

Wege zu dendritischen Netzwerken: Bis-Dendrimere durch Verknüpfung von Kaskadenmolekülen über Metallzentren**

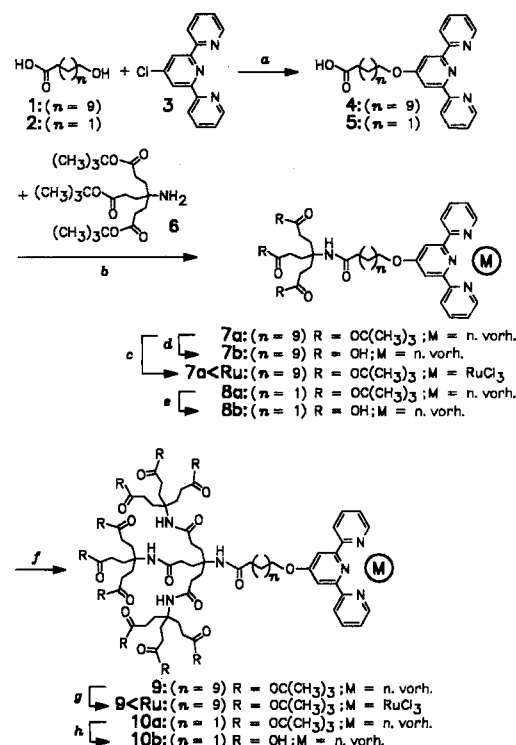
George R. Newkome*, Ralf Güther, Charles N. Moorefield, Francesca Cardullo, Luis Echegoyen, Eduardo Pérez-Cordero und Heinrich Luftmann

Mit Kaskadenmolekülen (Dendrimern)^[1] lassen sich aufgrund der iterativen Verknüpfung multifunktionaler Bausteine makromolekulare Verbände aufbauen, die eine große Zahl präzise angeordneter Kerne enthalten. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des dendritischen Bauprinzips ist die Möglichkeit zur Kontrolle von räumlichen oder topologischen Beziehungen zwischen ähnlichen oder unterschiedlichen makromolekularen Untereinheiten, die in ein verzweigtes polymeres Molekülgerüst eingebaut sind. Der kontrollierte Aufbau verzweigter (oder linearer) Molekülverbände bietet einen potentiellen Zugang zu Teilgebieten der Supramolekularen Chemie wie „molekularen Funktionseinheiten“^[2] und der molekularen Informationsverarbeitung^[3]. So hat die mögliche Bildung von präzise angeordneten dendritischen „Superclustern“ oder „Netzwerken“^[4] der Untersuchung definierter dendritischer Verbände weitere Impulse gegeben. Berichte über die Verknüpfung von Kaskadenmolekülen, in denen vorgefertigte Dendrimere als Untereinheiten für Makroverbände benutzt werden, schließen die nicht-steuerbare, nicht-spezifische Verknüpfung von „Starburst-Dendrimern“ zu „Starburst-Polymeren“^[5] und hyperverzweigte Poly(arylamid)-Polymere^[6] ein. Spezifische Verknüpfung wird beobachtet bei der zielgerichteten Umsetzung von dendritischen „Keilen“ mit Polyethylenglycol oder Polyethylenoxid zur Bildung von Polyether-Copolymeren^[7], dem Abfangen von „lebendem“ Polystyrol, das linear-globuläre ABA-Copolymere^[8] liefert, und der Verknüpfung von Dendrimern mit polyfunktionellen Kernen^[9–11].

Wir berichten hier über den Aufbau einer neuen Serie von definierten, dendritischen Makroverbänden^[12] mit einer maxi-

malen Kohlenstoff-1→3-Verzweigungsmultiplizität. Die Verwendung eines Ruthenium(II)-Metallzentrums ($\langle \text{Ru} \rangle$)^[13] ermöglicht die Bildung von stabilen Komplexen zwischen diskreten Terpyridin-Rezeptoreinheiten, welche an verschiedenartige, kaskadenförmige Makromoleküle gebunden sind. Da die Ermittlung der Struktur organischer Netzwerke oft schwierig ist, kann die Verknüpfung über Metallzentren bei der Bestimmung von Netzwerkmustern hilfreich sein. Die Ergebnisse elektrochemischer Untersuchungen an den hier vorgestellten Komplexen zeigen – im Vergleich mit denen an mehreren Modellsystemen erhaltenen Resultaten – eindeutig die Gegenwart von $\langle \text{Ru} \rangle$ -Zentren, die an zwei O-substituierte Terpyridin-Liganden koordiniert sind. Diese Ergebnisse, zusammen mit den anderen spektroskopischen Befunden und der benutzten Synthesestrategie, bestätigen das Vorhandensein von Bis-Dendrimern. Elektrochemische Studien können also nützliche Hilfsmittel für die Strukturbestimmung von Nanokomplexen sein.

