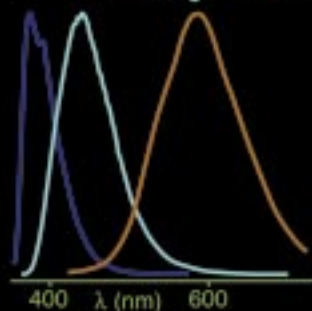


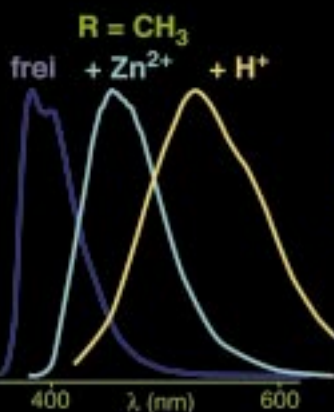


modulierbare Fluorophore

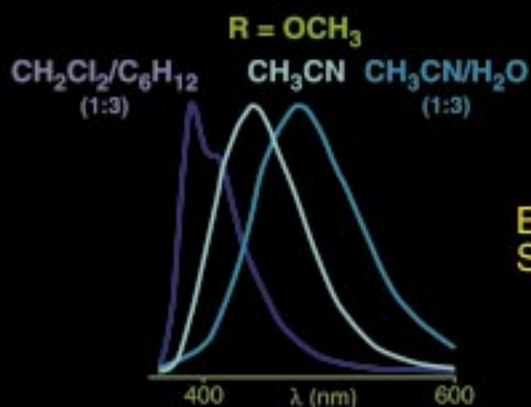
$\text{R} = \text{H}$ $\text{R} = \text{OCH}_3$ $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$



Einfluß der Substituenten



Einfluß exogen zugefügter Ionen



Einfluß des Solvens



Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

Konjugierte 1,10-Phenanthroline als modulierbare Fluorophore**

Hima S. Joshi, Ramin Jamshidi und Yitzhak Tor*

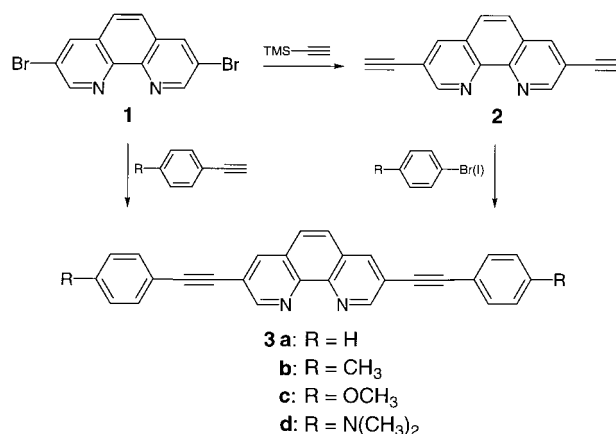
In memoriam Paul Saltmann

Eine der interessantesten Entwicklungen auf dem Gebiet der molekularen Elektronik ist die Verwendung organischer Materialien für optoelektronische Anwendungen, insbesondere lichtemittierende Vorrichtungen.^[1] Ein wichtiger Faktor für den Entwurf und die Herstellung solcher Materialien ist die Kontrolle ihrer Emissionswellenlänge.^[1c] Bei konjugierten Oligomeren und Polymeren, wie Poly(*p*-phenylvinyl) und Polythiophenen kann Farbe durch gezielte Änderungen der Moleküllänge, des Substitutionsmusters, der Regioregularität und des Konjugationsgrades eingestellt werden.^[1c-3] Ein alternativer Ansatz zur Kontrolle der Farbemission organischer Materialien ist die Erweiterung des Polymergerüsts durch fluoreszierende Chromophore oder durch das Beimischen solcher Farbstoffe in inerte polymere Matrices.^[4] Ideal wäre es, einen Bausatz verwandter Chromophore mit gezielt modulierbaren photophysikalischen Eigenschaften zur Verfügung zu haben. In diesem Beitrag stellen wir eine neue Familie von effizient und im sichtbaren Bereich fluoreszierenden 1,10-Phenanthrolinen vor. Die Emissionswellenlänge jedes einzelnen Derivates wird von der Natur seiner Substituenten bestimmt und kann durch exogene Additive, wie Protonen oder Metallionen, weiter moduliert werden. Daraus folgt, daß ein und dasselbe Derivat zur Herstellung verschiedener Emissionsfarben verwendet werden kann.

