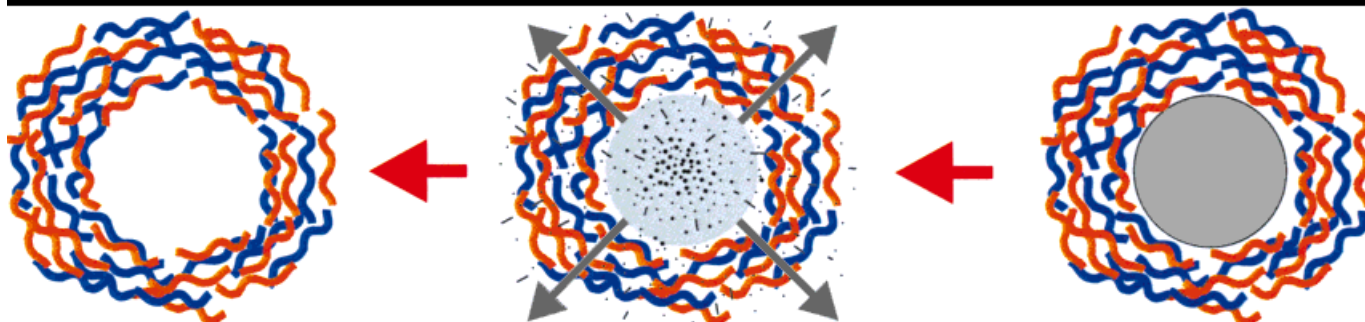


Die Herstellung von Polyelektrolythüllen mit kontrollierter Dicke und Zusammensetzung erfolgt durch schrittweise Adsorption von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytmolekülen an kolloidalen Melaminharztemplaten, die nachfolgend aufgelöst werden.



Die konfokale Aufnahme einer 8 μm großen Hülle bestehend aus neun Schichten zeigt die Integrität und Deformierbarkeit der Hüllwände. Siehe folgende Seiten.



Neuartige Polymerhohlkörper durch Selbstorganisation von Polyelektrolyten auf kolloidalen Templaten**

Edwin Donath,* Gleb B. Sukhorukov, Frank Caruso, Sean A. Davis und Helmuth Möhwald

Die Herstellung von Mikro- und Nanokapseln (oder -hüllen), die den Einschluß verschiedener Materialien ermöglichen, ist sowohl wissenschaftlich als auch technologisch interessant.^[1] Partikel in einer festen Hülle (Kern-Schale-Partikel) werden als Mikrokapseln zur kontrollierten und zielgerichteten Freisetzung von Pharmaka oder zum Schutz empfindlicher Substanzen wie Enzyme und Proteine verwendet.^[1, 2] Diese Partikel werden im allgemeinen durch Grenzflächenpolymerisation oder durch Phasentrennung aus einer Polymerlösung hergestellt.^[3] Bei diesen Verfahren treten jedoch häufig Probleme wie Polydispersität, ungleichmäßige Hüllenbildung oder unerwünschte Verfestigung des Kernmaterials auf. Lipidvesikel sind ein weiteres System, das zur Einkapselung und Verabreichung anorganischer und organischer Stoffe genutzt wird.^[4] Obwohl Lipidvesikel in der Pharmazie und Kosmetik weit verbreitet eingesetzt werden, schränken die begrenzte Stabilität und geringe Permeabilität für polare Moleküle ihren Anwendungsbereich deutlich ein.

Decher et al. entwickelten eine neue Technologie zur Herstellung ultradünner organischer Filme, wobei aus verdünnter Lösung schrittweise entgegengesetzt geladene Polyelektrolytmoleküle an geladenen festen Substraten adsorbiert werden.^[5] Das Verfahren beruht auf der elektrostatischen Anziehung und Komplexbildung von Polyanionen und -kationen zum Aufbau supramolekularer Polyelektrolytmultischichten. Die Untersuchungen konzentrierten sich bisher auf die Beschichtung von makroskopischen ebenen Substraten (z. B. Silicium, Glas, Gold). Röntgenreflektometrie, UV/Vis- und Infrarotspektroskopie, Ellipsometrie, Neutronenstreuung sowie Schwingquarzmessungen wurden benutzt, um