Das Donor-Metallkaskadenmolekül **9** ($\langle \text{Ru} \rangle$ (Schema 1) wurde wie folgt synthetisiert: 4'-Chlor-2,2':6'2"-terpyridin^[14] **3** und 1-Hydroxydodecansäure **1** wurden mit KOH in Dimethylsulfoxid (DMSO) zur Terpyridincarbonsäure **4** umgesetzt. Die peptid-analoge Kupplung von **4** mit dem Amin **6** unter Benutzung von Standardmethoden^[15] führte zum Triester **7a**, welcher zur ent-



Schema 1. Synthese der Donor- und Rezeptorkaskadenmoleküle. a) KOH/DMSO, 24 h, 65 °C, **4**: 82%; **5**: 58%; b) *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)/1-Hydroxybenzotriazol (1-HBT), 1 d, Raumtemperatur (RT), **7a**: 58%; **8a**: 60%; c) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EtOH, 24 h Rückfluß, **7a** ($\langle \text{Ru} \rangle$): 78%; **9** ($\langle \text{Ru} \rangle$): 80%; d, e) HCO_2H , 24 h, RT, **7b**, **8b**: 98%; f) DCC/1-HBT, 1 d, RT, **9**: 58%; **10a**: 52%; g) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EtOH, 24 h Rückfluß, 78%; h) HCO_2H , 24 h, RT, **10b**: 98%.

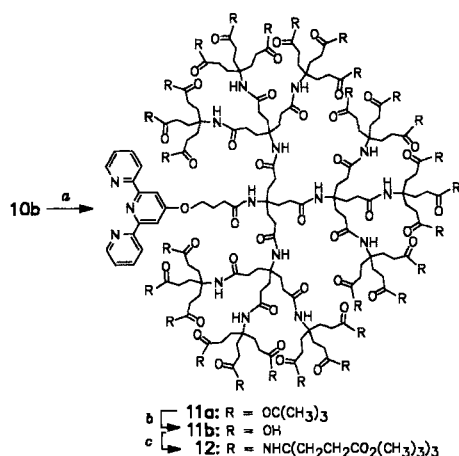
[*] Prof. G. R. Newkome, Dr. R. Güther, Dr. C. N. Moorefield, F. Cardullo
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry
University of South Florida
Tampa, FL 33620-5250 (USA)
Telefax: Int. + 813/974-1733

Prof. L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero
Department of Chemistry, University of Miami
Dr. H. Luftmann

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

[**] Chemistry of Micelles, 49. Mitteilung. Ergebnisse dieser Zuschrift wurden aus-
zugsweise auf dem internationalen Symposium für „Recognition Processes“
der Royal Society of Chemistry in Birmingham, England, 24.–29. Juli 1994
vorgestellt. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation
(G. R. N.: DMR-92-17331, 92-08925; L. E.: DMR-91-19986, CHE-93-
13018), dem US Army Office of Research (G. R. N.: DAAH04-93-0048) und
dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society)
(G. R. N.: PRF 26365-AC7.3; L. E.: PRF-27827-AC1) gefördert. Wir danken
Engelhard Industries für die Bereitstellung von Metallen. R. G. dankt der
Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das Feodor-Lynen-Forschungsstipen-
dium. Unser Dank gilt ebenfalls Prof. E. Constable (Basel) für wertvolle An-
regungen und Dr. Gregory R. Baker und Gregory H. Escamilla für ihre Mit-
arbeit bei der Erstellung von Computergraphiken.