Sowohl das rigide Molekülgerüst als auch die hohe Bindungsaffinität zu verschiedenen Kationen machen 1,10-Phenanthrolin für die Konstruktion modulierbarer Chromophore attraktiv.^[5] Leider erfolgt die Fluoreszenz der Stammverbindung 1,10-Phenanthrolin mit niedriger Quantenausbeute ($\phi_F \leq 0.01$) und bei relativ kleiner Emissionswellenlänge ($\lambda_{em} \approx 360$ nm).^[6] Da der intensivste elektronische Übergang des 1,10-Phenanthrolin-Grundgerüsts entlang der Positionen 3 bis 8 polarisiert ist,^[7] nahmen wir an, daß eine Erweiterung der Konjugation entlang dieser Achse zu stark fluoreszierenden Derivaten mit Emissionen im sichtbaren Bereich führen könnte. Für diesen Zweck sind Acetylenlinker attraktive Kandidaten, da sie die beträchtliche Elektronendelokalisation konjugierter Arene im angeregten Zustand beeinflussen können, was zu intensiv fluoreszierenden Chromophoren führen kann.^[8] Wenn man beispielsweise Anthracen ($\lambda_{em} = 388$ nm, $\phi_F = 0.25$ in Benzol) mit zwei Phenylethynylgruppen an Position 9 und 10 substituiert, so

wird die Fluoreszenzintensität extrem verstärkt und das Emissionsmaximum erfährt eine bathochrome Verschiebung um 100 nm ($\lambda_{em} = 486$ nm, $\phi_F = 0.96$).^[8] Im Unterschied dazu führt die Substitution mit zwei Phenylgruppen zwar zu einer verbesserten Quantenausbeute der Fluoreszenz, aber die Emissionswellenlänge wird nur wenig verschoben, wie an 9,10-Diphenylantracen gezeigt werden kann ($\lambda_{em} = 407$ nm, $\phi_F = 0.84$ in Benzol).^[8] Wir haben uns daher mit 3,8-Bis(arylethynyl)-1,10-phenanthrolinen **3** als neuen fluoreszierenden Chromophoren beschäftigt.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte auf zwei komplementären Synthesewegen: a) Kreuzkupplung von 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin **1** mit substituierten Phenylacetylenen oder b) Kreuzkupplung von 3,8-Diethynyl-1,10-phenanthrolin **2** mit substituierten Halogenarenen (Schema 1).^[9-11]



Schema 1. Synthese konjugierter 1,10-Phenanthroline **3** durch Kreuzkupplungen in Gegenwart eines Pd-Katalysators. TMS = Trimethylsilyl.

Beide Ansätze sind für die Synthese der meisten Derivate geeignet; wenn das Alkin jedoch instabil oder hochflüchtig ist, wird der zweite Syntheseweg (b) bevorzugt.

Abbildung 1 zeigt die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren der in Acetonitril gelösten Verbindungen **3a–d** bei Raumtemperatur, und Tabelle 1 faßt alle Daten der

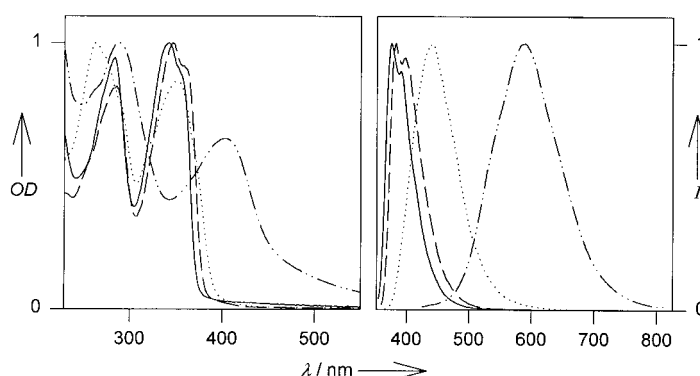


Abbildung 1. Normalisierte Absorptions- und Emissionsspektren von **3a** (—), **3b** (---), **3c** (....) und **3d** (-.-) in Acetonitril. Die Emissionsspektren wurden durch Anregung bei den jeweiligen Absorptionsmaxima erhalten.