das Filmwachstum zu kontrollieren, die Filmdicke zu messen und die Struktur und Eigenschaften der Polyelektrolytfilme zu charakterisieren.^[5, 6] Neuerdings können auch biologische Makromoleküle, Tenside, Phospholipide, Nanopartikel, anorganische Kristallite und mehrwertige Farbstoffmoleküle erfolgreich in Polyelektrolytkompositfilme eingebaut werden, indem eine Polyelektrolytkomponente durch eine entsprechend geladene Substanz ersetzt wird.^[7]

Kürzlich berichteten wir, daß die schrittweisen Adsorption von Polyelektrolytmolekülen zur Synthese von Multifilmen auch auf geladenen kolloidalen Polystyrol-Teilchen in wäßriger Lösung möglich ist.^[8] Obwohl die Komplexbildung von Polyelektrolyten in Lösungen bereits ausgiebig untersucht wurde,^[9] sind keine Anwendungen zum templatgestützten Aufbau von Polyelektrolythohlkörpern mit vorgegebener Größe und Topologie bekannt. Derartige Hüllen repräsentieren eine neuartige stabile kolloidale Struktur im Nano- bis Mikrometerbereich.

Wir beschreiben hier eine Methode zur Herstellung von Polyelektrolythohlkörpern, bei der schichtweise ein Polyelektrolytmultifilm durch Selbstorganisation auf einen löslichen Kern aufgebracht wird, der nach dem Schichtaufbau entfernt wird (Abb. 1). Dabei werden aus Poly(natriumstyrolsulfonat)

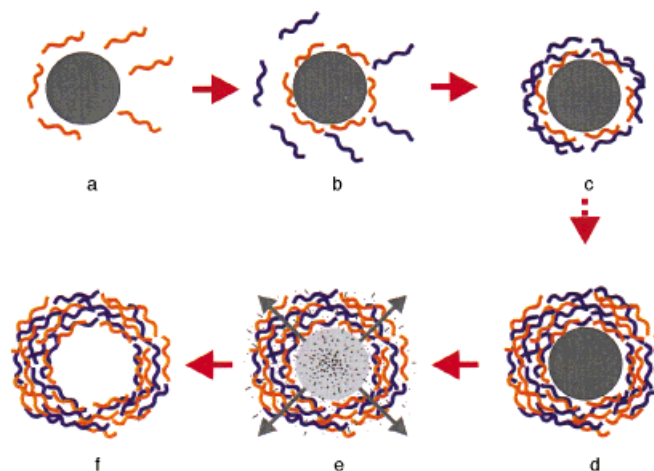


Abb. 1. Schematische Darstellung der Polyelektrolytbeschichtung mit nachfolgender Auflösung des Kerns. Zunächst wird alternierend schichtweise der Film aufgebaut (a–d), wobei jeweils der überschüssige Polyelektrolyt durch Waschen und Zentrifugieren entfernt wird. Nach Erreichen der gewünschten Schichtzahl werden die Template mit 0.1M HCl behandelt (e). Nach dreimaligem Waschen mit 0.1M HCl zur Entfernung des gelösten Melaminformaldehyds wird eine Suspension gereinigter Polyelektrolythüllen erhalten (f).

(PSS) und Poly(allylaminohydrochlorid) (PAH) Polyelektrolythüllen im Mikrometermaßstab mit einer variablen Wandstärke im Bereich von wenigen bis zu einigen zehn Nanometern aufgebaut. Diese Polyelektrolythohlkörper unterscheiden sich merklich in ihrer Stabilität, Selektivität und Permeabilität von den derzeit bekannten hohlen Kern-Schale-Partikeln und Lipidvesikeln.