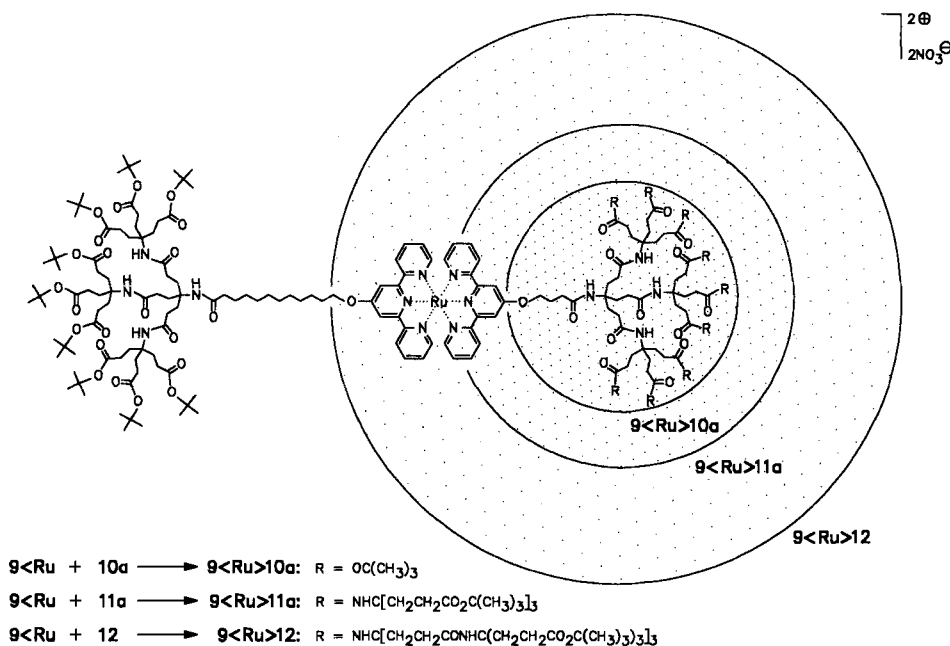
sprechenden Polysäure **7b** hydrolysiert wurde. Wiederholte Amidkupplung ergab den Nonaester **9**. Umsetzung von **7a** und **9** mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lieferte die gewünschten Ru-Kaskadenmoleküle **7a(Ru)** bzw. **9(Ru)** als mikrokristalline, paramagnetische, orangebraune Komplexe. Aufgrund des Paramagnetismus konnten keine aussagefähigen NMR-Spektren erhalten werden. Elementaranalysen und matrixunterstützte Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) beweisen die vorgeschlagene Struktur. Diese Reihe von Rezeptor-Kaskadenmolekülen wurde analog auch unter Verwendung einer kürzeren Verbindungseinheit synthetisiert. Das Mononatriumsalz von 1-Hydroxybuttersäure **2** liefert mit **3** die Terpyridinsäure **5** als Vorstufe des Kernbausteins. Wiederholte Amidierung und Hydrolyse, wie zuvor beschrieben, ergaben jeweils die erste, zweite, dritte und vierte Generation der Rezeptor-Kaskadenmoleküle **8**, **10**, **11** bzw. **12** (Schemata 1 und 2). ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und die korrekten Elementaranalysen der höheren Generationen **11** und **12** stützen den Strukturvorschlag für die Kaskadenmoleküle. MALDI-TOF-Massenspektren^[16] des Dendrimers der zweiten Generation, **10a**, zeigten einen korrekten Molpeak ($M + \text{H}$, m/z 1758; $M + \text{Na}^+$, m/z 1780), in den Massenspektren der Dendrimere der zweiten und dritten Generation, **11a** und **12**, wurden Fragmentierungen beobachtet. Im Spektrum von **11a** wird eine Vielzahl von



Schema 2. Synthese der höheren Generationen der Rezeptorkaskadenmoleküle. a) DCC/1-HBT, 1 d, RT, **11a**: 58%; b) HCO_2H , 24 h, RT, **11b**: 98%; c) DCC/1-HBT, 1 d, RT, **12**: 58%.

Peaks zusätzlich zu einem breiten Peak nahe dem für die erwartete Molmasse beobachtet. Im Spektrum von **12** werden ausschließlich Peaks (von 6500 bis 11 200 amu) beobachtet, die von Fragmentierungen herrühren; die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie andere analytische Daten bestätigen jedoch die gewünschte Struktur.

Die komplementären Metall-Donor- und Rezeptor-Kaskadenmoleküle wurden über das Ru^{II} -Zentrum verknüpft. Die Kopplung wurde in Methanol und 4-Ethylmorpholin^[17] als Reduktionsmittel durchgeführt und lieferte jeweils rote, kristalline Bis-Dendrimerkomplexe der allgemeinen Formel $\# \langle \text{Ru} \rangle \#$ ^[18] (Schema 3). Mit **7a(Ru)** oder **9(Ru)** und den Rezeptoren **8a**,



Schema 3. Synthese der bis-dendritischen Metallkomplexe. 4-Ethylmorpholin, EtOH, 1.5 h Rückfluß. Ausbeuten: **9(Ru)10a**: 65%; **9(Ru)11a**: 61%; **9(Ru)12**: 63%.

