

werden. Verglichen mit 1,3-Diphospha-2,4-disila-5-platinacyclo[1.1.1]pentan (3.063 Å)^[10] und ähnlichen P₂B₃-, P₂B₂Si- und P₂B₂Ge-Derivaten (2.86–3.07 Å)^[11], ist der P1-P2-Abstand (2.681 (3) Å) erheblich kürzer als die dort beobachteten, jedoch länger als der für normale P-P-Einfachbindungen (2.20–2.35 Å)^[12]. Die P1-Pd-P2- und P1-C1-P2-Bindungswinkel (69.17 (8), 69.48 (8) und 96.4 (4)°) ähneln denen in Vierring 2 (70.23 und 96.2°), wobei letzterer wesentlich größer ist als im Dreiring 1 (73.9°). Komplex 3 hat somit eine Asteranstruktur mit zwei stark pyramidalisierten Brückenkopfphosphoratomen (Winkelsummen = 254.0 und 251.7°).

Die Stöchiometrie der Reaktion, die Spaltung der Diisopropylaminogruppen sowie der Mechanismus für die Bildung von 3a sind zwar noch unklar, doch ist dieser Komplextyp in vielerlei Hinsicht einzigartig: Er hat zwei pyramidalisierte μ₂-Phosphinideneinheiten, er enthält Metalle der Gruppe 10, er kann als 2,4-Dimetallatricyclo[1.1.1]pentan und als Asteran mit einem trigonalen Kohlenstoffatom betrachtet werden.

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8247]

Stichworte: Asterane · Palladiumverbindungen · Phosphorverbindungen · Polycyclen

- [1] Übersichtsartikel: a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275–286; b) A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81–87; c) F. Mathey in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 33; d) G. Huttner in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 48; e) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406–413; f) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 765–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 743–760.
- [2] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283.
- [3] a) A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6734–6735; b) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 756–759; c) P. P. Power, *ibid.* **1993**, 105, 893–894 bzw. **1993**, 32, 850–851.
- [4] J. C. Burt, G. Schmid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1385–1387.
- [5] Y. Canac, M. Soleilhavoup, L. Ricard, A. Bacciredo, G. Bertrand, *Organometallics* **1995**, 14, 3614–3616.
- [6] F. Castan, A. Bacciredo, J. Fischer, A. De Cian, G. Commenges, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8160–8161.
- [7] 3a-BF₄: Zu einer Lösung von 1-BF₄ (0.46 g, 1 mmol) in 5 mL Dichlormethan gab man bei –50 °C Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.86 g, 0.75 mmol) und rührte 18 h bei 40 °C. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und mehrmaligen Waschens des Rückstands mit Toluol und Diethylether wurde 3a-BF₄ als gelbes Pulver isoliert (Ausbeute: 25%); Schmp. 175–176 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +17.7 (t, ²J(P,P) = 16.8 Hz, Ph₃P), +66.0 (q, ²J(P,P) = 16.8 Hz, Pd-P-C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, CH₃), 4.07 (sept., ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, CH), 7.00–7.28 (m, 60 H, H_{arom}); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.1 (s, CH₃), 52.7 (s, CH), 127.8 (s, C_{arom}), 129.5 (s, C_p), 132.7 (m, C_p), 133.5 (s, C_p), das Signal von PCP wurde nicht beobachtet; MS (FAB/NPOE, CH₂Cl₂): 1174 (M⁺–Ph₃P). 3b–e als BF₄[–]-Salze: Zu einer Lösung von 3a-BF₄ in Dichlormethan gab man bei Raumtemperatur 4 Äquiv. des entsprechenden Phosphans [(Trimethylphosphan) (3b), (Diphenylmethylphosphan) (3c), (Tricyclohexylphosphan) (3e)] oder 2 Äquiv. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (3d). Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zur Abtrennung des überschüssigen Phosphans wurde der Rückstand mehrmals mit Toluol und Diethylether gewaschen. Die Komplexe 3b–e wurden als BF₄[–]-Salze nahezu quantitativ erhalten. 3b-BF₄: rotes Öl; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = –28.0 (t, ²J(P,P) = 20.3 Hz, Me₃P), +65.8 (m, Pd-P-C). 3c-BF₄: rotes Öl; ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = –1.7 (t, ²J(P,P) = 18.1 Hz, Ph₂PMe), +73.0 (q, ²J(P,P) = 18.1 Hz, Pd-P-C). 3d-BF₄: rotes Öl; ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 31.5 (t, ²J(P,P) = 14.7 Hz, Ph₂PCH₂), +75.9 (m, Pd-P-C). 3e-BF₄: orange Kristalle; Schmp. 178–180 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +14.2 (m, (c-Hex)₃P), +21.4 (m, Ph₃P), +65.1 (m, Pd-P-C).
- [8] Kristalldaten von 3e-BF₄: C₁₀₇H₁₆₆BF₄NO₇P₆Pd₂, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung von THF/Diethylether erhalten, M_r = 2064.85, triklin, Raumgruppe P1, a = 1445.2 (3), b = 1655.9 (3), c = 2354.1 (5) pm, α = 97.51 (3), β = 104.52 (3), γ = 95.77 (3)°; V = 5.355 (2) nm³; Z = 2; ρ_{ver} = 1.281 Mg m^{–3}, F(000) = 2190, λ = 71.073 pm, T = 153 K, μ(MoKα) = 0.485 mm^{–1}, Diffraktometer Stoe-Siemens-