photophysikalischen Messungen zusammen. Vergleicht man die Absorptionsspektren der neuen Verbindungen **3** mit denen der Stammverbindung 1,10-Phenanthrolin, so zeigt

[*] Prof. Dr. Y. Tor, H. S. Joshi, R. Jamshidi
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of California, San Diego
 La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
 Fax: (+1) 858-534-5383
 E-mail: ytor@ucsd.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM58447) gefördert. Wir danken Professor Doug Magde (UCSD) für seine Unterstützung und hilfreiche Kommentare.

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

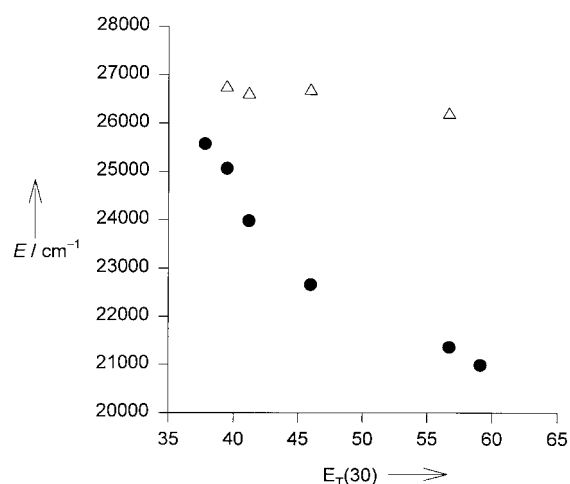
Tabelle 1. Photophysikalische Daten der konjugierten Phenanthroline **3**.

Verb.	λ_{max} [nm] ^[a]	λ_{em} [nm] ^[b]	$\lambda_{\text{max}}(\text{Zn}^{2+})$ [nm] ^[c]	$\lambda_{\text{em}}(\text{Zn}^{2+})$ [nm] ^[d]	$\lambda_{\text{max}}(\text{H}^+)$ [nm] ^[e]	$\lambda_{\text{em}}(\text{H}^+)$ [nm] ^[f]	ϕ_{F} ^[g]	τ [ns] ^[h]
3a	342 (346)	375, 392 (376, 395)	372 (384)	434 (415)	394 (394)	490 (472)	0.41 (0.49)	2.93
3b	346 (350)	383, 396 (384, 404)	374 (394)	453 (436)	398 (414)	525 (514)	1.0 (0.73)	1.50
3c	350 (358)	441 (416)	382 (392)	530 ^[i] (490)	378 (418)	532 ^[i] (489)	0.64 (0.87)	1.71
3d	402 (410)	587 (523)	454 (474)	— ^[j] (646) ^[i]	352 (368)	408 (398, 417)	— ^[k]	— ^[k]

[a] Absorptionsmaxima in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern), ± 2 nm. [b] Emissionsmaxima in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern), ± 2 nm. Die Emissionswellenlängen sind bezüglich der instrumentellen Messung nicht korrigiert. Die Korrektur ergibt eine geringfügige Rotverschiebung (6–10 nm) der Emissionsmaxima für **3c** und **3d**. [c] Absorptionsmaxima in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern) in Gegenwart eines Überschusses an ZnCl_2 , ± 2 nm. [d] Emissionsmaxima in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern) in Gegenwart eines Überschusses an ZnCl_2 , ± 2 nm. [e] Absorptionsmaxima in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern) in Gegenwart eines Überschusses an $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, ± 2 nm. [f] Emissionsmaxima in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern) in Gegenwart eines Überschusses an $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, ± 2 nm. [g] Fluoreszenzquantenausbeute in Acetonitril und Dichlormethan (in Klammern) relativ zu 9,10-Diphenylanthracen (siehe Experimentelles). [h] Lebensdauer der angeregten Zustände, ± 0.02 ns. [i] Schwache Emission. [j] Gelöschte Emission. [k] Nicht bestimmt; siehe Lit. [12].