10a, **11a** und **12** wurden fünf verschiedene Ru-Komplexe dargestellt, wobei die Komplexbildung NMR- und UV-spektroskopisch sowie anhand von Elementaranalysen und elektrochemischen Daten nachgewiesen wurde. Die ^{13}C -NMR-Spektren erwiesen sich als das beste Mittel zur Strukturbestimmung. Das Spektrum des Komplexes **9(Ru)10a** beispielsweise weist einerseits die charakteristischen Signale der beiden Kaskadenmoleküle bei $\delta = 27.91$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.47, 57.65 (C-quart.), 69.11, 70.37 (CH_2Otpy), 80.46 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 172.83 ($\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) auf, andererseits eine signifikante Verdoppelung aller Terpyridinsignale, bedingt durch die unterschiedliche Umgebung der beiden Terpyridineinheiten. Die Charakterisierung des **9(Ru)12**-Komplexes mit NMR-Methoden erwies sich jedoch als schwierig, da die Signale der internen Terpyridineinheiten in Anwesenheit der 90 *tert*-Butylgruppen nicht mehr detektiert werden können. Die UV-Daten sind ebenfalls in Einklang mit einer Komplexbildung und weisen in den Spektren aller **X(Ru)Y**-Komplexe (in MeCN) exakt die gleichen charakteristischen Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergänge im sichtbaren Bereich bei 486 nm auf, **9(Ru)** dagegen hat ein Absorptionsmaximum bei 394 nm. MALDI-TOF-Massenspektren von **9(Ru)10a** zeigten Signale, die der korrekten Molmasse entsprachen, wobei der ($M + \text{Na}^+$)-Peak die höchste Intensität aufweist. In den Massenspektren von **9(Ru)11a** findet man einen schwachen Molpeak, zusätzlich jedoch auch mehrere, von Fragmentierungen herrührende Peaks (um 2200 für den Metall-Donor-Teil und von 3400 bis 5100 für den Rezeptor-Teil des Kaskadenmoleküls). Offensichtlich sind die Ru-Komplexe unter den Bedingungen der MALDI-TOF-Massenspektrometrie instabil.

Die redoxaktiven Zentren dieser bis-dendritischen Ru-Terpyridin-Komplexe können elektrochemisch untersucht werden^[19].

Tabelle 1. Peakpotentiale E_c und E_a , ΔE_{pp} - und $E_{1/2}$ -Werte [mV] für die in 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung untersuchten Komplexe [a].

Komplex [b]	Oxidation				Reduktionen							
	$E_c(1)$	$E_c(1)$	ΔE_{pp}	$E_{1/2}$ [c]	E_a [c]	$E_c(1)$	ΔE_{pp}	$E_{1/2}(1)$	$E_a(2)$	$E_c(2)$	ΔE_{pp}	$E_{1/2}(2)$
a) 7a(Ru)8a (1:1)	+747	+672	76	+709	−1701	−1772	71	−1736	−1885	−1969	84	−1927
b) 9(Ru)10a (2:2)	+791	+650	140	+721	−1699	−1774	75	−1737	−1892	−1972	80	−1932
c) 9(Ru)11a (2:3)	+757	+675	82	+716	−1693	−1810	117	−1751	−1893	−1971	78	−1932
d) 7a(Ru)12 (1:4)	+880	+520	360	+700	−1659	−1863 [d]	204	−1761	−1859 [c]	−2026	167	−1942
e) 9(Ru)12 (2:4)	+1089 [c]	+532	557	+810	−	−1712 [d]	−	−	−	−1977	−	−

[a] Fc/Fc^+ als interner Standard. [b] a) b) usw. siehe Abbildung 1. Zahlen in Klammern = Zahl der Generationen der beteiligten Kaskadenmoleküleinheiten. [c] Umkehrspannung. [d] Schlecht definiert.

Das der Terpyridineinheit zugeordnete kathodische Cyclovoltammogramm (CV) und das dem Ru-Komplex zugeordnete anodische CV sind in Abbildung 1 dargestellt. Für diese Messungen wurde eine Glas/Kohlenstoff-Arbeits Elektrode für 1 mm Lösungen des Komplexes in Acetonitril mit 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Hilfselektrolyt verwendet.