AED. Die Intensitätsdaten des 0.3 × 0.3 × 0.2 mm großen, in einem Öltropfen^[13] schockgekühlten Kristalls, wurden nach der 2 θ/ω-Abtastung im Bereich von 8° ≤ 2 θ ≤ 45° gesammelt. Von 14777 gemessenen Reflexen waren 14002 unabhängig, und nach empirischer Absorptionskorrektur wurden 13994 Reflexe zur Verfeinerung von 1431 Parametern benutzt, Restelektronendichte: 0.539 und –0.548 e Å^{–3}, R1 (F > 2 σ(F)) = 0.069 und wR2 = 0.169 (alle Reflexe) mit R1 = Σ ||F_o| – |F_c||/Σ |F_o| und wR2 = (Σ w(F_o² – F_c²)/Σ w(F_o²))^{0.5}. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-92)^[14] gelöst und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F² (SHELXL-93)^[15] verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Riding-Modells verfeinert. Die nichtkoordinierenden fehlgeordneten THF-Moleküle wurden unter Anwendung von Abstands- und Auslenkungsparameter-Restraints verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] a) K. B. Wigberg, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 379–386; b) K. B. Wigberg, S. T. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2194–2216; c) N. V. Riggs, U. Zoller, M. T. Nguyen, L. Radom, *ibid.* **1992**, 114, 4354–4356; d) L. R. Sita, I. Kinoshita, *ibid.* **1990**, 112, 8839–8843; e) H. Yoshida, Y. Takahara, T. Erata, W. Ando, *ibid.* **1992**, 114, 1098–1100.
- [10] a) M. Driess, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1087–1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1038–1040; b) A. D. Fanta, M. Driess, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7806–7808.
- [11] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 343–379.
- [12] a) A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 617–634; b) J. R. Durig, L. A. Carreira, J. D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2688–2693; c) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, Boca Raton, FL, **1992**, S. 9-1.
- [13] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.

Wasserlösliche dendritische Eisenporphyrine: synthetische Modelle für globuläre Häm-Proteine**

Peter J. Dandliker, François Diederich*, Jean-Paul Gisselbrecht, Alain Louati und Maurice Gross*

Mit ihren einzigartigen strukturellen Eigenschaften sowie der Aussicht auf mögliche Anwendungen erwecken dendritische Polymere derzeit großes Interesse. Durch gezielte Auswahl der zum Aufbau der Generationen benötigten Bausteine und der Verästlungsmethode lassen sich Form, Dimension, Dichte, Polarität, Flexibilität und Löslichkeit dendritischer Verbindungen nach Wunsch beeinflussen und kontrollieren^[1]. Von besonderem Interesse sind Dendrimere mit funktionellen Komponenten an der Oberfläche^[2], in den Verästelungen^[3] und im Initiator-kern^[4]. In diesen Verbindungen wird die spezielle dendritische Topologie dazu verwendet, das physikalische und chemische Verhalten der funktionellen Komponenten gezielt zu verändern, um so neue Materialien mit interessanten Eigenschaften zu schaffen^[5].

[*] Prof. F. Diederich, Dr. P. J. Dandliker
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632 1109
Diederich@org.chem.ethz.ch

Prof. M. Gross, Dr. J.-P. Gisselbrecht, Dr. A. Louati
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
U.R.A. au C.N.R.S. n° 405
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur
1 et 4, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH Zürich und dem U.S. Office of Naval Research unterstützt.

