

Verknüpfung von Mikrokristallen durch kooperative koordinative Wechselwirkungen**

Zoran Popović, Michael Busby, Stefan Huber, Gion Calzaferri und Luisa De Cola*

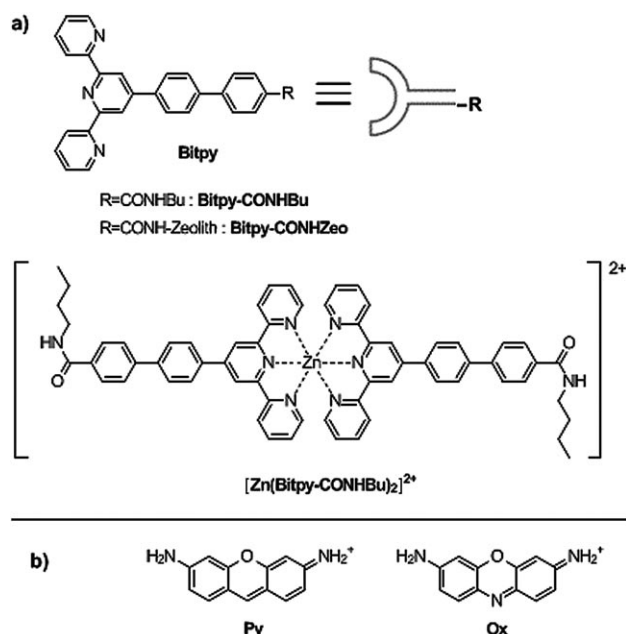
Professor Fritz Vögtle gewidmet

Der Prozess der Selbstorganisation, der zum Aufbau komplexer Strukturen genutzt wird, die durch Standardsyntheseverfahren nicht zugänglich sind, wurde intensiv auf molekularer Ebene erforscht.^[1–4] Durch die Verwendung von Molekülen als Baueinheiten wurden Architekturen erzeugt, deren Eigenschaften nicht in ihren molekularen Komponenten enthalten sind.^[5,6] In letzter Zeit verlagert sich die Aufmerksamkeit immer mehr von Molekülen auf Nanoobjekte,^[7] Nanopartikel,^[8] Nanoröhren^[9] und Nanoplättchen,^[10] die ganz analog zu ein- (1D) oder zweidimensionalen (2D) Anordnungen verknüpft werden können. Allerdings ist die Steuerung des Wachstumsprozesses (mit dem Ziel der Bildung großer endlicher Struktureinheiten) eine schwierige Aufgabe. Die Verknüpfung nanometergroßer Objekte zu größeren Einheiten schlägt eine Brücke zwischen der molekularen und mikroskopischen Welt.^[11,12]

Hier berichten wir über die vielseitige Verwendung von Zeolith-L-Kristallen als Komponenten für Selbstorganisationsprozesse durch polyvalente Wechselwirkungen. Herausragende Eigenschaften dieser Kristalle sind ihre optische Transparenz, Festigkeit, definierte Morphologie sowie die einfache chemische Funktionalisierung. Zeolithe sind poröse Materialien bestehend aus miteinander verknüpften SiO₄- und AlO₄-Tetraedern, die eine negativ geladene Kanalstruktur bilden,^[13,14] sowie austauschbaren Kationen innerhalb der Kanäle.

Die Kristalle können in Größenordnungen von 30 nm bis zu einigen Mikrometern und in unterschiedlichen Seitenverhältnissen hergestellt werden, die zu Zylindern oder Scheiben führen.^[15] Zahlreiche kationische und neutrale Moleküle sind in der Lage, durch die 0.71 nm großen Öffnungen in die Kanäle einzudringen und in den Kristall zu interkalieren.^[16] Die Kanalöffnungen können spezifisch funktionalisiert werden,^[17] wodurch sich die Möglichkeit ergibt, die Kristalle zu stabförmigen Aggregaten anzuordnen. Hier zeigen wir, wie die koordinativen Wechselwirkungen zwischen Zn²⁺ und einem an der Kanalöffnung angebrachten Terpyridinliganden genutzt werden können, um eindimensionale Zeolithanordnungen zu erzeugen (Schema 1 a).

