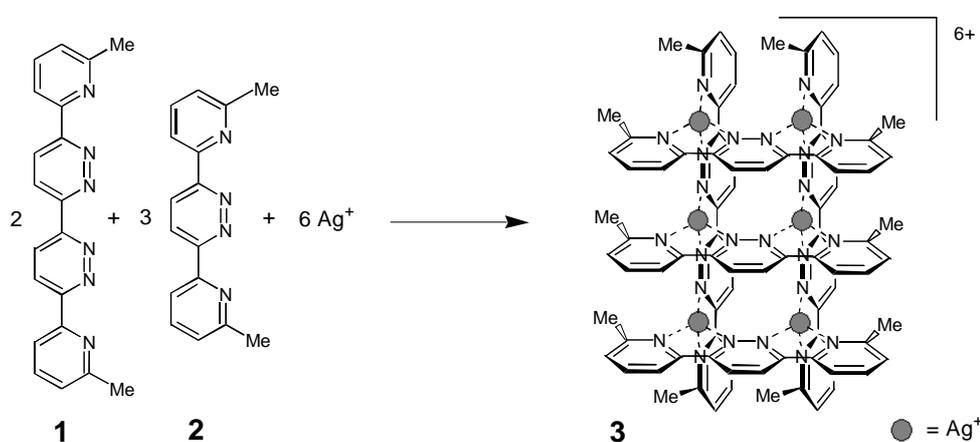


1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurden große Anstrengungen unternommen, um das Konzept der Selbstorganisation von der Natur auf die Materialwissenschaften zu übertragen.¹ Durch Ausnutzung schwacher nichtkovalenter Wechselwirkungen können aus Einzelmolekülen hochgeordnete Strukturen erhalten werden. Der Synthesaufwand ist dabei minimal, da die Assoziation der Moleküle ohne weiteres Zutun des Chemikers vonstatten geht. Im Mittelpunkt der derzeitigen Forschung steht das Verständnis der zugrundeliegenden Prinzipien und die Synthese geeigneter molekularer Bausteine.

Häufig wird das sehr breite Gebiet der nichtnatürlichen selbstorganisierten Strukturen in *Supramolecules* und *Molecular Assemblies* unterteilt.² *Supramolecules* entstehen durch spezifische Wechselwirkungen einiger weniger Komponenten, deren Anzahl bekannt ist. Zu diesen strukturell genau definierten *oligomolekularen* Spezies zählen beispielsweise die Kronenether- und Kryptandenkomplexe, Rotaxane, Catenane oder Oligobipyridin-Metallionenkomplexe.¹ Als klassische Vertreter seien hier die molekularen Gitter (Schema 1) und die Oligopyridinhelixes von Lehn et al genannt.³



Schema 1: [2x3]- Gitterkomplex **3** nach Lehn et al.^{3a}

Wegen des fließenden Übergangs ist die Abgrenzung der *Molecular Assemblies* häufig etwas willkürlich. Im allgemeinen werden *polymolekulare* Systeme, die durch spontane Assoziation einer großen Anzahl von Komponenten in einer spezifischen Phase entstehen, als *Molecular Assemblies* bezeichnet. Charakteristische Beispiele sind Membranen, Filme, Layer oder flüssigkristalline Phasen.⁴ Als eines von zahlreichen Beispielen ist die columnare flüssigkristalline Phase von Hexabenzocorononen dargestellt (Abb. 1).⁵

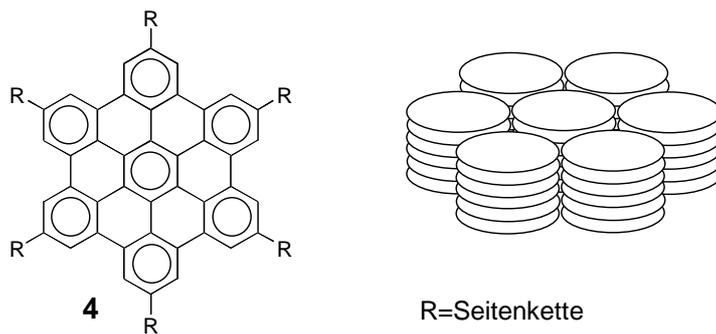


Abb. 1: Columnare Flüssigkristalle von Hexabenzocoronenen **4**.