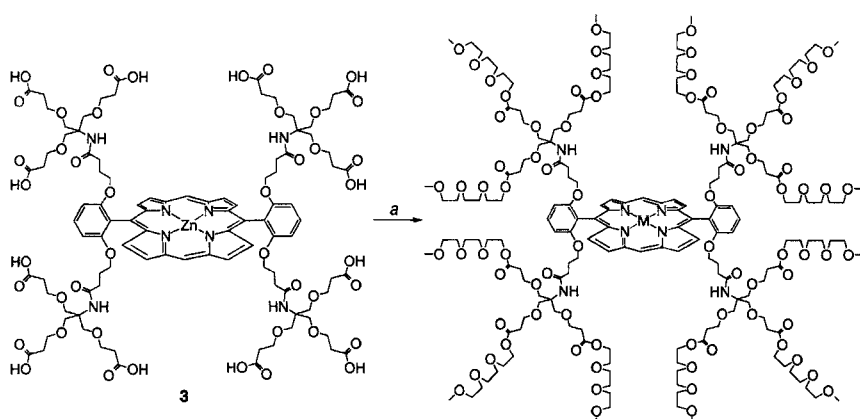
Funktionelle Dendrimere sollten sich gut als synthetische Modelle für globuläre Enzyme eignen. Dendritische Häm-Protein-Mimetica sind besonders attraktive Ziele, da ihre Untersuchungen dazu beitragen könnten, die Ursachen für die in den biologischen Systemen oft beobachteten starken Veränderungen des Redoxpotentials des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaares besser zu verstehen^[6, 7].

Um den Einfluß peptidähnlicher Umhüllungen auf das Redoxpotential von Eisenporphyrinen zu untersuchen, entwickelten wir die Dendrimere **1**·FeCl und **2**·FeCl und verfolgten ihre Redox Eigenschaften in CH_2Cl_2 und in Wasser; dabei handelt es sich um Dendrimere erster und zweiter Generation mit einem Eisenporphyrin-Kern. Wir beobachteten, daß beim Übergang von dem relativ offenen Dendrimer **1**·FeCl zum dicht gepackten **2**·FeCl das Redoxpotential des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaares in

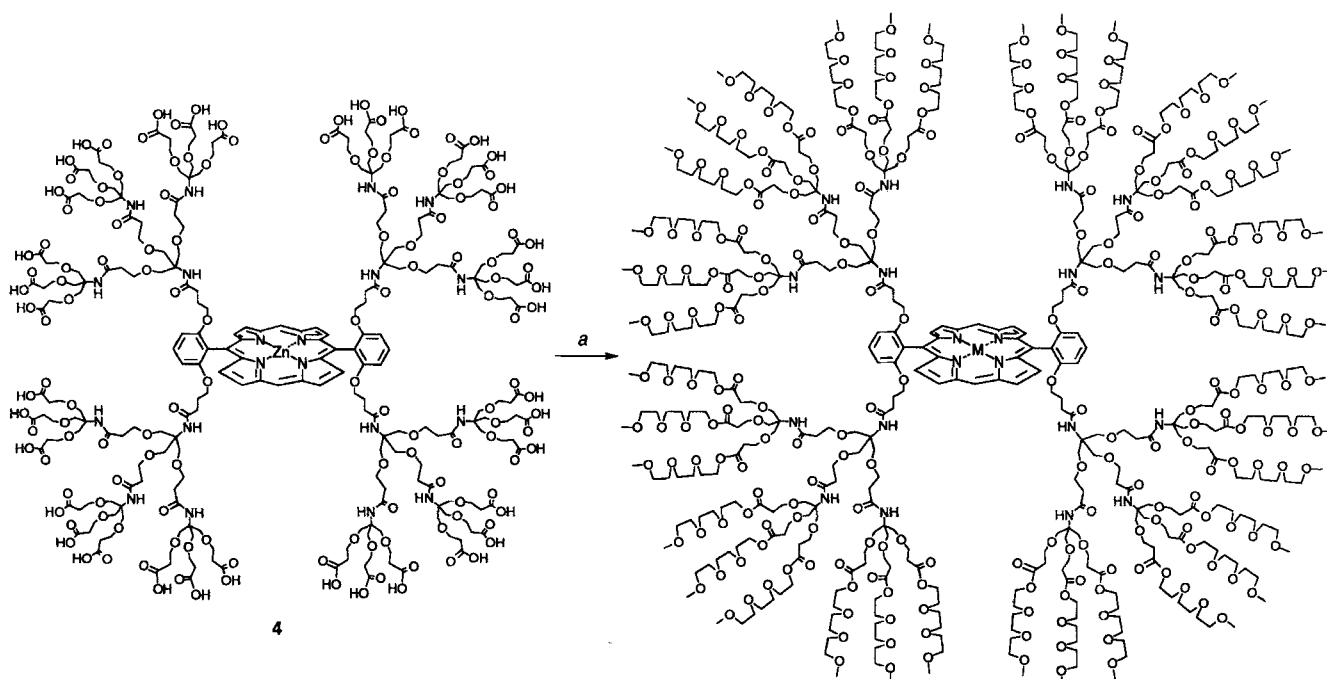
Wasser um 420 mV positiver wird. Wir erklären diese große Potentialverschiebung mit der strukturierten hydrophoben Mikroumgebung, welche die dendritischen Verästelungen in der Verbindung höherer Generation um den Eisenporphyrin-Kern bilden.