Abbildung 1a zeigt das CV der einfachsten Verbindung **7a(Ru)8a** dieser Bis-Dendrimer-Familie. Die elektrochemischen und chemischen Prozesse sind sowohl im kathodischen als auch im anodischen Ast reversibel. Ein zweistufiger Elektronen-

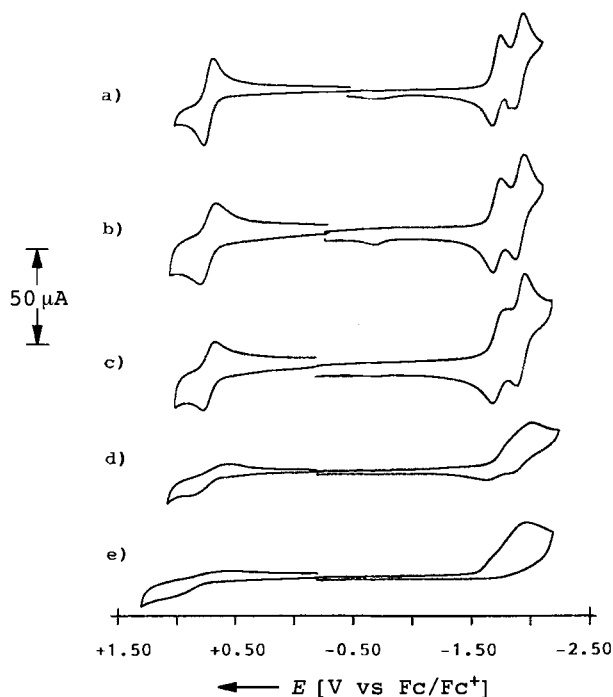


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von a) **7a(Ru)8a**, b) **9(Ru)10a**, c) **9(Ru)11a**, d) **7a(Ru)12** und e) **9(Ru)12**. Alle Voltammogramme wurden in $\text{MeCN}/100\text{ mm } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ -Lösungen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} unter Verwendung einer Glas/Kohlenstoff-Arbeits Elektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einer Silberdraht-Pseudoreferenz Elektrode aufgenommen. Die Potentialachse wurde mit einem internen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)-Paar kalibriert.

transfer im kathodischen Ast gehört zu den beiden Terpyridinliganden. Der Ladungstransfer beim $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Paar im anodischen Ast ist ebenfalls chemisch reversibel, belegt durch das i_c/i_a -Verhältnis, und elektrochemisch quasireversibel mit $\Delta E_{pp} = 76\text{ mV}$ (Tabelle 1). Der Komplex **7a(Ru)8a** zeigt damit das erwartete elektrochemische Verhalten. Die leichte Aufspaltung des anodischen Astes korrespondiert mit dem zweiten kathodischen Prozeß, welcher noch nicht eindeutig geklärt ist, aber möglicherweise von Oberflächeneffekten an der Elektrode herrührt.

Mit zunehmender sterischer Hinderung um die redoxaktiven Zentren beim Übergang von **7a(Ru)8a** nach **9(Ru)10a** (Abb. 1b) ändern sich die entsprechenden kathodischen elektrochemischen Vorgänge kaum (Tabelle 1). Im Falle des $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Paares von **9(Ru)10a** wird ΔE_{pp} größer, bedingt durch den langsameren Elektronenübergang. Allerdings ist der Unterschied im elektrochemischen Verhalten zwischen diesen 1:1- und 2:2-Komplexen (1, 2 = Zahl der Generationen, entsprechend auch im folgenden) vernachlässigbar.

Der Trend von **9(Ru)10a** (2:2) zu **9(Ru)11a** (2:3) zeigt, daß die meisten Ladungstransfers bei den Redoxpaaren – mit Aus-

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **9**, **11a**, **12**, **9(Ru)10a**, **9(Ru)11a**.

9: $\text{C}_{103}\text{H}_{165}\text{N}_7\text{O}_{23}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (brs, CH_2 ; 12 H), 1.37 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 81 H), 1.40 (m, CH_2 ; 2 H), 1.53 (m, CH_2 ; 2 H), 1.78 (m, CH_2 ; 2 H), 1.90 (m, CCH_2 ; 24 H), 2.12 (m, CH_2CO ; CCH_2CH_2 ; m; 26 H), 4.15 (t, CH_2Otpy ; 2 H), 6.07 (brs, NH; 3 H), 7.25 (td, $J = 6\text{ Hz}$, 1.2 Hz, C^5H ; 2 H), 7.46 (brs, NH; 1 H), 7.77 (td, $J = 8\text{ Hz}$, 1.8 Hz, C^4H ; 2 H), 7.94 (s, C^3H ; 2 H), 8.55 (dm, $J = 8\text{ Hz}$, C^3H ; 2 H), 8.62 (dm, $J = 5\text{ Hz}$, C^6H ; 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.68$ (CH_2), 25.83 (CH_2), 27.94 ($27\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.92 (CH_2), 29.24 (2CH_2), 29.27 (2CH_2), 29.45 (2CH_2), 29.68 (12CH_2), 29.75 (6CH_2), 31.68 (3CH_2), 31.98 (3CH_2), 37.36 (CH_2CO), 57.29 (3C-quart.), 57.33 (C-quart.), 68.08 (CH_2Otpy), 80.39 ($9\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 107.26 (C^3), 121.17 (C^3), 123.59 (C^5), 136.59 (C^4), 148.85 (C^6), 156.06 (C^2), 156.88 (C^2), 167.20 (C^4), 172.53 ($9\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 172.77 (3CON), 173.54 (CON).