Bei der Herstellung der Hüllen wurden zunächst schrittweise entgegengesetzt geladene Polyionen auf schwach vernetzte monodisperse kolloidale Melaminformaldehydpartikel (MF) abgeschieden.^[10] Diese Partikel lösen sich in wäßrigen

[*] Dr. E. Donath, Dr. G. B. Sukhorukov,^[+] Dr. F. Caruso, Dr. S. A. Davis,^[++] Prof. Dr. H. Möhwald
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin
Fax: (+49) 30-6392-3102
E-mail: donath@mpikg.fga-berlin.de

[+] Permanente Adresse:
Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
Leninsky pr. 59, Moskau 117333 (Rußland)

[++] Neue Adresse:
Department of Chemistry, University of Bath
Bath BA2 7AY (Großbritannien)

[**] S.A.D. dankt für ein Schlößmann-Stipendium, G.B.S. der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und F.C. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken K.-H. Lerche, Microparticles GmbH, für die Herstellung und Überlassung der MF-Partikel, M. Breulmann für Flugzeitmassenspektrometriemessungen, V. I. Popov, Institute of Cell Biophysics, Pushchino (Rußland), für transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen, H. Zastrow für elektrophoretische Untersuchungen, D. Walther, University of California, San Francisco (USA), für MD-Simulationen der MF-Oligomere, H. Lichtenfeld für Messungen der Polyelektrolytschichtdicke und A. Voigt für Messungen zur Löslichkeit der MF-Partikel. Das konfokale Bild im Vortitel wurde in Zusammenarbeit mit P. Klein, Humboldt-Universität, Lehrstuhl für Membranphysiologie, aufgenommen.

Lösungen bei pH-Werten < 1.6 . Der Adsorptionscyclus beginnt mit dem Aufbringen der negativ geladenen Polyanionen (PSS) auf die positiv geladenen Melaminpartikel und setzt sich dann alternierend fort, bis die gewünschte Anzahl von Schichten erreicht ist. Nach jedem einzelnen Schritt wird der überschüssige Polyelektrolyt durch wiederholtes Zentrifugieren und Waschen entfernt. Auf diese Weise kann die Schichtdicke nahezu ideal kontrolliert werden.^[8]

Wie Abbildung 1 schematisch zeigt, wird danach (durch Säurezugabe) der MF-Harzkern aufgelöst. Flugzeitmassenspektrometrisch wurde festgestellt, daß dabei Melaminformaldehydoligomere freigesetzt werden, die höchstens aus 5–10 Monomeren bestehen.^[11] Diese Moleküle haben eine Querschnittsbreite von ca. 1 nm^[12] und können offensichtlich die Polyelektrolythülle ohne Schwierigkeiten durchdringen. Dies stimmt mit Messungen zur Diffusion von Farbstoffmolekülen durch Polyelektrolytschichten auf MF-Partikeln überein.^[13] Die Melaminformaldehydoligomere werden schließlich durch Zentrifugieren entfernt.

Die hergestellten Polyelektrolythüllen wurden durch Raster- (scanning electron microscopy, SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM) sowie durch Atomkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) charakterisiert. Abbildung 2 zeigt eine