Die Verwendung von Zn²⁺ als „chemischer Kleber“ für Terpyridin-funktionalisierte Zeolithe ist aus drei Gründen vorteilhaft: 1) Die Komplexbildung/Dekomplexbildung zwischen Zn²⁺ und Terpyridin ist dynamisch und reversibel;^[18–20] 2) die Komplexbildung führt zu einer ausgeprägten Änderung der photophysikalischen Eigenschaften (z. B. der Absorption und Emission);^[21,22] 3) die Zn-Terpyridinkomplexe haben



Schema 1. a) Strukturen der für die Zeolithverknüpfung verwendeten Komponenten. b) Die Fluoreszenzfarbstoffe Pyronin (links) und Oxonin (rechts), die in die Zeolithkanäle eingebracht werden.

[*] Z. Popović, Dr. M. Busby, Prof. Dr. L. De Cola
Physikalisches Institut und Center for Nanotechnology, CeNTech
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-980-2834
E-Mail: decola@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/physik.pi/decola/>

Dr. S. Huber, Prof. Dr. G. Calzaferri
Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern
Freiestraße 3, 3012 Bern (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Westfälische Wilhelms-Universität Münster, das Ministerium für Innovation, Wissenschaft, Forschung und Technologie des Landes Nordrhein-Westfalen, das BMBF-Projekt INDIA (Nr. 03X0015), „Nanomatch“ (Nr. MRTN-CT-2006-035884, Europäische Kommission) und den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt NF 200020-105140. M.B. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken Dr. Dingyong Zhong für die Hilfe bei den REM-Messungen, Dr. Aranzazu Zabala Ruiz für die Zeolithherstellung und Prof. R. Peters, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, für die Benutzung des Konfokalmikroskops.

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

entweder eine 1:1-^[18] oder eine 1:2-Stöchiometrie,^[23] wobei in letzterem Fall stabförmige oktaedrische Komplexe resultieren. Die reversible Art der Bindung versetzt die aggregierenden Kristalle in die Lage, ihre Oberflächenwechselwirkungen zu maximieren, und die Emissionsänderung kann als Sonde genutzt werden, um den Fortschritt der Verknüpfung anzuzeigen. Die Synthese und Charakterisierung des Terpyridinliganden (Bitpy-CONHBu) und des Zink-Komplexes sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. In Ethanol zeigt der freie Ligand Bitpy-CONHBu eine breite Absorptionsbande (π - π^*) mit einem Maximum bei 296 nm (Abbildung 1 a), das sich durch die Komplexbildung mit Zn^{II} -Ionen zu größeren Wellenlängen verschiebt (329 nm) (Abbildung 1 b). Die Emission des freien Terpyridinliganden hat ein Maximum bei 363 nm (Abbildung 1 c) und klingt monoexponentiell ab ($\tau = 1.2$ ns). Der freie Ligand hat eine Quantenausbeute von $\varphi_{\text{em}} = 0.45$. Bei der Komplexbildung mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ – unter Bildung von $[\text{Zn}(\text{Bitpy-CONHBu})_2]$ –

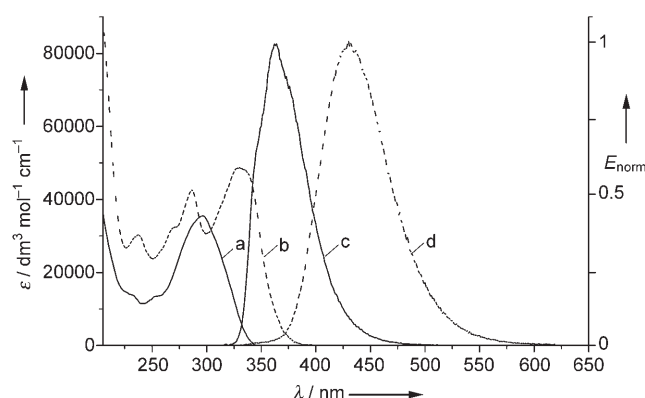


Abbildung 1. a,b) Absorptionsspektren von Bitpy-CONHBu (a) und $[\text{Zn}(\text{Bitpy-CONHBu})_2](\text{ClO}_4)_2$ (b). c,d) Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm) von Bitpy-CONHBu (c) und $[\text{Zn}(\text{Bitpy-CONHBu})_2](\text{ClO}_4)_2$ (d). Alle Spektren wurden in belüftetem Ethanol aufgenommen.