Die Selbstorganisation der Einzelmoleküle zu *Supramolecules* oder *Molecular Assemblies* wird von vielen Faktoren beeinflusst. Neben Wasserstoffbrückenbindungen, gezielter Komplexierung, ionischen und hydrophil/hydrophob Wechselwirkungen kommt dem Design der einzelnen Bausteine eine besondere Rolle zu. Es ist vernünftig anzunehmen, daß die scheibchenförmige Gestalt von **4** ein maßgeblicher Faktor bei der Ausbildung der columnaren Überstrukturen ist.

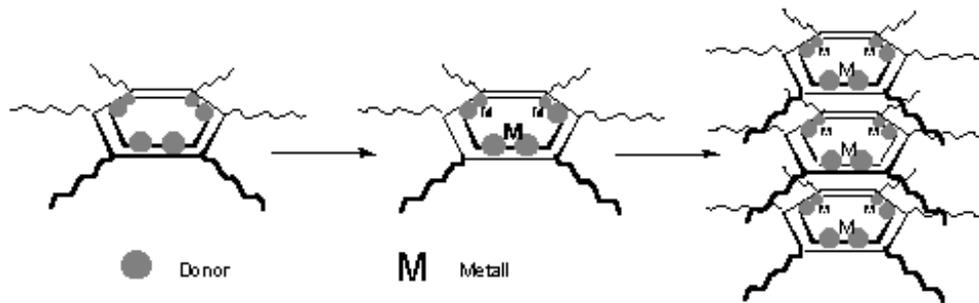
Für den gezielten Aufbau von Selbstorganisations müssen deshalb geeignete molekulare Bausteine gefunden werden.⁶ In diesem Zusammenhang werden auch starre, in ihrer konformativen Beweglichkeit eingeschränkte Macrocyclen untersucht (Abschn. 3.1). So wurde kürzlich berichtet, daß Phenylacetylenmacrocyclen (Schema 3) analog zu **4** flüssigkristalline columnare Phasen ausbilden.⁷ Die entstehenden hohlen Columnen könnten einen Massetransport, wie man ihn von künstlichen und biologischen Membranen kennt, ermöglichen. Es sind auch Filme der Cyclen auf festen Oberflächen, an Solvens/Luft Grenzflächen⁸ und columnare Aggregate in Lösung^{9,10} bekannt.

Ein anderer Aspekt ist der Einbau von Donorstellen in starre Macrocyclen. Donorstellen ermöglichen die Komplexierung von Metallionen und dadurch die gezielte Organisation der Macrocyclen über diese Komplexwechselwirkungen.¹¹ Cyclen mit Donorstellen sind grundsätzlich geeignet, um *Supramolecules* nach dem Muster der Lehn'schen Gitter (Schema 1) aufzubauen. Aber auch die Ausbildung von Micellen, Filmen oder Flüssigkristallen kann durch Metall-Ligand-Wechselwirkungen beeinflusst werden.

Es sollte umgekehrt auch möglich sein, die Selbstorganisationseigenschaften starrer Cyclen für die gezielte Anordnung komplexierter Metallionen auszunutzen. Ein Vorschlag, wie man so perspektivisch zu neuen Materialien gelangen kann, ist in Schema 2 gegeben. Befördert durch die rigide flache Form wird der metallbestückte Cyclen columnar orientiert. Die so erreichte Anordnung der Metallionen könnte beispielsweise eine anisotrope Leitfähigkeit

parallel zu den Columnen sowohl durch Elektronen (Defektelektronen) als auch durch Ionenwanderung zur Folge haben.

Dabei muß diese Organisationsform nicht auf Feststoffe, Flüssigkristalle oder Filme beschränkt bleiben. Die Ausnutzung von hydrophil/hydrophob Wechselwirkungen von angehefteten Seitenketten mit dem Lösemittel könnte eine solche columnare Anordnung auch in Lösung ermöglichen.



Schema 2: Columnares Aggregat aus metallionenbestückten formtreuen Macrocyclen.