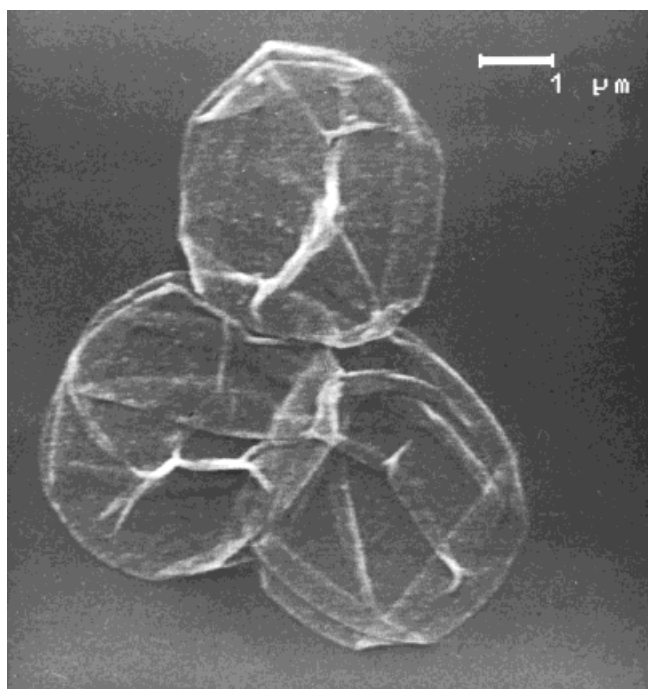


Abb. 2. SEM-Aufnahme von Polyelektrolythüllen aus neun Schichten ((PSS/PAH)₄/PSS). Die äußere Schicht ist PSS. Die starke elektrostatische Anziehung zwischen den Hüllen und dem mit PEI beschichteten Glas führt zur leichten Spreitung der Hüllen. Die Trocknung induziert zahlreiche Falten und Knicke und führt im Zusammenwirken mit den topologischen Einschränkungen einer geschlossenen Fläche zu einer kompletten Einfaltung der oberen Halbkugel.

SEM-Aufnahme einer Hülle, die aus neun Schichten ((PSS/PAH)₄/PSS) besteht. Die zahlreichen Falten und Knicke sind auf die notwendige Trocknung zurückzuführen. Die Hüllen liegen relativ flach auf der Unterlage, eine gewisse Spreitung

tritt ein. Der Durchmesser der Hülle ist $4.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ und ist damit etwas größer als der des verwendeten Melaminharztemplats ($3.3 \mu\text{m}$). Diese leichte Vergrößerung des Durchmessers wird durch die Trocknung und die elektrostatischen Anziehungskräfte verursacht, die zwischen der negativ geladenen Hülle und der mit Poly(ethylenimin) (PEI) beschichteten Glasunterlage bestehen. Die Polyelektrolythohlkörper weisen eine leicht raue Oberfläche auf. Das kann durchaus charakteristisch für den Multifilm sein, obwohl auch die Anwesenheit von Melaminharzresten nicht generell ausgeschlossen werden kann. Im Rahmen der Auflösung der SEM können keine Löcher oder Risse nachgewiesen werden.

Abbildung 3 zeigt eine TEM-Aufnahme der aus neun Schichten bestehenden Hüllen. Die homogene Krümmung beweist, daß der Hohlraum der hergestellten Hüllen in Größe und Form dem Ausgangstemplat genau gleicht, vorausgesetzt

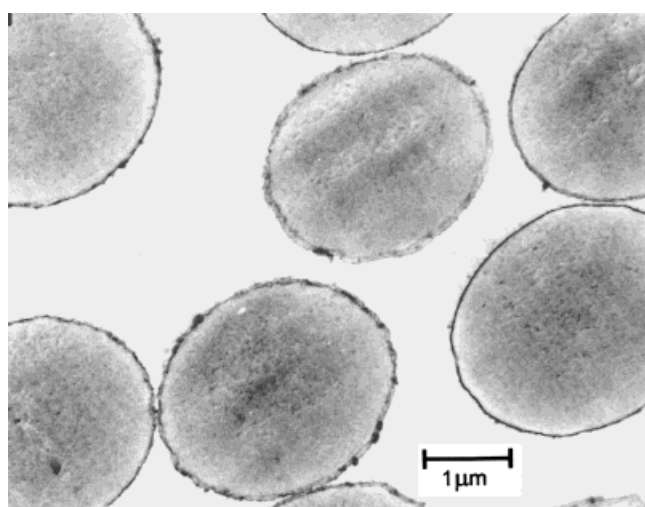


Abb. 3. TEM-Aufnahme einer Hülle aus neun Schichten ((PSS/PAH)₄/PSS). Die Template hatten einen Durchmesser von $2 \mu\text{m}$. Die kontrastierte Polyelektrolythülle, die das schwächer kontrastierte Hülleninnere umschließt, setzt sich sehr gut von der Umgebung ab. Die Dicke dieser Schicht beträgt etwa 20 nm. Die Oberfläche ist leicht rau. Abgesehen von einer longitudinalen Deformation, die als Artefakt beim Präparieren der Dünnschnitte entstanden ist, haben die Hüllen eine nahezu sphärische Form.