(ClO_4)₂ (Schema 1 a) – wird eine Rotverschiebung der Emission nach 431 nm beobachtet (Abbildung 1 d), wobei die Quantenausbeute stark ansteigt ($\varphi_{\text{em}} = 0.84$ mit $\tau = 2.1$ ns).

Ein ähnliches Verhalten erwarteten wir auch für die Komplexbildung der mit dem Bitpy-Liganden funktionalisierten Zeolithe. Die starke Emission des Komplexes kann in dem Fall genutzt werden, um die Komplexbildung mit Zn^{2+} und damit die Verknüpfung der Zeolithbausteine zu verfolgen. Die Strategie zur Verknüpfung der Zeolith-L-Kristalle ist in Abbildung 2 a dargestellt. Aminoterminierte Kristalle (Details der Synthese finden sich in den Hintergrundinformationen) wurden mit dem Succinimid-aktivierten Ester des Bitpy-Liganden umgesetzt, wodurch die Terpyridin-terminierten Zeolith-L-Kristalle erhalten wurden. Diese wurden dann in Methanol mit Zn^{2+} umgesetzt, wobei Komplexbildung stattfindet und die Zeolithe verknüpft werden.

Der Vorgang wurde durch Epifluoreszenzmikroskopie mit Probenanregung im UV-Bereich untersucht (Abbildung 2 b,c). Die unkomplexierten Terpyridin-terminierten Kristalle zeigten eine schwache blaue Emission (ähnlich wie die freien Liganden in Lösung), die an den Kristallenden lokalisiert ist. Es war zu sehen, dass die Kristalle zufällig in der Probe verteilt sind (Abbildung 2 b). Nach Zugabe von Zinkionen wurden geordnete, ebenfalls blau fluoreszierende Strukturen beobachtet (Abbildung 2 c). Die Emission dieser linearen Strukturen ist am intensivsten an den Enden und zwischen den einzelnen Bausteinen, was auf das Vorliegen von chemisch gebundenen Zn^{2+} -Komplexen schließen lässt. Tatsächlich entspricht das Emissionsspektrum dem des $[\text{Zn}(\text{Bitpy-CONHBu})_2]$ -Komplexes, was belegt, dass es sich um die gleiche Koordinationsgeometrie handelt (Abbildungen 1 d und 3 a).

Die geometrische Anordnung der Kristalle wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Tatsächlich ist klar zu erkennen, dass die Kristalle eindimensional angeordnet sind (Abbildungen 2 d–f). Die Aggregate bestanden aus bis zu fünf Kristallen; in den meisten Fällen

