mitte erscheint, wenn die Emission bei  $\lambda > 610$  nm nach 320-nm-Anregung abgetastet wird, während jenes rechts nach 490-nm-Anregung erscheint. Diese Befunde belegen, dass die Organisation der Farbstoffe im Kristall dem in Abbildung 1B gezeigten Schema entspricht. Sie illustrieren auch sehr schön die Energieübertragung von DMPOPOP zum benachbarten Ox<sup>+</sup> und zeigen, dass die Energiemigrationslänge von angeregtem Ox<sup>+</sup> – in Einklang mit unseren theoretischen Erwartungen<sup>[1]</sup> – für eine homogene Anregungswahrscheinlichkeit

von so langen Kristallen nicht ausreicht. Die Energieübertragung und -migration in diesem System erfolgt nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus, der auch als Förster-Mechanismus bekannt ist.<sup>[19–21]</sup>

Das an einem einzelnen DMPOPOP-Zeolith-L-Kristall beobachtete Fluoreszenzabklingenverhalten von DMPOPOP nach 320-nm-Anregung kann im Wesentlichen durch zwei Exponentialfunktionen (31%, 3.35 ns; 69%, 1.0 ns) dargestellt werden, was einer mittleren Fluoreszenzlebensdauer von 1.78 ns entspricht (Abbildung 4A, blau). Das Abklingen der Ox<sup>+</sup>-Fluoreszenz eines einzelnen DMPOPOP-Ox<sup>+</sup>-Zeolith-L-Kristalls nach 495-nm-Anregung ist ebenfalls bi-exponentiell (57%, 2.6 ns; 43%, 0.5 ns) und lässt eine mittlere Lebensdauer von 1.71 ns resultieren (Abbildung 4A, grün). In einem solchen Mischkristall ist das bei 470 nm beobachtete Abklingen der DMPOPOP-Fluoreszenz aber komplizierter und entspricht einer mittleren Fluoreszenzlebensdauer von 300 ps (Abbildung 4A, rot). Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Energieübertragung von elektronisch angeregtem DMPOPOP auf Ox<sup>+</sup>. Die Abnahme der Donor-Lebensdauer um einen Faktor 6 bedeutet, dass 83% der absorbierten Photonen vom angeregten DMPOPOP auf Ox<sup>+</sup> übertragen werden.

Die Ox<sup>+</sup>-Emission wurde entlang der Zylinderachse eines DMPOPOP-Ox<sup>+</sup>-Zeolith-L-Kristalls nach der 320 nm-Anregung von DMPOPOP gemessen. Um sicherzustellen, dass keine DMPOPOP-Emission zumischte, wurde erst bei Wellenlängen ab 660 nm beobachtet. Vier durch die Farben Gelb, Rot, Grün und Blau gekennzeichnete Bereiche konnten unterschieden werden (Abbildung 4B und C). Das gelbe