die wäßrige Lösung aus dem Inneren wird nicht durch Trocknung entfernt. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, daß das Auftreten der Knicke und Falten in Abbildung 2 auf die während der Trocknung wirkenden Biegekräfte und Spannungen zurückzuführen ist. Eine weitere Bestätigung liefert die hochauflösende Videomikroskopie. Damit wurde die Auflösung der Melaminkerne, die von drei (PSS/PAH/PSS) und sieben Schichten ((PSS/PAH)₃/PSS) bedeckt waren, direkt beobachtet. Es zeigte sich, daß die Hüllen auch während der Kernauflösung ihre Struktur behielten.^[14] Aus der TEM-Aufnahme ergibt sich eine ungefähre Dicke von 20 nm für neun Polyelektrolytschichten. Dies stimmt gut mit der aus Einzelteilchenlichtstreuungsmessungen bestimmten Schichtdicke überein.^[8] Das kolloidale Templat scheint keinen signifikanten Einfluß auf die Dicke des Polyelektrolytmultifilms zu haben. In Übereinstimmung mit den SEM-

Befunden zeigt auch die TEM-Aufnahme die raue Oberfläche der äußeren Schale des Polyelektrolytfilms. Erwähnenswert ist weiterhin, daß keine innere Schichtstruktur des Filmes und keine Löcher, die größer als wenige Nanometer sind, beobachtet werden.

Um eine noch größere Detailauflösung der Struktur des Multifilms zu erreichen, untersuchten wir die Hüllen mit der AFM im Abgriff-Modus (tapping mode). Die AFM-Aufnahmen (Abb. 4) zeigen in Übereinstimmung mit den SEM-Ergebnissen, daß die Polyelektrolythüllen dreidimensionale kontinuierliche Filme mit Falten sind. In Abbildung 4 A sind

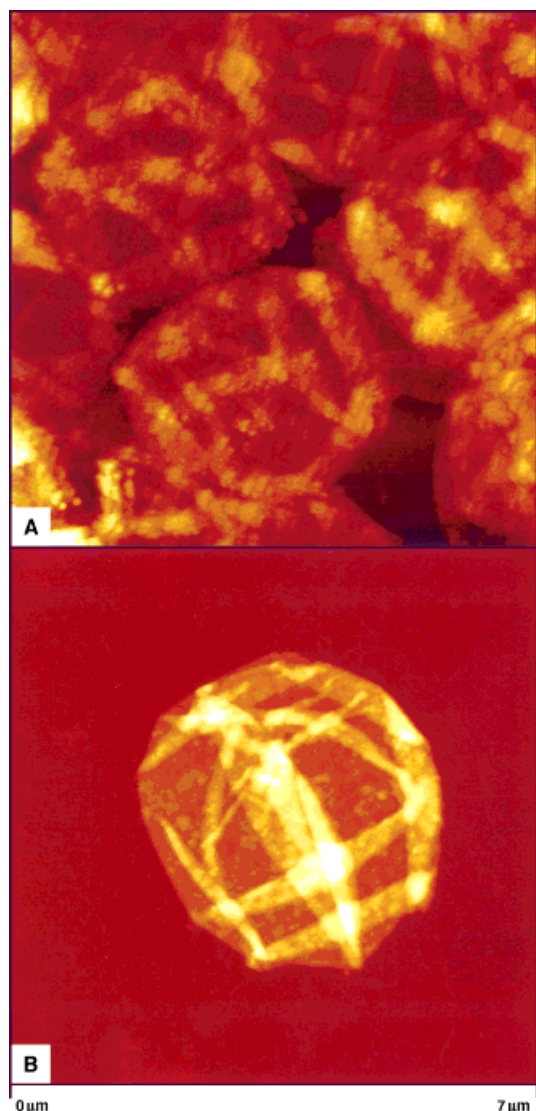


Abb. 4. AFM-Aufnahme von Hüllen mit drei (PSS/PAH/PSS, A) und neun Schichten ((PSS/PAH)₄/PSS, B) im Abgriff-Modus (tapping mode). Die MF-Template hatten einen Durchmesser von 3.3 µm. Die Höhe der Hüllen beträgt in A etwa 50 und in B 100 nm.