Die dendritischen Eisenporphyrine **1**·FeCl und **2**·FeCl wurden, ausgehend von den Zink-Derivaten **3** bzw. **4** hergestellt^[18]. Aktivierung und Reaktion der endständigen Carbonsäuregruppen in **3** und **4** mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT) in Triethylenglykolmonomethylether als Lösungsmittel, gefolgt von präparativer Gelpermeationschromatographie (GPC), lieferte **1**·Zn bzw. **2**·Zn in 92 bzw. 89% Ausbeute (Schemata 1 und 2, Tabelle 1).

Demetallierung von **1**·Zn und **2**·Zn mit HCl in CHCl_3 ergab die entsprechenden freien Basen **1**·H₂ bzw. **2**·H₂ in 93 bzw. 88% Ausbeute. Der Zn/H-Austausch wurde durch das ¹H-NMR-Signal bei $\delta \approx -3.13$ für die Pyrrol-NH-Protonen, das Auftreten der für metallfreie Porphyrine charakteristischen vier Banden im sichtbaren Bereich des Elektronenabsorptionsspektrums sowie korrekte massenspektrometrische Daten bestätigt (Tabelle 1). Erhitzen von **1**·H₂ und **2**·H₂ mit FeCl_2 in THF unter Rückfluß, gefolgt von Entfernen des Lösungsmittels, Wiederaufnahme des Rückstands in CHCl_3 und ausführlichem Waschen mit Wasser, lieferte **1**·FeCl bzw. **2**·FeCl in 85 bzw. 80% Ausbeute. Die Einführung des Metall-Ions wurde durch die für Eisen(III)-Porphyrine charakteristischen UV/Vis-Spektren, ¹H-NMR-Signale für die β -Pyrrolprotonen bei $\delta \approx 13.2$ und 15.2 sowie die erwarteten massenspektrometrischen Daten nachgewiesen (Tabelle 1). Alle dendritischen Porphyrine **1** und **2**



Schema 1. Synthese der dendritischen Porphyrine **1**·Zn, **1**·H₂ und **1**·FeCl. a) DCC, HOBT, Collidin, Triethylenglykolmonomethylether, 0 °C bis 20 °C, 2 d, 92%; b) 0.4 M wäbr. HCl, CHCl_3 , 20 °C, 5 min, 93%; c) FeCl_2 , THF, Rückfluß, 1 h, 85%.



Schema 2. Synthese der dendritischen Porphyrine **2**·Zn, **2**·H₂ und **2**·FeCl. a) DCC, HOBT, Collidin, Triethylenglykolmonomethylether, 0 °C bis 20 °C, 2 d, 89%; b) 0.4 M wäbr. HCl, CHCl_3 , 20 °C, 5 min, 88%; c) FeCl_2 , THF, Rückfluß, 1 h, 80%.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **1** · FeCl, **2** · Zn, **2** · H₂ und **2** · FeCl [a].

1 · FeCl: Viskoses braunes Öl. FT-IR (CHCl₃): $\nu = 1728, 1615$ (C = O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = -0.8$ – -5.9 (breite Signale, ca. 280 H), 13.13 (bs, 4H, β_2 -H), 15.24 (bs, 4H, β_1 -H); Porphyrin-*meso*-H (2H) und Aryl-H (6H) nicht sichtbar; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 375 (sh, 57 500), 409 (107 000), 460 (sh, 11 000), 504 (13 200), 572 (5 500), 644 (4 400); FAB-MS: m/z (%): 3955.2 (100, [M – Cl]⁺, ¹²C₁₈₂¹³C₂H₂₉₆FeN₈O₈₀ ber. 3955.9).