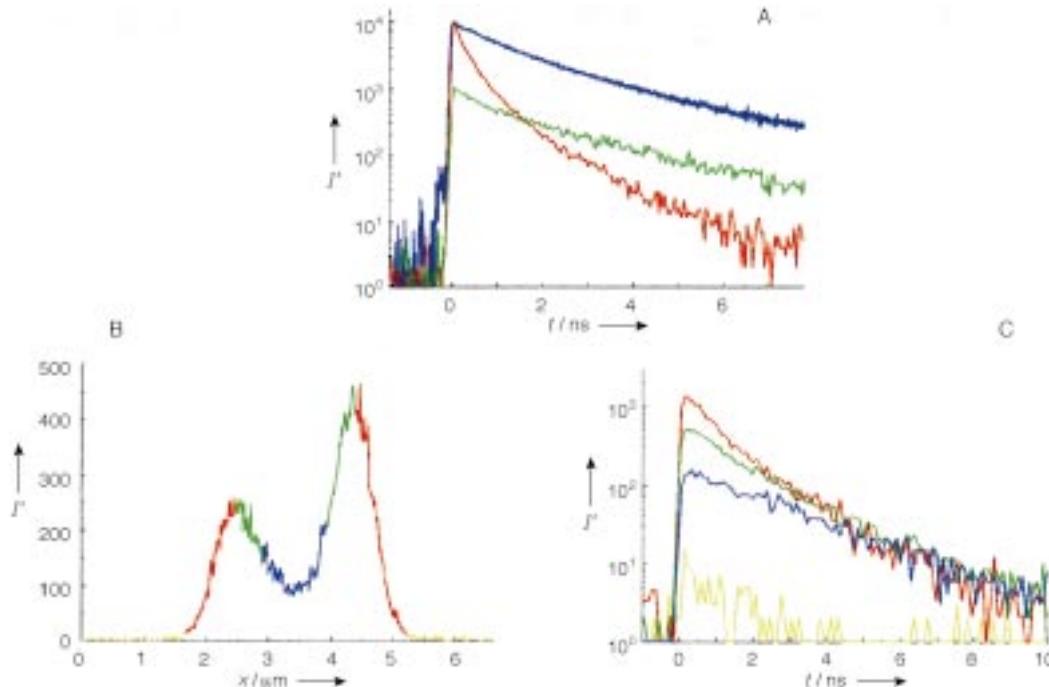


Abbildung 4. Lumineszenzabklingen von einzelnen farbstoffbeladenen Zeolith-L-Kristallen im konfokalen Mikroskop. A) Abklingen gemittelt über den ganzen Kristall. Blau: Abklingen der DMPOPOP-Fluoreszenz bei 470 nm nach Anregung eines DMPOPOP-Zeolith-L-Kristalls mit 1.2-ps-Pulsen von 320 nm. Grün: Abklingen der Ox<sup>+</sup>-Lumineszenz bei  $(600 \pm 4)$  nm nach 495-nm-Anregung eines DMPOPOP-Ox<sup>+</sup>-Zeolith-L-Kristalls. Rot: Abklingen der DMPOPOP-Lumineszenz bei 470 nm nach 320-nm-Anregung eines DMPOPOP-Ox<sup>+</sup>-Zeolith-L-Kristalls. B) und C) Orts - bzw. zeitaufgelöste Beobachtung eines DMPOPOP-Ox<sup>+</sup>-Zeolith-L-Kristalls im konfokalen Mikroskop. B) Abtasten der Ox<sup>+</sup>-Emission ähnlich wie für Abbildung 3 A (Mitte), nur dass die Bereiche mit verschiedenen Farben gekennzeichnet sind (Gelb, Rot, Grün und Blau). x = Position im Kristall. C) Abklingen der Lumineszenz von Ox<sup>+</sup> bei  $\lambda \geq 660$  nm nach Anregung des Kristalls bei den in (B) mit der entsprechenden Farbe markierten Bereichen.

Signal außerhalb des Kristalls ist auf Rauschen und einige gestreute Photonen zurückzuführen. Das an beiden Enden des Kristalls beobachtete rote Signal stammt von  $\text{Ox}^+$ -Molekülen, die DMPOPOP-Molekülen sehr nahe sind. Ihre Emission steigt schnell an und fällt auch entsprechend schnell ab. Der Anstieg wird langsamer, wenn wir uns gegen die Mitte des Kristalls bewegen (grün), und ist im mittleren Bereich erheblich verzögert (blau). Das Auftreten eines langsamem Intensitätsanstiegs und eines verzögerten Abklingens zeigt, dass die  $\text{Ox}^+$ -Fluoreszenz indirekt durch einen Energietransfer von DMPOPOP zustande kommt. Die Ortsabhängigkeit dieses Effekts demonstriert sehr schön die Dynamik der Energieübertragung und -migration von beiden Enden des Kristalls nach seiner Mitte. Das heißt, dass unser Traum der in Abbildung 1B illustrierten „umgekehrten photonischen Antenne“ Wirklichkeit geworden ist. Damit ist eine solide Basis für gründliche experimentelle und theoretische Untersuchungen der faszinierenden Möglichkeiten von supramolekularen organisierten Farbstoffen in den Kanälen eines geeigneten mikroporösen Wirtmaterials zum Sammeln, Transportieren und Auffangen von Photonen gelegt.