sich eine beträchtliche Rotverschiebung des ausgeprägtesten elektronischen Überganges.^[11] Die Anregung des nichtsubstituierten Derivates **3a** bei 342 nm resultiert in einer intensiv violetten Emission mit Maxima bei 375 und 392 nm, und die Emissionsbande läuft im sichtbaren Bereich aus. Auch wenn im Vergleich zu 1,10-Phenanthrolin nur eine mäßige bathochrome Verschiebung stattfindet, so wird doch eine beträchtlich größere Quantenausbeute der Fluoreszenz verzeichnet ($\phi_{\text{F}} = 0.41$). Eine zusätzliche bathochrome Verschiebung wird durch die Einführung elektronenschiebender Gruppen an den konjugierten Phenylringen erreicht. So emittiert das Tolylderivat **3b** bei 383 und 396 nm mit einer hervorragenden Fluoreszenzquantenausbeute von ($\phi_{\text{F}} = 1.0$). Die Anregung einer verdünnten Lösung des 4-Methoxyphenylderivates **3c** in Acetonitril resultiert in einer leuchtend blauen Emission, die sich hauptsächlich im sichtbaren Bereich befindet ($\lambda_{\text{em}} = 441$ nm, $\phi_{\text{F}} = 0.64$). Eine bemerkenswerte Rotverschiebung der Emission wird beim *N,N*-Dimethylaminoderivat **3d** beobachtet. Eine breite Emissionsbande bei ca. $\lambda_{\text{em}} = 587$ nm, gemessen in Acetonitril, ruft eine orangefarbene Emission hervor.^[12] Die Erweiterung des 1,10-Phenanthrolingerüsts mit Arylethynylgruppen verschiebt also die Emission in den sichtbaren Spektralbereich und ruft eine beachtliche Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute hervor. Manche dieser Verbindungen erreichen sogar eine Quantenausbeute von $\phi_{\text{F}} = 1$.^[13]

Die Lösungsmittelpolarität hat nur einen geringen Einfluß auf die Absorptionsmaxima der konjugierten Verbindungen, hat aber einen tiefgreifenden Effekt auf ihr Emissionsverhalten. Wie in Abbildung 2 dargestellt ist, wird die nichtsubstituierte Verbindung **3a** von der Lösungsmittelzusammensetzung kaum beeinflusst, während das Emissionsmaximum des Anisylderivates **3c** lösungsmittelabhängig ist. Die für Verbindung **3c** beobachtete Rotverschiebung bei zunehmender Lösungsmittelpolarität spricht für eine größere Stabilisierung des angeregten Zustandes. Diesen Trend weisen polare Moleküle auf, deren Dipoleigenschaften und Ladungstransfercharakter wahrscheinlich in angeregtem Zustand ausgeprägter sind.^[14] Von Bedeutung ist dabei, daß die schwache Emission von 1,10-Phenanthrolin bei erhöhter Lösungsmittelpolarität eine Blauverschiebung erfährt.^[6] Dieses Verhalten wird damit erklärt, daß die angeregten $\pi\text{-}\pi^*$ - und $n\text{-}\pi^*$ -Singulettzustände nahe beieinander liegen, wobei letzterer in unpolaren Lösungsmitteln einen größeren Beitrag leistet.^[6]

Abbildung 2. Solvens-abhängige Emissionsenergien **3a** (Δ) und **3c** (\bullet) (siehe Experimentelles).