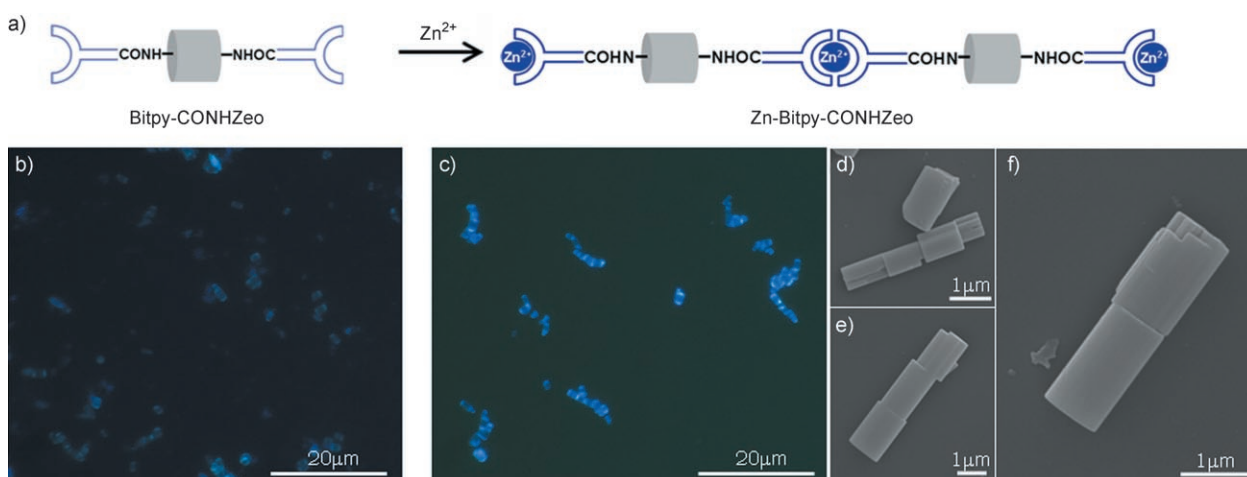


Abbildung 2. Verknüpfung der Zeolith-L-Kristalle. a) Zeolith-L-Kristalle mit Terpyridin-Endgruppen (Bitpy-CONHZeol) wurden mit Zn^{2+} gemischt, um so die Selbstorganisation auszulösen. Jeder Zeolith besteht aus tausenden von Kanälen, sodass tausende Komplexe gebildet werden können; zur besseren Übersicht ist nur ein Kanal gezeigt. b) Mikroskopische Aufnahme von ungeordneten Bitpy-CONHZeol-Kristallen. c) Mikroskopische Aufnahme nach Zusatz von ZnCl_2 . d–f) REM-Bilder von aggregierten Kristallen (Zn-Bitpy-CONHZeol).

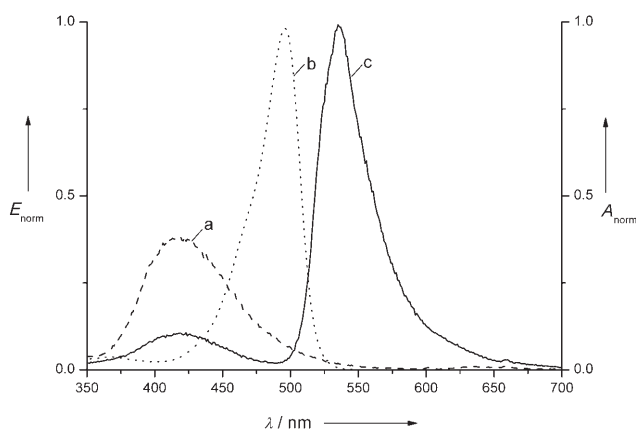


Abbildung 3. a,c) Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm in Ethanol) von Zn-Bitpy-CONHZeo (a) und Zn-Bitpy-CONHZeo(Py) (c). b) Absorptionsspektrum von Pyronin in Wasser.

waren es zwei oder drei Kristalle, die verknüpft waren. Die Reaktionsparameter (Temperatur, Reaktionszeit, Verhältnis der Reaktanten usw., siehe Hintergrundinformationen) wirken sich nicht auf die Verteilung aus. Die REM-Aufnahmen belegen, dass die verknüpften Kristalle über ihre gesamte Stirnseite miteinander verbunden sind, sodass die Möglichkeit ausgeschlossen werden kann, dass die Anordnung durch Verdampfen des Lösungsmittels oder andere physikalische Prozesse zustande gekommen ist. Dies wird durch die Beobachtung untermauert, dass Proben ohne Zn^{2+} unter den experimentellen Bedingungen keine geordneten Aggregate bilden. Auch die Beobachtung, dass die Aggregate im Immersionsöl des Mikroskops eine Taumelbewegung ausführen, deutet darauf hin, dass die Kristalle chemisch verknüpft sind. Es wird angenommen, dass die Verknüpfung entscheidend von der Ebenheit der Kristallstirnseiten abhängt, zumal die Wechselwirkung auf der Nanometerebene stattfindet. Daher scheint es wichtig, qualitativ hochwertige Kristalle mit flachen Stirnseiten zu verwenden, da sich nichtperfekte Kristalle schlecht oder gar nicht verbinden.