2 · Zn: Viskoses rotes Öl. FT-IR (CHCl₃): $\nu = 1733, 1668$ (C = O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 1.12$ – 1.42 (bm, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.71–1.83 (bm, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 2.45 (bs, 24H, OCH₂CH₂, erste Generation), 2.44–2.60 (bm, 72H, OCH₂CH₂, zweite Generation), 3.24–3.75 (m, 660H, dendritische Ether und Triethylenglykolmonomethylether-Protonen), 3.80 (bs, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 4.14 (bs, 72H, CO₂CH₂CH₂), 6.14–6.26 (bs, 16H, NH), 7.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, *m*-Aryl H), 7.69 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, *p*-Aryl H), 8.94 (d, $J = 3.9$ Hz, 4H, β_2 -H), 9.26 (d, $J = 3.9$ Hz, 4H, β_1 -H), 10.07 (s, 2H, *meso*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 23.8, 31.8, 34.6, 36.8, 58.7, 59.6$ (2 ×), 63.4, 66.5 (2 ×), 67.3, 68.8 (2 ×), 68.9, 70.2, 70.3 (2 ×), 71.6, 104.5, 105.1, 111.6, 120.7, 129.8, 131.0, 131.5, 148.7, 150.2, 159.5, 170.9, 171.3, 172.0; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 394 (sh, 34 700), 415 (468 000), 545 (162 000); MALDI-TOF-MS (linearer Kationenmodus): m/z : 11 330 ([M + Na]⁺, ¹²C₅₀₂¹³C₆H₈₈₄N₂₀O₂₄₈Zn + Na ber. 11 329) und Fragmente durch schrittweisen Verlust von C[CH₂OCH₂CH₂CO₂(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃.

2 · H₂: Viskoses dunkelviolette Öl. FT-IR (CHCl₃): $\nu = 1733, 1667$ (C = O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = -3.13$ (bs, 2H, Pyrrol-NH), 1.23–1.46 (bm, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.68–1.85 (bm, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 2.35 (bs, 24H, OCH₂CH₂, erste Generation), 2.49 (bs, 72H, OCH₂CH₂, zweite Generation), 3.20–3.70 (m, 660H, dendritische Ether und Triethylenglykolmonomethylether-Protonen), 3.79 (bs, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 4.14 (bs, 72H, CO₂CH₂CH₂), 6.06–6.18 (bs, 16H, Amid-NH), 7.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, *m*-Aryl H), 7.68 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, *p*-Aryl H), 8.92 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, β_2 -H), 9.25 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, β_1 -H), 10.12 (s, 2H, *meso*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 23.6, 31.8, 34.7, 37.0, 58.9, 59.7$ (2 ×), 63.5, 66.6 (2 ×), 67.4, 68.9 (2 ×), 69.0, 70.4 (3 ×), 71.8, 104.1, 105.3, 111.5, 118.9, 130.5, 131.1 (2 ×), 144.7, 147.5, 159.5, 170.9, 171.4, 172.1; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 391 (sh, 67 600), 410 (331 000), 504 (11 500), 540 (5 400), 577 (5 000), 630 (500); MALDI-TOF-MS (linearer Kationenmodus): m/z : 11 260 ([M + Na]⁺, ¹²C₅₀₂¹³C₆H₈₈₄N₂₀O₂₄₈ + Na ber. 11 265) und Fragmente durch schrittweisen Verlust von C[CH₂OCH₂CH₂CO₂(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃.

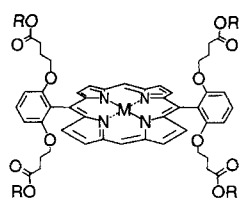
2 · FeCl: Viskoses braunes Öl. FT-IR (CHCl₃): $\nu = 1738, 1667$ (C = O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): extrem breites Spektrum mit Signalen aliphatischer Protonen zwischen $\delta = \text{ca. } 1.7$ und 4.5 , 13.22 (bs, 4H, β_2 -H), 15.25 (bs, 4H, β_1 -H); Porphyrin-*meso*-H (2H) und Aryl-H (6H) nicht sichtbar; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 375 (sh, 69 200), 415 (95 500), 461 (sh, 11 700), 505 (10 700), 551 (7 100), 645 (3 100); MALDI-TOF-MS (linearer Kationenmodus): m/z : 11 299 ([M – Cl]⁺, ¹²C₅₀₂¹³C₆H₈₈₄FeN₂₀O₂₄₈ ber. 11 296) und Fragmente durch schrittweisen Verlust von C[CH₂OCH₂CH₂CO₂(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃.

[a] Als Matrices für FAB- und MALDI-TOF-MS-Bestimmungen wurden 3-Nitrobenzylalkohol und 2,4,6-Trihydroxyacetophenon verwendet. FAB = Fast Atom Bombardment, MALDI-TOF-MS = Matrixassistierte Laserdesorption/ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie.

sind viskose Öle, die sich bemerkenswert gut in Lösungsmitteln im weiten Polaritätsbereich von Wasser ($E_T(30) = 63.1$) bis *p*-Xylol ($E_T(30) = 33.1$) lösen^[9]. Die Vergleichsverbindung **6** · FeCl ohne dendritische Verästelungen wurde aus der freien Base **5** in analoger Weise hergestellt.