Hüllen zu sehen, die aus drei Schichten (PSS/PAH/PSS) bestehen und einen Durchmesser von ca. 3 µm haben. Einige Hüllen überlappen sich teilweise. Dieses Bild ist ein Nachweis für die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen, die bei der Bildung dieser Filme auftreten. Die mittlere Höhe der Hüllen beträgt ca. 50 nm, was zeigt, daß auch im getrockneten

Zustand ihre Struktur nicht vollständig flach ist. Obwohl noch etwas MF in den Hüllen enthalten ist, erreichen einige niedrigere Bereiche (dunkel in der Abbildung) eine minimale Höhe von ca. 10 nm, was etwa der Dicke von zwei direkt aufeinanderliegenden Hüllenwänden entspricht. Abbildung 4B zeigt eine Hülle, deren Wand aus neun Polyelektrolytschichten ((PSS/PAH)₄/PSS) besteht. Ein gegenüber einer Hülle aus drei Schichten erhöhter Durchmesser und besonders eine größere Höhe (ca. 120 nm) wird deutlich. Etwas MF-Rückstand ist klar zu erkennen.

Wir konnten zeigen, daß sich mit löslichen Kernen als Templaten für die schrittweise Abscheidung von Polyelektrolytfilmen neuartige dreidimensionale Polymerhüllen herstellen lassen. Dabei werden die Vorteile von ultradünnen organischen Filmen mit der leichten Handhabbarkeit von Kolloiden vereint. Die wichtigsten Vorzüge der so hergestellten Hüllen sind, daß ihre Stärke und Zusammensetzung kontrolliert werden kann, daß sie mit vorgegebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden können und daß sie neue Strukturen für die Verteilung von Materialien im Nano- und Mikrometerbereich liefern. Außerdem sind sie, im Gegensatz zu Lipidvesikeln, für niedermolekulare (1–2 nm) polare Moleküle gut durchlässig^[13] und gegenüber chemischen und physikalischen Einwirkungen äußerst stabil. In die Hüllen können verschiedenartige Verbindungen eingeschlossen werden, wodurch sich deren Eigenschaften weitgehend maßschneidern lassen. Die zahlreichen denkbaren Anwendungen enthalten z.B. den Einschluß von Katalysatoren oder deren Einbau an der Innenwand, was, zusammen mit der problemlosen Diffusion niedermolekularer Ausgangsstoffe ins Innere der Hülle, ein vielversprechender Weg ist, die Effizienz und Kontrolle katalytischer Reaktionen zu verbessern. Die Polymerhohlkörper könnten auch als Mikro- oder Nanokapseln für Moleküle und Nanopartikel angewendet werden. Eine pharmazeutische Nutzung zur kontrollierten Freisetzung von Medikamenten an ausgewählten Stellen im Organismus ist ebenfalls denkbar. Höchst interessant scheint ihre mögliche Verwendung als Käfig für Reaktionen in begrenzten Räumen. Die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der Innenseite (oder Außenseite) könnte dazu genutzt werden, um Kristallkeimbildungszentren für ein Kristallwachstum in begrenzten Volumina einzuführen. Auf diese Weise könnten neuartige Nanokomposite hergestellt werden. Erste Experimente zeigen bereits, daß sich im Inneren der Hüllen Kristalle züchten lassen.

Experimentelles

PEI ($M_r = 50\,000$), PSS ($M_r = 70\,000$) und PAH ($M_r = 8\,000 - 10\,000$) wurden von Aldrich bezogen. PEI und PAH wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet, PSS wurde in entionisiertem Wasser dialysiert (Ausschlußgrenze 14000). Das Wasser für alle Experimente wurde in einer dreistufigen Millipore Milli-Q-Plus-185-Anlage entionisiert und besaß einen spezifischen Widerstand von $> 18.2\, \text{M}\Omega\text{cm}$.