Dies könnte die niedrige Fluoreszenzquanteneffizienz von 1,10-Phenanthrolin erklären, da angeregte $n\text{-}\pi^*$ -Zustände häufig ohne Lichtemission zerfallen. Im Unterschied dazu weisen die konjugierten Phenanthroline **3** hohe Fluoreszenzquanteneffizienzen in verschiedenen Solventien und einen kurzlebigen angeregten Zustand auf (1.5–3 ns, Tabelle 1), was darauf hinweist, daß der emittierende angeregte Zustand ein $\pi\text{-}\pi^*$ -Singulettzustand ist.^[15]

Eine weitere Modulation der Emissionswellenlänge kann durch exogene Zufuhr von Metallionen erreicht werden. Durch kontinuierlichen Zusatz von Zn^{2+} -Ionen zu einer Lösung des Phenylethynylderivates **3a** in Acetonitril ändert sich die Farbe des emittierten Lichtes drastisch von violett nach leuchtend blau. (Tabelle 1). In ähnlicher Weise beobachtet man eine Verschiebung um etwa 70 nm, wenn einer Lösung des Tolylderivates **3b** Zn^{2+} -Ionen zugesetzt werden, was zu einer intensiven blauen Emission führt. Eine leuchtend gelbe Fluoreszenz um 530 nm wird durch Zugabe von Zn^{2+} zu einer Lösung des 4-Methoxyphenylethynylderivates **3c** in Acetonitril erreicht. Noch tiefgreifendere Verschiebungen sind zu beobachten, wenn starke Säuren zugesetzt werden, die die konjugierten Liganden protonieren. Während die nichtsubstituierte Verbindung **3a** in Acetonitril eine leuchtend violette Emission um ≤ 400 nm aufweist, bewirkt der Zusatz von Methansulfonsäure eine bathochrome Verschiebung von

ca. 100 nm, und man beobachtet eine intensive gelbgrüne Emission um 490 nm.^[16] Etwas geringere Verschiebungen zu längeren Wellenlängen werden in Dichlormethanolösungen erhalten, wie für weniger polare Lösungsmittel zu erwarten (Tabelle 1). Bedeutsam ist der relativ geringe Abfall der Fluoreszenzquanteneffizienz nach der Protonierung ($\phi_F = 0.33$ für $3a \cdot H^+$ in CH_2Cl_2). Abbildung 3 illustriert die drastischen Veränderungen, die das Spektrum der Verbindung **3b** durch Zusatz von Ionen erfährt.^[17]

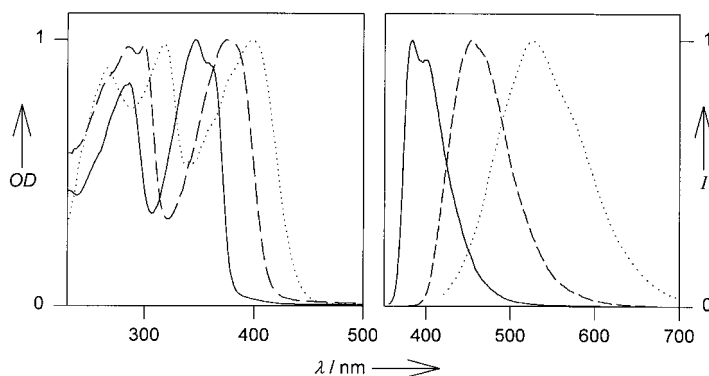


Abbildung 3. Normalisierte Absorptions- und Emissionsspektren von **3b** (—), **3b** + Zn^{2+} im Überschuss (---) und **3b** + Methansulfonsäure im Überschuss (....) in Acetonitril. Die Emissionsspektren wurden durch Anregung bei den jeweiligen Absorptionsmaxima erhalten.