11a: $\text{C}_{257}\text{H}_{428}\text{H}_{16}\text{O}_{78}$; (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 243 H), 1.88, 2.10 (br, CH_2 ; 160 H), 4.20 (CH_2Otpy ; 2 H), 6.0–6.8 (br, NH; 13 NH), 7.23 (t, C^5H ; 2 H), 7.76 (t, C^4H ; 2 H), 7.98 (s, C^3H ; 2 H), 8.54 (d, C^3H ; 2 H), 8.61 (d, C^6H ; 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.84$ (CH_2), 27.94 ($81\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.83 (CH_2), 31.30 (CH_2), 34.56 (CH_2CO), 57.20, 57.92 (13C-quart.), 67.41 (CH_2Otpy), 80.18 ($9\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 107.34 (C^3), 121.07 (C^3), 123.59 (C^5), 136.49 (C^4), 148.49 (C^6), 155.92 (C^2), 156.94 (C^2), 166.92 (C^4), 172.24 (3CON), 172.53 ($27\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 172.88 (9CON); korrekte C,H,N-Analyse

12: $\text{C}_{743}\text{H}_{1265}\text{N}_{43}\text{O}_{213}$; (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 729 H), 1.88, 2.10 (br, CH_2 ; 484 H), 4.20 (CH_2Otpy ; 2 H), 6.0–7.0 (br, NH; 40 NH), 7.2 (br, C^5H ; 2 H), 7.75 (br, C^4H ; 2 H), 7.90 (br, C^3H ; 2 H), 8.50 (br, C^3H ; 2 H), 8.58 (br, C^6H ; 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.34$ (CH_2), 27.99 ($243\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.62 (CH_2), 30.94 (CH_2), 31.30 (CH_2), 33.49 (CH_2CO), 57.19, 57.94 (40C-quart.), 67.57 (CH_2Otpy), 80.09 ($81\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 107.46 (C^3), 121.20 (C^3), 123.72 (C^5), 136.61 (C^4), 148.98 (C^6), 155.88 (C^2), 156.98 (C^2), 166.90 (C^4), 172.56 (40CON), 81 $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$; korrekte C,H,N-Analyse

9(Ru)10a: rotes mikrokristallines Pulver, $\text{C}_{198}\text{H}_{314}\text{N}_{16}\text{O}_{52}\text{Ru}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 81 H), 1.38 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 81 H), 1.1–1.6 (brm, CH_2 ; 20 H), 1.90 (br, CCH_2 ; 48 H), 2.18 (br, CH_2CO ; CCH_2CH_2 ; m; 52 H), 4.5 (brm, CH_2Otpy ; 4 H), 6.2–6.8 (br, NH; 8 H), 7.0–8.8 (m, tpy-H; 20 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.67$ (CH_2), 27.91 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.60 (CH_2), 29.16 (CH_2), 29.68 (CH_2), 31.58 (CH_2), 32.19 (CH_2), 37.15 (CH_2CO), 57.47, 57.65 (C-quart.), 69.11, 70.37 (CH_2Otpy), 80.46 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 110.84, 111.42 (C^3), 124.49, 124.94 (C^3), 127.26, 127.61 (C^5), 137.62, 137.98 (C^4), 151.58, 152.07 (C^6), 155.88, 155.99 (C^2), 157.92, 158.38 (C^2), 165.90, 166.10 (C^4), 172.83 ($\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 173.09, 173.46 (CON); MALDI-TOF-MS: m/z 3878.4 ($M + \text{Na}$)