Die Polyelektrolytadsorption wurde aus einer Polyelektrolytlösung ($1\, \text{mg mL}^{-1}$) in $0.5\, \text{M NaCl}$ bei einer Partikelkonzentration von $0.5\, \%$ (v/v) durchgeführt. Die Adsorptionszeit betrug 20 min. Die MF-Partikel hatten eine Dichte von $1.5\, \text{g cm}^{-3}$. Beim Zentrifugieren reichte eine Drehzahl von $2000\, \text{min}^{-1}$ (Eppendorffrotor) über 5 min für die Sedimentation der Partikel aus. Vor der Adsorption der nächsten Polyelektrolytschicht wurde

dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, um den überschüssigen Polyelektrolytanteil zu entfernen.

Die SEM-Aufnahmen erfolgten an einer Zeiss-DSM-40-Anlage, die mit einer Spannung von 15 kV betrieben wurde. Nach dem Schichtaufbau wurde der MF-Kern durch Salzsäurezugabe entfernt. Die Proben wurden hergestellt, indem ein Tropfen der Polyelektrolythüllensuspension auf PEI-beschichtetes Glas aufgebracht wurde. Nach Adhäsion wurde ausgiebig mit entionisiertem Wasser gespült und durch einen leichten Stickstoffstrom getrocknet.

Die TEM-Proben wurden mit Glutaraldehyd, OsO₄ und K₂Cr₂O₇ fixiert und in Ethanol/Aceton dehydriert. Danach wurden sie in Epon-812/Araldite-M-Harz eingebettet und über 2 d in einem Ofen polymerisiert.^[15] Die Dünnschnitte (80–100 nm) wurden mit einem Reichert Mikrotom angefertigt und mit Uranylacetat und Bleicitrat kontrastiert. Die Messungen erfolgten an einem JEOL-100B-Elektronenmikroskop.

Die AFM-Aufnahmen wurden mit dem Nanoscope IIIa von Digital Instruments im Abgriff-Modus (tapping mode) durchgeführt. Ein Tropfen der Polyelektrolythüllensuspension wurde auf PEI-beschichtetes Glas aufgebracht. Nach Adhäsion wurde ausgiebig mit entionisiertem Wasser gespült und unter einem leichten Stickstoffstrom getrocknet.

Eingegangen am 13. Februar 1998 [Z11479]

Stichwörter: Kolloide • Nanostrukturen • Polyelektrolyte • Polymere • Schichtverbindungen

- [1] D. D. Lewis in *Biodegradable Polymers and Drug Delivery Systems* (Hrsg.: M. Chasin, R. Langer), Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [2] J. P. McGee, S. S. Davis, D. T. O'Hagan, *J. Control. Release* **1995**, *34*, 77.
- [3] a) B. Miksa, S. Slomkowski, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 47; b) G. Crotts, T. G. Park, *J. Control. Release* **1995**, *35*, 91; c) S. L. Regen, J.-S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5756; d) J. Hotz, W. Meier, *Langmuir* **1998**, *14*, 1031; e) K. B. Thurmond, T. Kowalewski, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6656.
- [4] D. D. Lasic, *Liposomes: From Physics to Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [5] a) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232, zit. Lit.; b) G. Decher, J.-D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *46*, 321; c) G. Decher in *Templating, Self Assembly and Self-Organisation*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 507–528.
- [6] a) F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* **1997**, *13*, 3422; b) G. J. Kellogg, A. M. Mayes, W. B. Stockton, M. Ferreira, M. F. Rubner, S. K. Satija, *Langmuir* **1996**, *12*, 5109; c) G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 831.
- [7] a) F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* **1997**, *13*, 3427; b) G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, G. Decher, Y. M. Lvov, *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 220; c) Y. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6117; d) S. W. Keller, S. A. Johnson, E. S. Brigham, E. H. Yonemoto, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12879; e) G. Decher, B. Lehr, K. Lowack, Y. Lvov, J. Schmitt, *Biosens. Bioelectron.* **1994**, *9*, 677; f) G. B. Sukhorukov, M. M. Montrel, A. I. Petrov, L. I. Shabarchina, B. I. Sukhorukov, *Biosens. Bioelectron.* **1996**, *11*, 913; g) G. B. Sukhorukov, J. Schmitt, G. Decher, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 948; h) Y. L. Liu, M. Q. Zao, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2114.
- [8] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, H. Möhwald, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, *137*, 253.
- [9] a) B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 91; b) V. A. Kabanov, A. B. Zevin, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 343; c) V. A. Kabanov, A. B. Zevin, V. A. Izumrudov, T. K. Bronich, K. N. Bakeev, *Macromol. Chem. Suppl.* **1985**, *18*, 137.
- [10] Die verwendeten MF-Partikel hatten einen Durchmesser von 2.0 oder 3.3 µm.
- [11] E. Donath, M. Breulmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Der Querschnitt der MF-Oligomere wurde durch Moleküldynamiksimulationen mit dem Programm DISCOVERY bestimmt.
- [13] a) F. Caruso, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2011; b) R. V. Klitzing, H. Möhwald, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6901; c) R. V. Klitzing, H. Möhwald, *Langmuir* **1995**, *11*, 3554.
- [14] E. Donath, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] V. I. Popov, A. A. Moiseeva, H. P. Zippel, *J. Hirnforsch.* **1994**, *35*, 415.