Der Effekt der dendritischen Umhüllung auf die elektrochemischen Eigenschaften von Porphyrinen wurde bereits ausführlich in organischen Lösungsmitteln untersucht^[8,10]. So stellten Momenteau, Savéant und Mitarbeiter^[10] überbrückte Eisenporphyrine („Handkorbverbindungen“) her, in denen Brücken mit Ether- oder Amidgruppen

direkt über den π -Elektronenoberflächen des Metalloporphyrins fixiert sind. Die Brücken mit Amidgruppen behinderten den Zugang des Lösungsmittels und der Gegenionen zum Porphyrin und übten zugleich einen starken, durch den Raum wirkenden elektrostatischen Effekt aus, wodurch es insgesamt zu einer



5: R = H, M = H₂

6 · FeCl: R = CH₂(CH₂OCH₂)₂CH₂OCH₃,
M = FeCl

Verschiebung des Halbwellenpotentials des Fe^{III}/Fe^{II}-Redox-paares zu positiveren Werten kam. In Anbetracht der sterisch anspruchsvollen dendritischen Umhüllung und der hohen lokalen Dichte polarer Amidgruppen um den Porphyrinkern in **1** · FeCl und **2** · FeCl erwarteten wir ähnliche Effekte in unseren Systemen.

Die Cyclovoltammetrie (CV) in CH₂Cl₂ (Glaskohlenstoff-Elektrode, 0.1 M Bu₄NPF₆ als Leitsalz) zeigte irreversible Wellen für das Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar in **6** · FeCl, welche charakteristisch für Fe^{III}-Porphyrinchloride sind; sie sind mit der während der Elektroreduktion im Gleichgewicht ablaufenden Dissoziation des Chlorid-Ions vom Metall-Ion in Einklang^[11]. Im Gegensatz dazu zeigten sowohl **1** · FeCl als auch **2** · FeCl reversible Wellen für das Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar bei -10 bzw. $+70$ mV (gegen die Standardkalomelektrode, SCE, Tabelle 2).

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale der dendritischen Eisenporphyrine in CH₂Cl₂ [a].

Porphyrin	$E^{1/2}$ (Fe ^{II} /Fe ^I)	$E^{1/2}$ (Fe ^{III} /Fe ^{II})	$E_{\text{ox}}^{1/2}$
6 · FeCl	-1.29 [b]	-0.59 [c, d] $+0.12$ [c, e]	$+1.06$ [b]
1 · FeCl	-1.27 [c]	-0.01 [f]	$+1.06$ [b]
2 · FeCl	-1.46 [c]	$+0.07$ [f]	–

[a] Redoxpotentiale wurden durch Cyclovoltammetrie (CV) in CH₂Cl₂ bestimmt: $E^{1/2}$ (angenähert durch $(E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}})/2$) in V vs. SCE; Hilfsselektrolyt 0.1 M Bu₄NPF₆; Glaskohlenstoff-Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit = 0.1 Vs^{-1} , $T = 293 \text{ K}$. [b] Quasireversibler Transfer. [c] Irreversibler Transfer, Peakpotential aus CV-Messung. [d] Kathodisches Peakpotential. [e] Anodisches Peakpotential. [f] Reversibler Transfer.

Die Verbindungen **6** · FeCl und **1** · FeCl zeigten Wellen für Einelektronen-Oxidationen bei $+1.06 \text{ V}$ und für Einelektronen-Reduktionen von Fe^{II} zu Fe^I bei -1.29 bzw. -1.27 V , was typischen Werten für Eisenporphyrine entspricht (Tabelle 2). Die Potentialdifferenz zwischen der Oxidation bei $+1.06 \text{ V}$ und der Reduktion zu Fe^I liegt im Bereich des für Metalloporphyrine charakteristischen Werts von $2.25 \pm 0.15 \text{ V}^{[12]}$. Im Dendrimer der höheren Generation **2** · FeCl erfolgte die Reduktion von Fe^{II} zu Fe^I bei -1.46 V , d. h. bei 170 mV negativerem Potential als bei der Referenzverbindung **6** · FeCl.

