

6. Zusammenfassung

In Teilen beschreibt diese Arbeit deutlich verbesserte Synthesesequenzen zu Bipyridin-haltigen, formtreuen Makrozyklen. Die Schlüsselemente dieser Verbesserung sind die verringerte Stufenzahl und der Ersatz der Stille- gegen die effizientere Suzuki-Kreuzkupplung wo immer möglich. Die Stille Reaktion liefert nicht nur schlechtere Ausbeuten und involviert toxische Verbindungen, sondern erfordert darüberhinaus sehr aufwändige chromatographische Reingigungsschritte. Als ein greifbarer Effekt dieser Bemühungen sind die wichtigsten der Makrozyklen jetzt im Grammbereich zugänglich.

Mit diesen Verbesserungen an der Hand wurde ein Satz von Makrozyklen mit einer und zwei Bipyridin-Einheiten und unterschiedlichem lateralen Substitutionsmuster in Ausbeuten von 20-30% synthetisiert (**103a-e**). Der finale Ringschluß wurde dabei aus zwei Vorläufern bewerkstelligt. Ein weiterer Satz von Makrozyklen, **[106]_n** ($n = 1, 1.5$ und 2), der sich von ersterem in der Größe seiner Vertreter und deren Anzahl von Bipyridin-Einheiten unterscheidet, wurde durch oxidative Acetylen-Dimerisierung aus dem Vorläufer **100b** erhalten. Makrozyklus **[106]_{1.5}** ist dabei besonders interessant, weil er zukünftig zur Synthese von strukturell kontrollierbaren 2D-Netzwerken dienen soll.

Eine neue Synthesestrategie zu dem unsymmetrischen Baustein **85** ermöglichte nach einigen weiteren Schritten die Synthese eines Makrozyklus' aus einem einzigen Vorläufer. Hierdurch wurde der Weg zu Makrozyklus **103g** geebnet; dessen Derivate potentiell als molekulare Schalter nutzbar sein sollten.

Die Chemie der Zyklen selbst wurde ebenfalls entwickelt und erste Schritte in Richtung Anwendung getan. So wurden z. B. die Makromonomere **112a** und **112c** synthetisiert und erste orientierende Polymerisationsstudien erfolgreich abgeschlossen. Hierdurch wurde eine Basis für weitergehende Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten dieser ungewöhnlichen Makromonomere gelegt, die letztlich zu neuartigen Polymeren mit mesogenen Seitengruppen führen werden.

Von den Makrozyklen **103c** und **10** wurden Ru und Os-Komplexe synthetisiert und deren photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften untersucht. Besonders interessant ist hierbei der gemischte Ru/Os-Komplex **118**. Dieser initiierte eine intensive Untersuchung unserer Kooperationspartner, Profs. Balzani und Venturi, Universität Bologna, zu seinen Energie- und Elektronentransfercharakteristika.

Schließlich gelang es, von den Makrozyklen **103c** und **106** Einkristalle zu ziehen und ihre Struktur durch Röntgenbeugung zu klären (PD Dr. D. Lentz, FUB). Die Zyklen sind planar mit einem Innendurchmesser von etwa 1.0 x 1.8 nm bzw. 0.8 x 1.5 nm. Sie bilden im Kristall Schichten mit Kanälen, die mit den Seitenketten der Nachbarn gefüllt sind. Einige der Makrozyklen zeigten im Polarisationsmikroskop bei Aufheizen über 150 °C Texturen, die denen von Flüssigkristallen ähnlich sind. Leider konnten die Phasentypen nicht geklärt werden