Kationeninduzierte makroskopische Ordnung nichtmesomorpher Einheiten – eine neue Anwendung für Metallohelicate**

Abdelkrim El-ghayoury, Laurent Douce,*
Antoine Skoulios und Raymond Ziessel*

Eines der Hauptziele der supramolekularen Chemie ist es, die lokale Molekülarchitektur in Beziehung zur makroskopischen Ordnung eines Systems zu setzen. Diese makroskopische Ordnung ist vermutlich wesentlich für den Aufbau molekularer Vorrichtungen.^[1–3] Trotz dieser Erkenntnis wurden bei der Umsetzung lokaler Ordnung in große mehrdimensionale Anordnungen^[4] nur geringe Fortschritte erzielt. Beim schrittweisen Aufbau exotischer Supermoleküle aus kleineren Bausteinen waren die Fortschritte hingegen enorm.^[5,6]

Wir stellen hier eine Strategie vor, bei der ein aus nicht-mesomorphen, lipidartigen organischen Strängen zusammengesetztes Metallohelicat zur beschleunigten Bildung eines flüssigkristallinen Zustands bei Raumtemperatur genutzt wird. Das Schlüsselement dieses Ansatzes ist die Helix, die für Rigidität und Polarisierbarkeit sorgt und so ein Gegengewicht zur Flexibilität und Nichtpolarisierbarkeit der aliphatischen Ketten (amphiphiler Charakter) bildet. Dieses subtile Gleichgewicht zwischen organisierten und chaotischen Bereichen kontrolliert die Bildung des mesomorphen Materials. Dieses System ist das erste flüssigkristalline Metallohelicat und demonstriert die enorme Organisationsfähigkeit von Kupfer(I)-Ionen. In Anbetracht des großen Volumens

[*] Dr. L. Douce, Dr. R. Ziessel, A. El-ghayoury
Laboratoire de Chimie, d'Electronique
et de Photonique Moléculaires
Ecole Chimie, Polymères, Matériaux (ECPM)
UPRES-A 7008 au CNRS
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Fax: (+33)388416825
E-mail: ziessel@chimie.u-strasbg.fr
Dr. A. Skoulios
Groupe des Matériaux Organiques
Institut de Physique et Chimie des Matériaux, UMR 7504 au CNRS
23 rue du Loess, F-67037 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken Sebastien Ottogalli, Engineer CNRS (UMR 7504), für seine Hilfe bei den Abbildungen und Professor Anthony Harriman für hilfreiche und fruchtbare Diskussionen während der Durchführung der Untersuchungen sowie für seine Kommentare zum Manuskript. Die Arbeiten wurden vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und von der Engineering School of Chemistry (ECPM) gefördert.