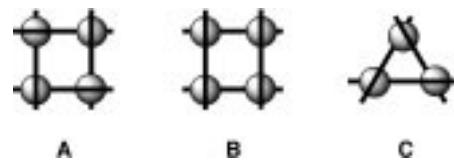
Eingegangen am 21. Februar 2001 [Z16656]

- [1] N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1396.
- [2] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 421.
- [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [4] W. M. Meier, D. H. Olsen, C. Bärlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [5] T. Ohsuna, Y. Horikawa, K. Hiraga, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 688.
- [6] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.*, im Druck.
- [7] U. Vietze, O. Krauss, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4628.
- [8] T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636.
- [9] L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, *Zeolites* **1992**, *12*, 658.
- [10] V. Ramamurthy in *Photochemistry in Organized and Constraint Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH, New York, **1991**, Kap. 10.
- [11] G. Wirsberger, G. D. Stucky, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 90.
- [12] S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 25.
- [13] M. Pfenniger, G. Calzaferri, *ChemPhysChem* **2000**, *4*, 211.
- [14] J. R. Lacowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Kluwer/Plenum, New York, **1999**.
- [15] D. L. Dexter, *J. Lumin.* **1979**, *18/19*, 779.
- [16] S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, im Druck.
- [17] M. Pauchard, A. Devaux, G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3456.
- [18] L. Schoetteten, P. Denjean, R. B. Pansu, *J. Fluoresc.* **1997**, *7*, 155.
- [19] T. Förster, *Ann. Phys. Leipzig* **1948**, *2*, 55; T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**.
- [20] D. L. Dexter, *J. Phys. Chem.* **1952**, *21*, 836.
- [21] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 652.

## Maßgeschneiderte Moleküle für Selbstorganisationsreaktionen: gezielte Herstellung zweier chiraler, selbstorganisierter Spezies mit vorherbestimmter Konfiguration\*\*

Thomas Bark, Mathias Düggeli, Helen Stoeckli-Evans und Alex von Zelewsky\*

Selbstorganisationsreaktionen sind noch immer nicht im selben Maße planbar wie klassische Reaktionsfolgen. Sehr oft führt eine Kombination aus Intuition, Vorausahnung und einer „glücklichen Hand“ zu höchst bemerkenswerten Strukturen.<sup>[1]</sup> Im Folgenden stellen wir die gezielte Synthese zweier eng verwandter supramolekulare Strukturen vor. Unsere Absicht war es, supramolekulare Komplexe der allgemeinen Struktur **A** aus oktaedrisch koordinierenden Metallionen herzustellen.



Aus der Art und Weise, wie die Ligandenstränge die Metallionen umschlingen, folgt, dass Komplexe dieser Art chiral sind (Symmetriegruppe  $D_4$ ). Die Chiralität ist auch der Hauptunterschied zu den verwandten gitterartigen Komplexen, die Lehn et al. beschrieben haben,<sup>[2a,b]</sup> sowie zu weiteren, kürzlich veröffentlichten molekularen Quadraten<sup>[2c,d]</sup> (Typ **B**).

Damit eine solche Struktur zustande kommen kann, mussten wir einen Liganden entwickeln, der die folgenden Anforderungen erfüllt: 1) Er muss über zwei Terpyridin(terpy)-artige Bindungsdomänen verfügen, um jeweils die Hälfte der Bindungsstellen eines OC-6-Ions in *mer*-Konfiguration bedienen zu können. 2) Er muss starr sein, um die Seiten in einer quadratischen, selbstorganisierten Anordnung zu repräsentieren. 3) Die Bindungsvektoren der beiden terpy-Untereinheiten müssen antiparallel ausgerichtet sein, damit der Ligand die Metallionen einmal „von oben“ und einmal

[\*] Prof. Dr. A. von Zelewsky, T. Bark, M. Düggeli,  
Departement für Chemie  
Universität Freiburg i. Ue.  
Pérolles, 1700 Fribourg (Schweiz)  
Fax: (+41) 26-300-97-38  
E-mail: alexander.vonzelewsky@unifr.ch  
Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans<sup>[+]</sup>  
Institut de Chemie  
Université de Neuchâtel  
Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel (Schweiz)

[+] Kristallstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Herrn F. Nydegger für einige der ESI-MS-Messungen sowie Herrn F. Fehr für die Durchführung der NOE-NMR-Untersuchungen. Prof. C. W. Schläpfer und Prof. C. A. Daul, Universität Freiburg i. Ue., danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.