Fluoreszierende Verbindungen haben in den letzten Jahren in Hinblick auf fluoreszierende Sensoren und Schalter an Interesse gewonnen.^[18–22] Trotzdem gibt es nur wenige Chromophore, die Licht stark emittieren und modulierbar sind.^[23, 24] Die Kombination einer stark koordinierenden Diimin-Funktion mit einer erweiterten Konjugation durch Ethinyl linker führt zu einer einzigartigen Klasse modulierbarer intrinsischer Fluorophore. Änderungen der elektronischen Polarisierung, Solvation und Koordination führen zu drastischen spektralen Veränderungen. Die einfache Synthese sowie die Verfügbarkeit vieler Vorstufen und Kreuzkupplungsmethoden machen die Herstellung anderer, auf 1,10-Phenanthrolin basierender Chromophore mit unterschiedlichen Absorptions- und Emissionscharakteristika äußerst einfach. Da die konjugierten Liganden und ihre Komplexe bei relativ großen Wellenlängen (> 340 nm) angeregt werden und ihre Emission im sichtbaren Bereich stattfindet, sind diese Chromophore für den Einbau in biologisch nützliche Chemosensoren und in neuartige lichtemittierende Materialien von großem Interesse.

Experimentelles

Die Synthese von 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin^[9, 10] und 3,8-Bis(arylethinyl)-1,10-phenanthrolinen^[11] wurde bereits veröffentlicht. Ausgewählte Daten für **3b**: Schmp. $243^\circ C$; MS: m/z 408 [M^+]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 2210 cm^{-1} ($C\equiv C$); UV (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 286 (5.1), 346 (6.1), 362 nm (5.4); 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.28 (d, J = 2.2 Hz, 2H, Phen-H2/9), 8.37 (d, J = 2.2 Hz, 2H, Phen-H4/7), 7.80 (s, 2H, Phen-H5/6), 7.52 (d, J = 8 Hz, 4H, Ph), 7.22 (d, J = 8 Hz, 4H, Ph), 2.41 (s, 6H, CH_3).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ_F) wurden an einem Perkin-Elmer-LS50B-Lumineszenz-Spektrometer unter Verwendung optisch dünner Lösungen (Optische Dichte (OD) = 0.04) bei Raumtemperatur bestimmt.

Entgaste und mit Argon gesättigte, isoabsorptive Lösungen des Standards und der konjugierten Phenanthrolin-derivate **3a–d** wurden bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der jeweiligen Verbindungen angeregt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf 9,10-Diphenylanthracen und wurden gemäß Gleichung (1) berechnet.^[25]

$$\phi_{unk} = \phi_{std} \left(\frac{I_{unk}}{A_{unk}} \right) \left(\frac{A_{std}}{I_{std}} \right) \left(\frac{\eta_{unk}}{\eta_{std}} \right)^2 \quad (1)$$

Dabei ist ϕ_{unk} die Fluoreszenzquantenausbeute der zu bestimmenden Probe, ϕ_{std} ist die Quantenausbeute des Standards ($\phi_F = 0.91$ in Ethanol),^[26] I_{unk} und I_{std} sind die integrierten Emissionsintensitäten der Probe bzw. des Standards, A_{unk} und A_{std} sind die Absorptionen der Probe bzw. des Standards bei der Anregungswellenlänge, η_{unk} und η_{std} sind die Brechungsindizes der entsprechenden Lösungen (es wurden die Brechungsindizes der reinen Lösungsmittel verwendet). Wiederholte Messungen zeigten, daß für die Bestimmung der ϕ_F -Werte eine Präzision von 5% erreicht wurde. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden qualitativ durch Rechnungen gemäß $\phi_F = \tau_r \tau_0^{-1}$ bestätigt, wobei τ_0 die „native“ Lebensdauer und τ_r die experimentell bestimmte Lebensdauer ist. Die native Lebensdauer wird durch Integration der Absorptionsbande und durch Bestimmung der Oszillatorstärke erhalten.^[27, 28]

Die Abhängigkeit der Emissionsenergien von der Lösungsmittelpolarität wurde durch Vermessen der Liganden in Mischungen aus Dichlormethan/Cyclohexan (niedrige Polarität) und Acetonitril/Wasser (hohe Polarität) untersucht. Die Einheiten der Emissionsspektren wurden von Wellenlänge (nm) zu Frequenz (cm^{-1}) konvertiert. $E_T(30)$ -Werte wurden experimentell für jedes Lösungsmittelgemisch unter Verwendung des Reichardt-Salzes bestimmt.^[29]