9(Ru)11a: rotes mikrokristallines Pulver, $\text{C}_{360}\text{H}_{593}\text{N}_{25}\text{O}_{107}\text{Ru}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 243 H), 1.38 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 81 H), 1.9 (br, CCH_2), 2.2 (br, CCH_2), 4.5 (brm, CH_2Otpy), 6.2–6.8 (br, NH), 7.0–8.8 (brm, tpy-H; 20 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 28.42$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.2 (br, CH_2), 32.0 (br, CH_2), 58.0 (C-quart.), 80.78 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 112–167 (C-tpy), 173.56 ($\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); korrekte C,H,N-Analyse; MALDI-TOF-MS: m/z 6966 ($M - 2\text{HNO}_3$)

nahme des ersten Paares im kathodischen Ast (Abb. 1c) – elektrochemisch und chemisch reversibel bleiben. Obwohl auf dieser Stufe die sterische Hinderung bereits zugenommen hat, ist immer noch ein ungehinderter Elektronentransfer von und zu den Redoxzentren möglich. Allerdings wird erstmalig elektrochemische Irreversibilität für das erste Paar im kathodischen Ast beobachtet mit $\Delta E_{pp} = 117$ mV. Der zweite kathodische Prozeß verbleibt elektrochemisch quasireversibel und chemisch reversibel.

Vollständig irreversibler Ladungstransfer tritt zum ersten Mal bei dem sterisch noch stärker gehinderten Komplex **7a(Ru)12** (1:4, Abb. 1d) auf. Alle Redoxpaare zeigen elektrochemische Irreversibilität, und zum ersten Mal in dieser Serie findet man chemische Irreversibilität, welches durch die beobachteten kleinen Ströme bei Änderung der Durchfahrtrichtung sowohl im kathodischen wie auch im anodischen Teil verständlich wird. Die größten Werte ΔE_{pp} zeigt das $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ -Paar mit 360 mV. Interessanterweise sind die $E_{1/2}$ -Werte für die drei verbleibenden Paare, verglichen mit den 1:1-, 2:2-, und 2:3-Komplexen, weitestgehend konstant (Tabelle 1). Im Gegensatz dazu stehen die von Diederich et al.^[20] veröffentlichten Ergebnisse, die eine Potentialverschiebung beim sukzessiven Aufbau der Generationen eines Zink-Porphyrin-Dendrimers beobachteten. Dieselben Autoren stellten außerdem eine zunehmende chemische Irreversibilität mit zunehmender sterischer Hinderung fest, obwohl dieses nicht ausdrücklich in ihrer Arbeit erwähnt wird. Da der Aufbau dieser Systeme vergleichbar ist mit dem hier vorgestellten, ist der Unterschied im elektrochemischen Verhalten mit zunehmender Dendrimergröße erwähnenswert. Die Potentialverschiebung könnte möglicherweise auch durch die unterschiedliche Durchdringung mit Generationen in den verschiedenen Dendrimergenerationen hervorgerufen werden.

Das ausgeprägteste irreversible Verhalten zeigt Komplex **9(Ru)12** (2:4) (Abb. 1e). Da die Bestimmung der Peakpotentiale aller Prozesse schwierig war, können keine ΔE_{pp} -Werte angegeben werden. Bemerkenswerterweise ist das Peakpotential der Oxidation des Ru^{2+} -Zentrums sehr viel positiver als das anderer Komplexe, während die Peakpotentiale der Reduktion konstant bleiben. Eindeutig ist, daß die elektrochemischen Prozesse chemisch irreversibel sind mit einem kaum nachweisbaren Rücklauf bei Vorschubumkehr. Der Kathodenprozeß für $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ bei +0.532 V ist ein Hinweis für die Umkehrbarkeit, allerdings konnte nichts bei einer anodischen Umkehr nach Reduktion der Terpyridineinheiten beobachtet werden.

Die Gründe für die chemische Irreversibilität sind bislang nicht vollständig geklärt. Möglicherweise führt die größere sterische Hinderung in **9(Ru)12** bei Reduktion oder Oxidation zu einer ausreichenden Destabilisierung. Da die Redoxprozesse in der Nähe des Metallzentrums stattfinden, könnten sie möglicherweise deshalb einen Zerfall des Komplexes bewirken. Ein solches redoxgesteuertes „Auftrennen“ der Komplexe könnte die Basis für einen reversiblen Bildungs/Zerfallsmechanismus bilden. Dieses Phänomen, wie auch die vollständige Charakterisierung der Redoxprodukte wird zur Zeit intensiv untersucht.