Die bis hierhin untersuchten Kristalle enthielten in ihren Kanälen lediglich Lösungsmittelmoleküle und Ionen. Wie bereits mehrfach gezeigt wurde, besteht nun aber die Möglichkeit, die Kanäle mit Farbstoffmolekülen zu befüllen. Diesem Konzept folgend wurden der grün emittierende Farbstoff Pyronin (Py, $\lambda_{\text{em}} = 518$ nm; siehe die Hintergrundinformationen) und das rot emittierende Oxonin (Ox, $\lambda_{\text{em}} = 604$ nm; Strukturen siehe Schema 1) in die Kanäle von Zeolith L eingeführt. Die anschließende Funktionalisierung mit dem Bitpy-Liganden ergab die Bausteine Bitpy-CONHZeo(Py) bzw. Bitpy-CONHZeo(Ox). Ähnlich wie bei den ungefüllten Zeolithen führt die Zugabe von Zn^{2+} zu entweder Bitpy-CONHZeo(Py) oder Bitpy-CONHZeo(Ox) zu stark emittierenden eindimensionalen Strukturen mit grünen bzw. roten Wiederholungseinheiten.

Weitere Studien hatten zum Ziel, verschiedenfarbige Kristalle abwechselnd anzuordnen. Hierzu wurden die Bitpy-CONHZeo(Py)-Kristalle mit einem 1000fachen Überschuss an Zn^{2+} in Bezug auf die Bitpy-Gruppen umgesetzt, um so einfach koordinierte Zn-terpy-Komplexe zu erzeugen. Eine

mikroskopische Analyse ergab, dass sich die Zeolithe in diesem Stadium nicht verknüpft hatten, was auf das Vorliegen koordinativ ungesättigter Zinkionen hinweist.^[18] Im nächsten Schritt wurde der Überschuss an Zn^{2+} durch mehrfaches Zentrifugieren aus der Lösung entfernt. Daraufhin wurde eine gleiche Menge von Bitpy-CONHZeo(Ox) zu den koordinativ ungesättigten Zn-Bitpy-CONHZeo(Py)-Kristallen gegeben. Eine REM-Analyse belegte erneut, dass sich Anordnungen aus zwei bis fünf Kristallen gebildet hatten, wobei in den allermeisten Fällen zwei oder drei Zeolithe verknüpft waren. Beispiele für heterochrome Proben sind in Abbildung 4 gezeigt. Obwohl die Synthese so geplant war, dass

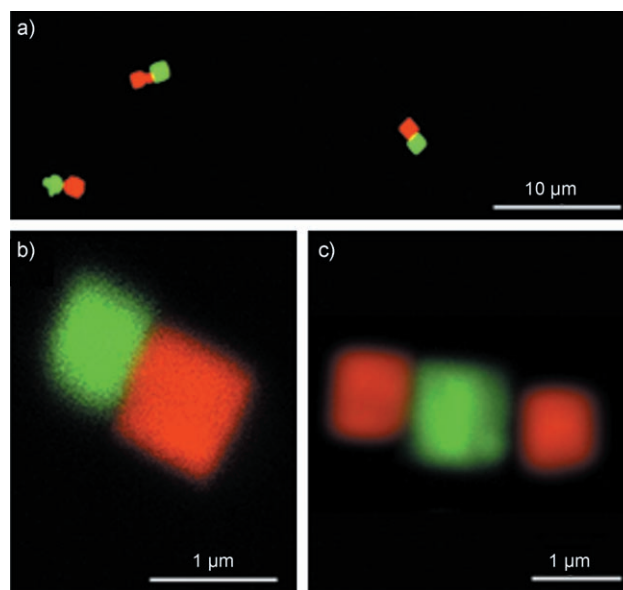


Abbildung 4. a) Konfokale Aufnahme von gemischten [Bitpy-CONHZeo(Ox)]-[Bitpy-CONHZeo(Py)]-Paaren. b) Vergrößerte Aufnahme eines Py-Ox-Zeolithpaares. c) Vergrößerte Aufnahme eines Ox-Py-Ox-Zeolithtripels.

ausschließlich Aggregate aus abwechselnd rot und grün emittierenden Zeolithen entstehen sollten, zeigte eine Analyse eine 1:1-Verteilung von homo- (nur rot oder nur grün) und heterochromen Anordnungen, was darauf hinweist, dass Zink die Bitpy-Gruppen „durcheinanderwürfelt“. Die REM-Analyse der Lösung ergab, dass eine große Zahl von Aggregaten entsteht (Hintergrundinformationen) und dass die Zeolithe auch tatsächlich über die Bitpy-funktionalisierten Stirnseiten verknüpft sind.

Angesichts der spektralen Überlappung und der engen räumlichen Nachbarschaft zwischen dem blau emittierenden Zn-Bitpy und dem grünen Py-Farbstoff in den Zeolithen untersuchten wir einen möglichen elektronischen Energietransfer, der bei einer Anregung des Komplexes auftreten könnte. Proben von Zn-Bitpy-CONHZeo(Py) und Zn-Bitpy-CONHZeo, die unter identischen Bedingungen mit gleicher Zahl an Bitpy-CONHZeo-Gruppen hergestellt wurden, wurden bei 320 nm angeregt, und beide zeigten die blaue Zn-Bitpy-Emission bei 420 nm. Beim Bitpy-CONHZeo(Py)-System wurde zudem noch die intensive Emission des Pyronins bei 535 nm beobachtet (Abbildung 3a,c). Die gleiche

grüne Emission wurde auch in einer Kontrollprobe von nichtfunktionalisiertem pyroninbeladenem Zeolith gemessen, was darauf hindeutet, dass eine spezifische Anregung des Donors nicht möglich ist. Die schwächere Intensität der Zn-Bitpy-Emission im Py-haltigen Zeolith weist auf einen partiellen Energietransfer hin, der mindestens 75 % des angeregten Zustands löscht.

Aufgrund der Tatsache, dass wir eine Emission von Zn-Komplexen in singulären, nichtverknüpften Zeolithen nicht ausschließen können, lassen die Emissionsspektren keine quantitative Aussage zu, sodass wir zeitaufgelöste Emissionsmessungen durchgeführt haben (bei $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$). Das Abklingverhalten des farbstofffreien Zn-Bitpy-Zeolith-Systems kann durch eine monoexponentielle Funktion angeglichen werden, die eine Lebensdauer von 1.8 ns liefert. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der in Lösung gemessenen Lebensdauer des freien $[\text{Zn-Bitpy-CONHBu}_2](\text{ClO}_4)_2$ -Modellsystems. Das Abklingverhalten des farbstoffhaltigen Zn-Bitpy-Zeo(Py) wurde unter den gleichen Bedingungen gemessen, wobei ein diexponentieller Verlauf mit einer Hauptkomponente von 2.6 ns Lebensdauer (65 %) und einer zweiten Komponente von nur 670 ps Lebensdauer (35 %) erhalten wurde. Wir schreiben die längere Lebensdauer dem Abklingen des gelöschten angeregten Zustands von Zn-Bitpy zu. Die kurzlebige Komponente ist wahrscheinlich einem Förster-Energietransfer von den angeregten Zn-Bitpy-Gruppen an den Kanaleingängen auf die nächsten Pyroninmoleküle in den Kanäle zuzuordnen.^[16]

Wir haben hier gezeigt, wie sich durch chemische Modifikation von Zeolith-L-Kristallen eine geometrische Kontrolle erzielen lässt, die über die Möglichkeiten der Modifikation einzelner Kristalle hinausgeht. Es wurden eindimensionale Anordnungen von Zeolith-L-Kristallen hergestellt, die durch multiple koordinative Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die Reversibilität der koordinativen Bindung ermöglicht es den Anordnungen, die Wechselwirkungen zwischen den Kristallen zu maximieren. Durch Einführung von Fluorophoren in die Zeolithkanäle wurden mehrfarbige Systeme erzeugt, die sich in ihren Eigenschaften von den Einzelkristallen unterscheiden können. Dies wurde anhand der Löschung des Energietransfers von der Zn-Bitpy-Einheit untersucht. Mögliche Anwendungen dieser Systeme reichen von Mikro-Strichcodes für Bio-Imaging und als Bio-Marker^[24] bis hin zu unidirektionalen Lichtsammelsystemen.^[16,25] Bis dato haben wir nur die Anwendung koordinativer Bindungen für die Verknüpfung von Zeolithkristallen untersucht – es sind aber sowohl andere Arten von verbindenden Wechselwirkungen als auch die Verknüpfung unterschiedlichster Objekte vorstellbar.^[27]

Experimentelles

Alle Reagentien wurden kommerziell bezogen und ohne Aufreinigung verwendet, sofern nicht anders angegeben. Die Absorptionsspektren wurden mit einem UV/Vis-NIR-Doppelstrahlspektrometer Varian Cary 5000 mit Grundlinienkorrektur aufgenommen. Zur Aufnahme der stationären Emissionsspektren wurde das Spektrometer Horiba Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog 3 verwendet, ausgestattet mit einer 450-W-Xenonlampe, Anregungs- und Emissionsmonochromatoren mit Doppelgitter (2.1 nm mm^{-1} Dispersion, 1200

Furchen mm^{-1}) und einem Einphotonendetektor TBX-4-X. Die Emissionsspektren wurden hinsichtlich der Intensität der Quelle (Lampe und Gitter) und der spektralen Antwort (Detektor und Gitter) mit Standardverfahren korrigiert. Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit der zeitbezogenen Einphotonenzähloption (TCSPC) des Fluorolog 3 durchgeführt. Nano-LEDs (295 oder 431 nm; FWHM < 750 ps) mit Wiederholungsfrequenzen zwischen 10 kHz und 1 MHz wurden zur Probenanregung verwendet. Die Anregungsquellen wurden direkt in der Probenkammer in einem 90°-Winkel zu einem Doppelgitter-Emissionsmonochromator (2.1 nm mm^{-1} Dispersion; 1200 Furchen mm^{-1}) montiert und mit dem TBX-4-Einphotonendetektor gesammelt. Die am Detektor gesammelten Photonen wurden durch einen Zeit-Amplitude-Konverter zum Anregungspuls korreliert. Die Signale wurden mit dem Photonenzählmodul IBH DataStation Hub gesammelt und die Daten mit kommerziell erhältlicher Software (DAS6, Horiba Jobin Yvon IBH) ausgewertet. Die Güte des Angleichs wurde durch Minimierung der reduzierten χ^2 -Funktion und Überprüfung der gewichteten Reste bewertet. Lumineszenzquantenausbeuten wurden in optisch verdünnten Lösungen (O.D. < 0.1 bei der Anregungswellenlänge (293 nm für Bitpy-CONHBu und 310 nm für $[\text{Zn}(\text{Bitpy-CONHBu})_2](\text{ClO}_4)_2$) und relativ zu Chinonsulfat in 0.5 M H_2SO_4 berechnet.^[26] Epifluoreszenzmikroskopische Bilder wurden mit einem Olympus-BX60-Mikroskop aufgenommen, das mit Anregungs- und Emissionsfiltern versehen und an eine CC-12-Farb-CCD-Kamera angeschlossen war. Konfokalmikroskopische Bilder wurden mit einem Leica-TPS-SPE-Mikroskop mit $100 \times 1.30\text{-NA}$ -Ölimmersionsobjektiv aufgenommen. Pyronin wurde mit einem 488-nm-Laser angeregt, und die Emission wurde zwischen 510 und 540 nm hinter einem DD-488/635-Filter detektiert. Oxonin wurde mit einem 532-nm-Laser angeregt, und die Emission wurde zwischen 600 und 625 nm hinter einem DD-405/532-Filter detektiert.

Verknüpfung der Zeolithkristalle: Die verwendeten Zeolith-L-Kristalle hatten durchschnittliche Längen von 2.2 μm und Durchmesser von 1.2 μm . Die für die gemischten Aggregate verwendeten Kristalle hatten Längen von 1 μm und Durchmesser von 800 nm. 40 mg aminoterminierte Zeolith-L-Kristalle – ob farbstofffrei oder mit Oxonin oder Pyronin befüllt (hergestellt wie bereits berichtet)^[16,17] – wurden in 2 mL wasserfreiem DMF suspendiert und mit 10 μL Triethanolamin gemischt. Die Suspension wurde in einem verschlossen Glasrohr auf 65°C erhitzt. Der aktivierte Terpyridinligand (Bitpy-CooSu, siehe Hintergrundinformationen für Details) (100facher Überschuss berechnet in Bezug auf die Zahl der Kanaleingänge n_e von Zeolith L [$n_e = (X_z/l_z) \times 5.21 \times 10^{-7}$; X_z : Masse Zeolith L in mg, l_z : durchschnittliche Länge der Zeolithkristalle in nm]) wurde in 1 mL wasserfreiem DMF suspendiert, und die Hälfte der Lösung wurde zu der warmen Suspension gegeben. Nach 15 min Rühren wurde die restliche Lösung hinzugegeben und weitere 2 h gerührt. Die Lösung wurde in DMF und Methanol zentrifugiert, wobei ligandenterminierte Zeolith-L-Kristalle (Bitpy-CONHZeo) erhalten wurden, die 12 h bei 60°C getrocknet wurden.

Komplexbildung der Zeolith-L-Kristalle mit Zn^{2+} : Methode 1: 10 mg Bitpy-CONHZeo oder jeweils 5 mg Bitpy-CONHZeo(Py) oder Bitpy-CONHZeo(Ox) wurden in 1 mL Methanol suspendiert und auf 60°C erwärmt. Eine berechnete Menge ZnCl_2 -Standardlösung (1 Äquivalent ZnCl_2 auf 2 Äquivalente Kanaleingänge) in Methanol wurde langsam zur gerührten Lösung gegeben. Nach einer Minute im Ultraschallbad wurde die Reaktionsmischung 1.5 Tage gerührt. Die durch Zentrifugation in Ethanol erhaltenen, verknüpften Zeolith-L-Kristalle wurden bei 60°C 2 h getrocknet. Methode 2: 10 mg Bitpy-CONHZeo(Py) wurden in 1 mL Ethanol suspendiert und auf 60°C erwärmt. Eine berechnete Menge ZnCl_2 -Standardlösung (1000 Äquivalente ZnCl_2 auf 1 Äquivalent Kanaleingänge) in Methanol wurde langsam zu der gerührten Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min im Ultraschallbad behandelt. Die Zentrifugation erfolgte in Methanol. Eine gleiche Menge Bitpy-CONHZeo(Ox) wurde hinzugegeben, und die Lösung wurde nach

einer Minute im Ultraschallbad 1.5 Tage gerührt. Zentrifugation in Methanol ergab die verknüpften Zeolith-L-Kristalle, die bei 60 °C 2 h getrocknet wurden.

Eingegangen am 3. Mai 2007,
veränderte Fassung am 5. August 2007

Stichwörter: Fluoreszenzfarbstoffe · Selbstorganisation · Terpyridin · Zeolithe · Zink

- [1] J. D. Badjic, A. Nelson, S. J. Cantrill, W. B. Turnbull, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 723–732.
- [2] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020.
- [3] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.
- [4] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [5] N. C. Seeman, A. M. Belcher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 6451–6455.
- [6] P. R. Andres, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1043–1068.
- [7] K. B. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 29–40.
- [8] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [9] S. J. Hurst, E. K. Payne, L. D. Qin, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2738–2759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2672–2692.
- [10] T. D. Clark, J. Tien, D. C. Duffy, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7677–7682.
- [11] A. M. Yu, I. Gentle, G. Q. Lu, F. Caruso, *Chem. Commun.* **2006**, 2150–2152.
- [12] O. Bossart, G. Calzaferri, *Chimia* **2006**, *60*, 179–181.
- [13] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [14] W. M. M. C. Baerlocher, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [15] A. Z. Ruiz, D. Bruhwiler, T. Ban, G. Calzaferri, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 77–89.
- [16] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3860–3888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732–3758.
- [17] S. N. Huber, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6906–6910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6738–6742.
- [18] R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballester, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1315–1325.
- [19] M. Barboiu, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953–2959.
- [20] A. Marquis, V. Smith, J. Harrowfield, J. M. Lehn, H. Herschbach, R. Sanvito, E. Leize-Wagner, A. Van Dorsselaer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5632–5641.
- [21] N. W. Alcock, P. R. Barker, J. M. Haider, M. J. Hannon, C. L. Painting, Z. Pikramenou, E. A. Plummer, K. Rissanen, P. Saarenketo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1447–1461.
- [22] Y. Q. Li, J. L. Bricks, U. Resch-Genger, M. Spieles, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10972–10984.
- [23] G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 225–231.
- [24] M. Y. Han, X. H. Gao, J. Z. Su, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 631–635.
- [25] A. Zabala Ruiz, H. R. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5408–5413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5282–5287.
- [26] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107–1114.
- [27] Z. Popović, M. Otter, G. Calzaferri, L. De Cola, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6301–6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6188–6191.