Eingegangen am 18. März 1999 [Z13185]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2722–2725

Stichwörter: Chromophore • Fluoreszenzspektroskopie • Konjugation • N-Liganden • Phenanthroline

- [1] Für neuere Übersichten siehe: a) S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 309–311; b) F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Scharzt, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 430–436; c) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402–428.
- [2] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93–116.
- [3] T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 720–722.
- [4] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature* **1994**, 372, 444–446; M. Aguiar, F. E. Karasz, L. Akcelrud, *Macromolecules* **1995**, 28, 4598–4602; S.-J. Chung, J.-I. Jin, K.-K. Kim, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 551–554; T. Christ, A. Greiner, R. Sander, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 219–222; S. E. Döttinger, M. Hohloch, J. L. Segura, E. Steinhuber, M. Hanack, A. Tompert, D. Oelkrug, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 233–236; E. M. Girotto, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 790–793; L. Dähne, E. Biller, H. Baumgärtel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 669–672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 646–649.
- [5] Neuere Arbeiten zur Modulation elektronischer Eigenschaften von 2,2':6,2''-Terpyridin-haltiger Chromophore und Komplexe: a) F. Barigelli, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, *Chem. Commun.* **1998**, 2333–2334; b) M. Hissler, A. El-Ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1804–1807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1717–1720; c) G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 277, 225–231.
- [6] B. N. Bandyopadhyay, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1977**, 73, 663–674.
- [7] B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 266–273.
- [8] D. R. Maulding, B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1734–1736.
- [9] D. Tzalis, Y. Tor, S. Failla, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3489–3490.
- [10] P. J. Connors, Jr., D. Tzalis, A. L. Dunnick, Y. Tor, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1121–1123.
- [11] D. Tzalis, Y. Tor, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6017–6020.

- [12] Das Derivat **3d** weist eine gewisse Oxidationsempfindlichkeit auf. Seine Fluoreszenzquantenausbeute wurde nicht bestimmt, da seine Emissionswellenlänge im Vergleich zur Emission des Standards signifikant bathochrom verschoben ist.
- [13] Derivate mit anderen Alkylsubstituenten (z. B. $R = tBu$) verhalten sich ähnlich wie **3b**. Ein Derivat mit stark elektronenziehenden Gruppen ($R = CF_3$) weist ebenfalls Modularität der Emissionswellenlänge auf. Diese Verbindung ist jedoch aufgrund der reduzierten Elektronendichte an den chelatisierenden Stickstoffatomen ein schwächer bindender Ligand. Monosubstituierte Derivate (z. B. 3-(Tolyethinyl)-1,10-phenanthrolin) haben im Vergleich zu den disubstituierten Derivaten typischerweise sowohl kürzere Absorptions- und Emissionswellenlängen als auch niedrigere Fluoreszenzquanteneffizienzen. Dies könnte eine Feinmodulation der Absorptions- und Emissionscharakteristika ermöglichen. Spektrale Daten dazu sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [14] C. S. Creaser, J. R. Sodeau in *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy* (Hrsg.: D. L. Andrews), Springer, Berlin, **1990**, S. 103–136.
- [15] Die Emissionsspektren der verschiedenen Verbindungen sind gegenüber Disauerstoff unempfindlich. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Emission aus dem π - π^* -Singulettzustand erfolgt.
- [16] Sowohl für H^+ als auch für Zn^{2+} wurde über Absorptionsmischkurven (Job plots) eine 1:1-Bindungsstöchiometrie ermittelt.
- [17] Auch andere Metallionen induzieren spektrale Änderungen. Emissionsmaxima (nm) für **3a** in Acetonitril in Gegenwart eines Überschusses an Metallionen: Cd^{2+} 423, Pd^{2+} 444, Ag^+ 415.
- [18] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515–1566, zit. Lit.
- [19] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**, zit. Lit.
- [20] A. W. Czarnik, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 423–428.
- [21] A. W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, American Chemical Society, Washington, DC, **1992**.
- [22] J.-M. Lehn in *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 8, S. 89–138.
- [23] Für 2,9-Bisaryl-1,10-phenanthroline und ihre Lumineszenzeigenschaften siehe: N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 553–556.
- [24] Ein interessantes modulierbares 2-Catenand: N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3247. Metall-bindende konjugierte Polymere: S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8713–8714; B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12–21; K. B. Crawford, M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5187–5192; M. Kimura, T. Horai, K. Hanabusa, H. Shirai, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 459–462.
- [25] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991–1024.
- [26] M. Mardelli, J. Olmsted III, *J. Photochem.* **1977**, 7, 277–285.
- [27] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, **1991**.
- [28] Für **3b** wird ein ϕ_F -Wert von 0.94 vorausgesagt. Detaillierte Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [29] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358.