Um die beobachteten CV-Signale bestimmten Redoxprozessen des Eisenporphyrin-Kernes zuordnen zu können, wurden spektroeletrochemische Untersuchungen an einer Platinnetz-Arbeitslektrode in CH₂Cl₂ mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz durchgeführt. Verbindung **1** · FeCl zeigte gut definierte isobestische Punkte für den ersten Reduktionsschritt, und nach erfolgter Reduktion wurde weiterhin das für Eisenporphyrine charakteristische Absorptionsspektrum erhalten, wobei die Soret- und Q-Banden nur sehr wenig verschoben waren. Auch nach dem zweiten Reduktionsschritt wurde das für ein Eisenporphyrin erwartete Spektrum erhalten, wobei nunmehr jedoch Rotverschiebungen der Soret-Bande um 20 nm und der Q-Bande um 16 nm auftraten. Dieses Verhalten ist charakteristisch für stufenweise, metallzentrierte Reduktionen von Fe^{III}- zu Fe^{II}- und anschließend zu Fe^I-Porphyrinen^[13]. Die Verbindung **2** · FeCl zeigte analoges spektroeletrochemisches Verhalten, und die Zuordnung des ersten Reduktionsschrittes zum Übergang von Fe^{III} zu Fe^{II} wurde bestätigt. Die vermutete Bildung eines Fe^I-Komplexes im zweiten Reduktionsschritt bei -1.46 V (vs. SCE) konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da dieser Prozeß zu nahe an der durch das Lösungsmittel definierten kathodischen Potentialgrenze erfolgte.

Um das Redoxverhalten der dendritischen Eisenporphyrine direkter mit demjenigen globulärer Häm-Proteine vergleichen

zu können, wurden CV-Untersuchungen in Wasser mit 0.1 M Et_4NClO_4 als Leitsalz durchgeführt. Aus Löslichkeitsgründen konnten nur $1 \cdot \text{FeCl}$ und $2 \cdot \text{FeCl}$ in wässriger Lösung untersucht werden. Beide Verbindungen zeigten irreversible Einelektronen-Oxidationen an der Glaskohlenstoff-Elektrode bei +0.97 bzw. +1.09 V (vs. SCE, Tabelle 3) sowie je zwei Reduk-

Tabelle 3. Halbwellenpotentiale der dendritischen Eisenporphyrine in H_2O [a].

Porphyrin	$E^{1/2} (\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}})$	$E^{1/2} (\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})$	$E_{\text{ox}}^{1/2}$
$1 \cdot \text{FeCl}$	-1.26 [b]	-0.23 [c]	+0.97 [b]
$2 \cdot \text{FeCl}$	-1.26 [b]	+0.19 [c]	+1.09 [b]

[a] Redoxpotentiale wurden durch Cyclovoltammetrie (CV) in H_2O bestimmt: $E^{1/2}$ (angenähert durch $(E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}})/2$) in V vs. SCE; Hilfselektrolyt 0.1 M Et_4NClO_4 ; Glaskohlenstoff-Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit = 0.1 Vs^{-1} , $T = 293 \text{ K}$. [b] Irreversibler Transfer, Peakpotential aus CV-Messung. [c] Reversibler Transfer.

tionsschritte, wobei der zweite irreversibel war und in beiden Verbindungen bei demselben Potential von -1.26 V (vs. SCE) erfolgte. Im Gegensatz dazu beeinflusste die gegenüber $1 \cdot \text{FeCl}$ erhöhte Dichte der dendritischen Umhüllung das Potential des ersten, voll reversiblen Reduktionsschrittes in $2 \cdot \text{FeCl}$ sehr stark und bewirkte eine Verschiebung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaares von -0.23 V (in $1 \cdot \text{FeCl}$) zu +0.19 V, d. h. zu einem um 420 mV positiveren Potential.

Diese Ergebnisse deuten auf einen starken Einfluß der Umgebungspolarität auf das Redoxpotential der am Metallzentrum ablaufenden elektrochemischen Prozesse hin. In CH_2Cl_2 spüren die Eisenporphyrine im offeneren $1 \cdot \text{FeCl}$ und im dichter gepackten $2 \cdot \text{FeCl}$ eine ähnliche Mikroumgebung, und somit werden ähnliche Potentiale für das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar in beiden Systemen gemessen. In Wasser verringert die relativ offene dendritische Umhüllung von $1 \cdot \text{FeCl}$ die Solvatation des Eisenporphyrin-Kernes durch das Lösungsmittel nicht wesentlich, während die dicht gepackte Umhüllung in $2 \cdot \text{FeCl}$ den Kontakt zwischen Häm-Kern im Innern und dem Lösungsmittel außen maßgeblich verkleinert. Dies führt zur Destabilisierung des oxidierten, stärker geladenen Fe^{III} -Zustands und somit zu einer Verschiebung des Redoxpotentials zu einem beträchtlich positiveren Wert.

Die bemerkenswerte Potentialdifferenz zwischen $2 \cdot \text{FeCl}$ und $1 \cdot \text{FeCl}$ ähnelt derjenigen (ca. 300 mV), welche beim Übergang vom Elektronentransferprotein Cytochrom c zu einem stärker lösungsmittel-exponierten Cytochrom-c-Häm-Oktapeptid (mit ähnlicher axialer Koordination am Metallzentrum) gemessen wurde^[14]. Auch wenn $2 \cdot \text{FeCl}$ und Cytochrom c^[15] laut Computermodellbetrachtungen ähnliche globuläre Form und Dimensionen zeigen, so sind weitergehende Vergleiche zwischen dem dendritischen und dem biologischen System derzeit durch die stark unterschiedliche axiale Koordination am Eisenatom kaum möglich. Während das Protein als axiale Liganden ein Histidin-N-Atom und ein Methionin-S-Atom verwendet, liegen im Dendrimer andere axiale Liganden vor, deren Natur in Wasser noch genauer bestimmt werden muß. Durch kovalenten Einbau der natürlichen N- und S-Liganden in dendritische Eisenporphyrine sollte sich zukünftig deren Modellcharakter für Cytochrom c noch weiter ausbauen lassen.

Eingegangen am 12. Juli 1995 [Z 8198]

Stichworte: Dendrimere · Eisenverbindungen · Elektrochemie · Häm-Protein-Mimetika · Porphyrinoide

- [1] a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; b) H. B. Merkelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 1609–1614 bzw. **1992**, *31*, 1571–1576; c) D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 529–539.
- [2] a) Y.-H. Liao, J. R. Moss, *Organometallics* **1995**, *14*, 2130–2132; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1992**, 2459–2469; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1991**, 1059–1076; d) F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J.-L. Fillaut, M.-H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1132–1133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1075–1077; e) M. R. Bryce, W. Devonport, A. J. Moore, *ibid.* **1994**, *106*, 1862–1864 bzw. **1994**, *33*, 1761–1763; f) R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, A. Romanowska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1869–1872; g) P. Singh, F. Moll, S. H. Lin, C. Ferzli, K. S. Yu, R. K. Koski, R. G. Saul, P. Cronin, *Clin. Chem.* **1994**, *40*, 1845–1849.
- [3] a) T. Nagasaki, M. Ukon, S. Arimori, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 608–610; b) G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. C. Thompson, *ibid.* **1993**, 925–927; c) S. Achar, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 847–849; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *ibid.* **1994**, *106*, 701–703 bzw. **1994**, *33*, 666–668; e) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *ibid.* **1992**, *104*, 1540–1542 bzw. **1992**, *31*, 1493–1495.
- [4] a) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262; b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375–4376; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *ibid.* **1993**, *115*, 9836–9837; d) S. Serroni, S. Campagna, A. Juris, M. Venturi, V. Balzani, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 423–427.
- [5] a) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413–2420; b) J. F. G. A. Jansen, R. A. J. Janssen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 561–564.
- [6] a) G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes-c: Evolutionary, Structural, and Physicochemical Aspects*, Springer, Berlin, **1990**, S. 309–362; b) S. Komar-Panicucci, J. Bixler, G. Bakker, F. Sherman, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5443–5445; c) K. L. Bren, H. B. Gray, *ibid.* **1993**, *115*, 10382–10383; d) V. T. Taniguchi, W. R. Ellis, Jr., V. Cammarata, J. Webb, F. C. Anson, H. B. Gray, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *201*, 51–68; e) T. Daido, T. Akaike, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *344*, 91–106; f) P. K. Warne, L. P. Hager, *Biochemistry* **1970**, *9*, 1606–1614.
- [7] a) H. X. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10362–10375; b) A. M. Bond, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *226*, 293–340; c) T. Yagi, *Meth. Enzym.* **1994**, *243*, 104–118; d) F. Malatesta, G. Antonini, P. Sarti, M. Brunori, *Biophys. Chem.* **1995**, *54*, 1–33.
- [8] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821–1825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1739–1742.
- [9] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**.
- [10] a) D. Lexa, M. Momenteau, P. Rentien, G. Rytz, J.-M. Savéant, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4755–4765; b) C. Gueutin, D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Savéant, F. Xu, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4294–4307; c) P. Maillard, C. Schaeffer, C. Huel, J. M. Lhoste, M. Momenteau, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1988**, 3285–3296.
- [11] K. M. Kadish, L. A. Bottomley, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1348–1357.
- [12] J.-H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140–5147.
- [13] I. A. Cohen, D. Ostfeld, B. Lichtenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4522–4525.
- [14] R. J. Kassner, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2674–2677.
- [15] a) N. Tanaka, Y. Yamane, T. Tsukihara, T. Ashida, M. Kaduko, *J. Biochem (Tokyo)* **1975**, *77*, 147–161; b) T. Takano, R. E. Dickerson, *J. Mol. Biol.* **1981**, *153*, 79–94.