Mit dem hier vorgestellten Verknüpfungskonzept können zum einen der Aufbau von spezifischen Polykaskadenmolekül-Netzwerken exakt gesteuert werden und zum anderen Metallrezeptoreinheiten auf ihrer Oberfläche oder in einer bestimmten Tiefe im Inneren des Makromoleküls eingeführt werden. Wir zeigten früher, daß der nichtsteuerbare Einbau bestimmter Moleküle^[21] innerhalb der lipophilen Region wie auch die Bildung von kovalenten Bindungen an bestimmten Orten im Inneren der Kaskadenmoleküle^[22] möglich ist. Auf dem Wege zur Konstruktion von dendritischen Netzwerken zeigen wir hier ein Bei-

spiel für den kontrollierten Aufbau von Komplexen durch Verknüpfung von Kaskadenmolekülen über Metallzentren.

Eingegangen am 19. April 1995 [Z 7905]

Stichworte: Dendrimere · Elektrochemie · Makromoleküle · Rutheniumverbindungen

- [1] Neuere Übersichten: C. N. Moorefield, G. R. Newkome in *Advances in Dendritic Macromolecules*, Vol. 1 (Hrsg.: G. R. Newkome), JAI Press, Greenwich, CT, **1994**, S. 1; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138; J. Issberger, R. Moors, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *106*, 2507 bzw. **1994**, *33*, 2413; H. B. Melkburg, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 1606 bzw. **1992**, *31*, 1571; J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Macromol. Sci. A* **1994**, *31*(11), 1627.
- [2] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153; D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.
- [3] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [4] Der Begriff „Netzwerk“ wird in dieser Zeitschrift für die spezifische Verknüpfung multipler dendritischer Makroverbindungen verwendet und bezieht sich nicht auf die Kennzeichnung einer einzelnen verzweigten Struktur (Dendrimer).
- [5] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polymer J.* **1985**, *17*, 117.
- [6] „Rigid Polymer Networks“: S. M. Aharoni, S. F. Edwards, *Adv. Polym. Sci.* **1994**, *118*, 117; S. M. Aharoni, US-A 249 992, **1992**.
- [7] I. Gitsov, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1200; I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanov, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5621.
- [8] I. Gitsov, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7309.
- [9] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836.
- [10] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11 496.
- [11] T. Kawaguchi, J. S. Moore, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1994**, *35*(2), 872; K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1059.
- [12] J. K. Young, G. R. Baker, G. R. Newkome, K. F. Morris, C. S. Johnson, Jr., *Macromolecules* **1994**, *27*, 3464.
- [13] G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925.
- [14] 4'-Chlor-2,2':6'2"-terpyridin wurde nach folgender Vorschrift dargestellt: E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1405; K. T. Potts, D. Konwar, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4815.
- [15] Y. S. Klausner, M. Bodansky, *Synthesis*, **1972**, 453.
- [16] MALDI-TOF-Experimente: 340-nm- N_2 -Laser, Pulsbreite 3 ns, einstufige Beschleunigung, 1 m Driftstrecke, Auflösung 100–250 FWHM, Genauigkeit der Massenbestimmung $\pm 0.15\%$.
- [17] K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961; E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tocher, M. A. Daniels, *New J. Chem.* **1992**, *116*, 855.
- [18] ($\#(\text{Ru})\#$) entspricht (Dendrimergeneration $\langle \text{Ru} \rangle$ Dendrimergeneration).
- [19] Die Cyclovoltammogramme wurden bei 20 °C mit einer BAS-100-W-Meßzelle der Firma Bioanalytical Systems aufgenommen. Verwendet wurde eine herkömmliche Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Glas-Kohlenstoffscheibe (Durchmesser 3 mm) als Arbeitselektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einer Silberdraht-Pseudoreferenzelektrode. $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (electrochemical grade) wurde zweimal aus EtOH umkristallisiert und pulverisiert. Acetonitril (HPLC grade) wurde über P_2O_{10} getrocknet und direkt in die elektrochemische Zelle transferiert, nachdem diese dreimal im Hochvakuum (10^{-5} – 10^{-6} mm Hg) entgast worden war. Im allgemeinen wurden die Probelösungen (0.5 mL), die 1 mM des Metallkomplexes und 100 mM $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ enthielten, dargestellt, indem die Feststoffe direkt in der elektrochemischen Zelle bei 10^{-5} – 10^{-6} mm Hg getrocknet wurden und die Lösungsmittel anschließend unmittelbar über den Vakuumanschluß einkondensiert wurden.
- [20] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Lovati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1739.
- [21] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1178; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, US-A 5154853, **1992**, siehe auch: M. F. Ottaviani, S. Bossmann, M. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 661.
- [22] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 666; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*(1), 75; G. R. Newkome, R. Güther, F. Cardullo, *Macromol. Symp.* **1994**, im Druck; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *Macromol. Symp.* **1993**, *77*, 66; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, zum Patent angemeldet.