Synthese riesiger Zeolithkristalle durch langsame Auflösung kompakter Ausgangsmaterialien**

Shinichi Shimizu* und Hideaki Hamada

Zeolithe sind kristalline mikroporöse Materialien, die wegen ihrer Anwendungen als Hochleistungs-Katalysatoren, in Trennverfahren und in optischen, magnetischen sowie elektronischen Bauteilen erhebliche Beachtung finden.^[1] Da einige Anwendungen große Zeolithkristalle erfordern, damit die Mikroporen effektiv genutzt werden können, wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, große Einkristalle mit wohldefiniertem Habitus herzustellen. 1971 synthetisierte Charnell Kristalle von Zeolith Na-A (Strukturcode LTA, Größe ca. 65 μm) und von Zeolith Na-X (FAU, ca. 140 μm) unter hydrothermalen Bedingungen aus Gelen, die aus Natriummetasilicat, Natriumaluminat und Triethanolamin bestanden. Die Gele wurden zur Entfernung von Partikeln mit einer Präzisions-Filtrationstechnik gereinigt.^[2] 1993 wurde eine neue Methode, Zeolithe aus nichtwäßrigen Medien zu synthetisieren, entwickelt, bei der aus organothermalen Systemen durch Kontrolle der Verfügbarkeit und der Löslichkeit reaktiver Lösungsspezies riesige Zeolithkristalle erhalten werden können.^[3] Riesenkristalle von Dodecasil-3C, einem Clathrasil mit dem MTN-Gerüst, wurden unter Nutzung einer Kombination aus Quarzglasstäbchen und Quarzstaub von Klemperer und Marquart hergestellt.^[4] Es wurden noch andere Versuche, große Zeolithkristalle zu erhalten, beschrieben.^[5]

Wir haben jetzt eine neuartige Methode entwickelt, um riesige Zeolithkristalle aus wäßrigen Medien zu erhalten. Diese besteht darin, die Löslichkeit in hydrothermalen Systemen zu kontrollieren. Dabei wurden sowohl von Silicalit-1 (MFI-Gerüst aus reinem Siliciumdioxid) als auch von Analcim (ANA) Kristalle mit Abmessungen von etwa 3 mm hergestellt, die in dieser Größe bisher nicht bekannt waren. Dazu wurden kompakte Materialien als Siliciumdioxid- und Aluminiumoxidquellen eingesetzt (Bulk-material-dissolution(BDM)-Technik). Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen und die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Das typische Vorgehen ist wie

[*] Dr. S. Shimizu^[+]
Joint Research Center for Harmonized Molecular Materials
Japan Chemical Innovation Institute
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565 (Japan)
Fax: (+81)298-50-4103
E-mail: shinichi@nimc.go.jp

Dr. H. Hamada
National Institute of Materials and Chemical Research
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305–8565 (Japan)

[+] Derzeitige Adresse:
Advanced Technology Laboratory
Kubota Corporation
5-6, Koyodai, Ryugasaki, Ibaraki 301-0852 (Japan)
Fax: (+81)297-64-7266
E-mail: si-simiz@kubota.co.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der NEDO im Rahmen eines AIST-Projektes (Technology for Novel High Functional Materials: Harmonized Molecular Materials) unterstützt. Wir danken S. Sato (Rigaku Co.) für seine technische Unterstützung und seine Hilfe bei der Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse.