

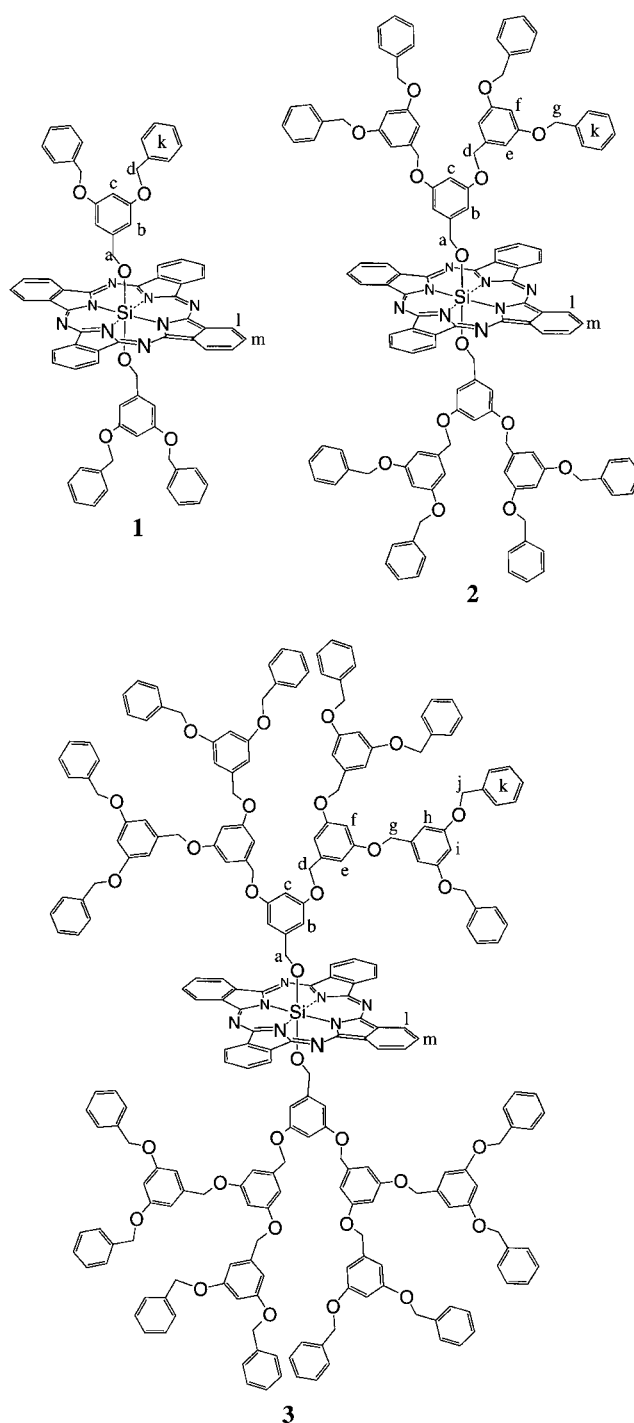
Siliciumphthalocyanine mit axialen dendritischen Substituenten**

Matthew Brewis, Guy J. Clarkson, Victoria Goddard, Madeleine Helliwell, Andrea M. Holder und Neil B. McKeown*

Dendrimere haben in den letzten Jahren ein beachtliches Interesse hervorgerufen, da sie wegen ihrer gleichförmigen hierarchischen Strukturen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.^[1] Die ersten Untersuchungen konzentrierten sich auf die Herstellung von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht; heutzutage liegt der Schwerpunkt jedoch in der Funktionalisierung von Dendrimern mittlerer Größe. So wurden Kronenether,^[2] chirale Einheiten,^[3] mesogene Gruppen^[4] und redoxaktive Substituenten auf der Basis von Tetrathiafulvalen,^[5] Ferrocen^[6] oder Übergangsmetallkomplexen^[7] in Dendrimere eingebaut. Darüber hinaus untersuchen zahlreiche Gruppen das Konzept, größere funktionelle Einheiten (z. B. Fulleren, Porphyrin usw.) durch dendritische Substituenten effektiv sterisch zu isolieren.^[8]

Wir interessieren uns für die Herstellung neuer Phthalocyanin(Pc)-Derivate, bei denen die Struktur des makroskopischen Materials durch geeignete Substituenten an der Pc-Einheit gesteuert werden kann.^[9] Eine derartige Steuerung kann dabei helfen, die faszinierenden optischen und elektronischen Eigenschaften des Pc-Makrocyclus zu erforschen.^[10] Beispielsweise versprechen Untersuchungen von Pcs in Lösung nützliche Anwendungen in der nichtlinearen Optik (z. B. als optische Begrenzer), die bisher in fester Phase nicht möglich waren.^[11] Die Unterschiede der optischen Eigenschaften von Pcs in Lösung und in fester Phase können sowohl excitonischen Effekten, insbesondere durch cofaciale Wechselwirkungen zwischen benachbarten Pc-Molekülen, als auch einer Streuung an mikrokristallinen Grenzen zugeschrieben werden.^[12] Wir beschreiben hier die sterische Isolierung von Pc-Einheiten im Festkörper durch Substituenten, die aus Fréchet-Polyaryletherdendronen^[13] bestehen. Derartige Dendrone bilden durchsichtige, glasartige Festkörper – eine wichtige Eigenschaft für eine mögliche Herstellung leicht verarbeitbarer, nichtstreuender Filme aus Pcs für optische Anwendungen.^[14, 15]

Die Pcs **1–3** wurden durch Substitution der axialen Chlorliganden von Dichloro(phthalocyaninato)silicium durch die Benzylalkohol-Funktionalitäten der ersten, zweiten oder dritten Generation der Fréchet-Dendrone hergestellt.^[16] Die Strukturen der Pcs **1–3** wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie und FAB-MS bestätigt. Die ¹H-NMR-Spektren sind besonders informativ, da der starke Ringstromeffekt des Pc-Makrocyclus die Unterscheidung zwischen ähnlichen Protonen ermöglicht. So ergeben die aromatischen Protonen an den mit b, e und h bezeichneten Stellen in der Strukturformel



von **3** bei $\delta = 3.50, 6.30$ bzw. 6.65 gut aufgelöste Dubletts ($^3J \approx 1$ Hz). Die Reinheit der Produkte wurde durch Elementaranalyse und Dünnschichtchromatographie bestätigt.

Die Verbindungen **1–3** sind in aprotischen Lösungsmitteln (z. B. in THF, Toluol oder Chloroform, nicht jedoch in Diethylether und Hexan) löslich, wobei **1** nur eine geringe Löslichkeit hat. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Toluollösung konnten von **2** für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Dieses Verfahren ergab für **1** und **3** keine entsprechenden Kristalle, sondern nur ein mikrokristallines Pulver bzw. ein klares Glas. Abbildung 1 zeigt ORTEP-Darstellungen von

[*] Dr. N. B. McKeown, M. Brewis, G. J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder
Department of Chemistry
University of Manchester
Manchester, M13 9PL (Großbritannien)
Fax: (+44) 161-2754-598
E-mail: neil.mckeown@man.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Zuschuß des EPSRC gefördert.

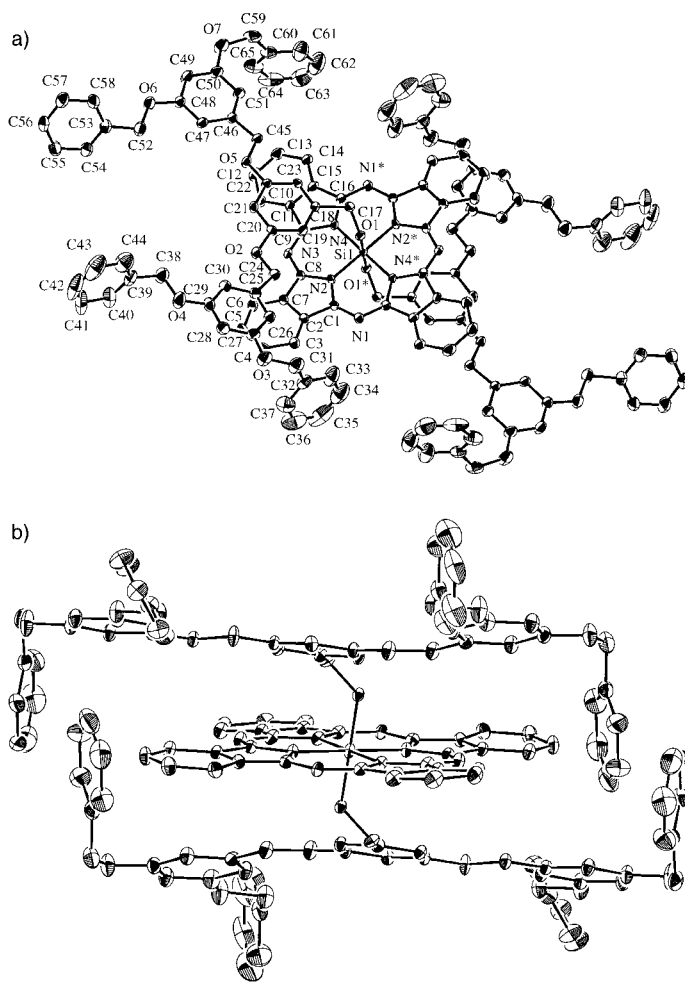


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen von **2** im Kristall. a) Molekülstruktur mit kristallographischer Nummerierung. b) Deutlich zu sehen ist die symmetrische Anordnung der beiden dendritischen Substituenten und das Si-Atom im Symmetriezentrum.

2. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Hälfte des Moleküls, das Si-Atom liegt auf einem Symmetriezentrum, und die andere Molekülhälfte läßt sich durch Inversion erzeugen. Der O-Si-O-Bindungswinkel ist fast linear (179°) und die Pc-Einheit praktisch planar. Die Ringebene der direkt an das Siliciumatom gebundenen Benzylgruppe bildet mit dem Pc-Kern einen Winkel von 15.64° . Zwischen diesen Ringen scheint eine starke Wechselwirkung zu bestehen, worauf die kurzen intramolekularen Abstände (z. B. N_4-C_{18} : $3.177(7)$ Å) hindeuten. Die axialen Substituenten bewirken einen Abstand von 14 Å zwischen den cofacialen Pc-Einheiten längs der a-Achse des Kristalls (Abb. 2). Dieser Abstand ist für eine signifikante Excitonenkopplung zu groß. Es bestehen jedoch kurze Rand-Rand-Abstände zwischen benachbarten Pc-Kernen (z. B. C_5-C_{21}' : $3.348(9)$ Å).

Die UV/Vis-Spektren dünner, durch Sprühauftrag erhaltener Filme von **1–3** zeigen ebenfalls, wie wirkungsvoll die axialen dendritischen Substituenten cofaciale intermolekulare excitonische Wechselwirkungen unterdrücken. Es sind nur relativ schwache excitonische Rand-Rand-Wechselwirkungen vorhanden, was sich aus der gegenüber den Lösungsspektren bathochromen (rotverschobenen) Q-Bande der Filme ergibt.^[17] Die Größe dieser Wechselwirkungen kann aus der

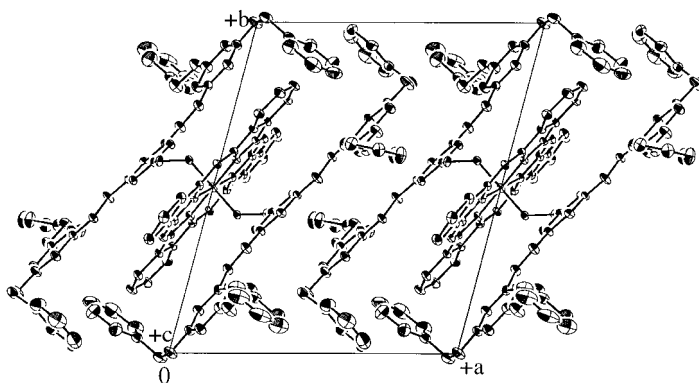


Abb. 2. Packung von **2** im Kristall bei Betrachtung längs der c-Achse. Der cofaciale Abstand zwischen den Pc-Kernen ist 14 Å.

Größe der Rotverschiebung ($\Delta\lambda_{\max}$) und der Halbwertsbreite (ΔW) der Q-Bande abgeschätzt werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte zeigen, daß die Rand-Rand-Wechselwirkungen für **2** und **3** klein sind und daß diese durch Sprühauftrag erhaltenen Filme festen Lösungen sehr ähnlich

Tabelle 1. Vergleich der UV/Vis-spektroskopischen Daten von **1–3**.

	1	2	3
$\lambda_{\max}^{[a]}$ [nm]	678	680	680
$\lambda_{\max}^{[b]}$ [nm]	704	692	688
$\Delta\lambda_{\max}^{[c]}$ [nm]	26	12	8
$\Delta W^{[d]}$ [nm]	18	5	2

[a] In Toluol. [b] Im durch Sprühauftrag erhaltenen Film. [c] $\lambda_{\max}(\text{Film}) - \lambda_{\max}(\text{Lösung})$. [d] Halbwertsbreite

sind. Untersuchungen mit optischer Polarisationsmikroskopie deuten an, daß die aus **2** und **3** erhaltenen Filme gleichförmig und isotrop (nicht doppelbrechend) sind, während der durch Sprühauftrag erhaltene Film von **1** eine mikrokristalline Struktur aufweist. Die einzelnen Pcs **1–3** zeigen beim Abkühlen der Schmelze einen diskreten Glasübergang ($T_g = 139$, 124 bzw. 110°C). Die Filme können daher auch einfach durch einen Schmelzprozeß hergestellt werden.

Insgesamt ergab unsere Untersuchung robuste nichtstreuende Gläser, die bezüglich einer Kristallisation offensichtlich unbegrenzt stabil sind. Diese problemlos herstellbaren festen Lösungen sind geeignete Materialien für optische Untersuchungen, die wir derzeit durchführen.

Experimentelles

Typische Synthese: **2**: Ein Gemisch aus Dichloro(phthalocyaninato)silicium (0.2 g, 0.33 mmol) und 3,5-Di(3',5'-di(benzyloxy)benzyloxy)benzylalkohol (1.15 g, 1.32 mmol) in wasserfreiem Toluol (2 mL) wurde mit Natriumhydrid (0.055 g, 2.3 mmol) versetzt und 96 h unter Stickstoff auf 80°C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, die wäßrige Schicht mit Toluol (3×50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4) und unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol) und Umkristallisieren (Toluol/Diethylether) lieferte **2** als grüne prismenförmige Kristalle (0.310 mg, 46%).

1: Ausbeute 14% ; Schmp. 253°C (THF); T_g : 139°C ; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{N}_6\text{Si}$: C 75.36 , H 4.61 , N 9.50 ; gef.: C 75.37 , H 4.44 , N 9.56 ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 60°C): $\delta = -0.69$ (s, 4H, $^a\text{CH}_2$), 3.58 (d, $^3J =$

1 Hz, 4H, ^bCH), 4.11 (s, 8H, ^dCH₂), 5.64 (t, ³J = 1 Hz, 2H, ^cCH), 7.05–7.30 (m, 20H, ^kC₆H₅), 8.20–8.31 (m, 8H, ^lCH), 9.52–9.62 (m, 8H, ^mCH); UV/Vis (Toluol): λ_{max}(ε) = 678 nm (250000); MS (FAB): m/z: 1178 [M⁺].

2: Ausbeute 46%; Schmp. 168 °C (Toluol/Diethylether); T_g: 124 °C; Elementaranalyse: ber. für C₁₃₀H₁₀₀O₁₄N₈Si: C 76.98, H 5.07, N 5.52; gef.: C 76.60, H 4.82, N 5.62; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 60 °C): δ = –0.69 (s, 4H, ^aCH₂), 3.54 (d, ³J = 1 Hz, 4H, ^bCH), 4.02 (s, 8H, ^dCH₂), 4.96 (s, 16H, ^eCH₂), 5.64 (t, ³J = 1 Hz, 2H, ^cCH), 6.32 (d, ³J = 1 Hz, 8H, ^cCH), 6.46 (t, ³J = 1 Hz, 4H, ^cCH), 7.20–7.32 (m, 40H, ^kC₆H₅), 8.12–8.14 (m, 8H, ^lCH), 9.49–9.52 (m, 8H, ^mCH); UV/Vis (Toluol): λ_{max}(ε) = 680 nm (250000); MS (FAB): m/z: 2028 [M⁺].

3: Ausbeute 54%; T_g: 110 °C; Elementaranalyse: ber. für C₂₄₂H₁₉₈O₃₀N₈Si: C 78.00, H 5.36, N 3.00; gef. C 78.06, H 5.55, N 2.93; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 60 °C): δ = –0.71 (s, 4H, ^aCH₂), 3.50 (d, ³J = 1 Hz, 4H, ^bCH), 3.97 (s, 8H, ^dCH₂), 4.87–5.00 (m, 48H, ^eCH₂, ⁱCH₂), 5.65 (t, ³J = 1 Hz, 2H, ^cCH), 6.30 (d, 8H, ^cCH), 6.44 (t, ³J = 1 Hz, 4H, ^cCH), 6.54 (t, ³J = 1 Hz, 8H, ⁱCH), 6.65 (d, ³J = 1 Hz, 16H, ^bCH), 7.24–7.38 (m, 80H, ^kC₆H₅), 8.12–8.14 (m, 8H, ^lCH), 9.49–9.52 (m, 8H, ^mCH); UV/Vis (Toluol): λ_{max}(ε) = 680 nm (250000); MS (FAB): m/z: 3726 [M⁺].

Kristallstrukturanalyse von **2** (C₁₃₀H₁₀₀N₈O₁₄Si): M_r = 2028.37, grüne Prismen (0.07 × 0.3 × 0.4 mm); triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2), a = 14.079(3), b = 16.291(5), c = 12.710(3) Å, α = 103.62(2), β = 109.30(2), γ = 71.83(2)°; V = 2585(1) Å³; Z = 1; ρ_{ber.} = 1.303 g cm^{–3}; μ = 0.9 cm^{–1}; Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, monochromatische MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å), 20 °C, ω – 2θ-Scanmodus; 2θ_{max} = 50.1°; 9709 gemessene Reflexe; 9175 unabhängig (R_{int} = 0.102); Verfeinerung mit 691 Parametern; 4023 Reflexe einbezogen; Lorentz-, Polarisations-, Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren = 0.9331–1.0000; μ = 0.9 cm^{–1}); empirische Korrektur auf der Basis von 4.5 % Intensitätsabnahme von drei Standardreflexen, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS86), Erweiterung durch Fouriertechniken (DIRDIF94); anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome, H-Atome auf idealisierten Lagen einbezogen, aber nicht verfeinert; Verfeinerung nach Vollmatrixverfahren der kleinsten Fehlerquadrate auf der Basis von 4023 beobachteten Reflexen (I > 2.50σ(I)) und 691 variablen Parametern; R = 0.067; R_w = 0.052; die Peakmaxima und -minima der endgültigen Fourierdarstellung entsprachen 0.29 bzw. –0.24 e Å^{–3}. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) werden in dieser Veröffentlichung beschrieben. Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100742“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 13. Oktober 1997 [Z11027]

Schlagwörter: Dendrimere • Phthalocyanine • Silicium • Sterische Hinderung

- [1] Neuere Übersichten: a) G. R. Newcombe, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; b) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710–1715; c) D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 529–539.
- [2] T. Nagasaki, O. Kimura, M. Ukon, I. Hamachi, S. Shinkai, S. Arimori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 75–81.
- [3] G. R. Newcome, X. F. Lin, C. D. Weis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 957–960.
- [4] K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mülhaupt, H. Fey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
- [5] a) C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, L. M. Goldenberg, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1189–1197; b) M. R. Bryce, W. Devonport, A. J. Moore, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1862–1864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1761–1763.
- [6] C.-F. Shu, H.-M. Shen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 47–52.
- [7] a) J. Essberger, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706–712; b) S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, I. R. Resino, G. Denti, A. Credi, V. Balzani, *J. Chem. Mater.* **1997**, *7*, 1227–1236, zit. Lit.

- [8] a) 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*, 9836–9837; b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 925–926; c) P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821–1823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1739–1741; d) P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *ibid.* **1995**, *107*, 2906–2909 bzw. **1995**, *34*, 2725–2728; e) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262; f) M. Kimura, K. Nakada, Y. Yamaguchi, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1997**, 1215–1216.
- [9] a) N. B. McKeown, J. Painter, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1153–1155; b) G. J. Clarkson, B. M. Hassan, D. R. Maloney, N. B. McKeown, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1854–1856; c) G. J. Clarkson, A. Cook, N. B. McKeown, K. E. Treacher, Z. Ali-Adib, *ibid.* **1996**, *29*, 913–917; d) K. E. Treacher, G. J. Clarkson, N. B. McKeown, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 887–889; e) K. E. Treacher, G. J. Clarkson, Z. Ali-Adib, N. B. McKeown, *Chem. Commun.* **1996**, 73–75.
- [10] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge, im Druck.
- [11] H. S. Nalwa, J. S. Shirk in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 4 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, New York, **1996**, S. 83–181, zit. Lit.
- [12] a) W. J. Schutte, M. Sluytersrehabach, J. H. Sluyters, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6069–6073; b) M. Fujiki, H. Tabei, T. Kurihara, *ibid.* **1988**, *92*, 1281–1285.
- [13] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1991**, *113*, 4252–4261.
- [14] R. D. George, A. W. Snow, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1587–1588.
- [15] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445–1470.
- [16] a) R. D. Joyner, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 236–238; b) *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3379–3381; c) M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 128–129; d) W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, L. A. Schechtman, J. R. Sounik, B. D. Rihter, M. E. Kenney, *ibid.* **1992**, *31*, 3371–3377.
- [17] S. Hayashida, N. Hayashi, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 92–95.

Eine enzymlabile Ankergruppe für organische Synthesen an polymeren Trägern**

Bernd Sauerbrei, Volker Jungmann und
Herbert Waldmann*

Die kombinatorische Chemie hat sich als neue, wertvolle Methode für die rasche Auffindung und Weiterentwicklung von Verbindungen mit einem vorgegebenen Eigenschaftsprofil besonders für die Wirkstoffforschung, aber auch für die asymmetrische Katalyse erwiesen.^[1] In der überwiegenden Zahl der Fälle werden kombinatorische Synthesen an polymeren Trägern durchgeführt. Nach erfolgreicher Herstellung der gewünschten Verbindungen müssen diese selektiv und

[*] Prof. Dr. H. Waldmann, Dr. B. Sauerbrei, Dr. V. Jungmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4825
E-mail: waldmann@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.