

nicht lokalisiert werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden als idealisierte Beiträge behandelt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118120“ 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 7. April,

veränderte Fassung am 25. August 1999 [Z13251]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3659–3661

Stichwörter: Magnetische Eigenschaften • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Niob

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**.
- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Oxford University Press, Großbritannien, **1992**.
- [3] a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2881; b) F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179.
- [4] a) S. Hao, P. Berno, R. K. Minhas, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37; b) P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417.
- [5] Siehe beispielsweise: a) M. B. Hall, *Polyhedron* **1987**, *6*, 679, zit. Lit.; b) J. H. Edema, S. Gambarotta, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *4*, 195, zit. Lit.
- [6] a) F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5506; b) F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3538; c) J. Kohler, A. Simon, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 996; d) F. A. Cotton, M. Shang, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 191.
- [7] a) M. Tayebani, A. Kasani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Chem. Commun.* **1997**, 2001; b) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, C. Bensimon, G. Yap, *Organometallics* **1997**, *16*, 5084; c) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 4282; d) M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 3639.
- [8] M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 3222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *110*, 3002.
- [9] F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7889.
- [10] a) J. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, F. van Bolhuis, A. Spek, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2147; b) L. A. Oro, M. A. Ciriano, B. E. Villaroya, A. Tiripicchio, J. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 521; c) S. M. Peng, Y. N. Lin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1725; d) F. A. Cotton, L. R. Falvello, W. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 77; e) S. M. Peng, C. H. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.* **1988**, *35*, 325; f) F. S. Kong, W. T. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1237; g) C. F. Lee, K. F. Chin, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 467; h) F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6047.

Ein Kupfer(I)-Bis(phenanthrolin)-Komplex, der in einer Fullerene-funktionalisierten dendritischen Hülle verborgen ist^{**}

Nicola Armaroli,* Corinne Boudon, Delphine Felder, Jean-Paul Gisselbrecht, Maurice Gross,* Giancarlo Marconi, Jean-François Nicoud, Jean-François Nierengarten* und Veronica Vicinelli

Professor Guy Solladié zum 60. Geburtstag gewidmet

Wegen ihrer faszinierenden Eigenschaften und Strukturen wurde Dendrimeren in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit zuteil.^[1] Was monodisperse Dendrimere betrifft,^[1, 2] so wird immer mehr Wert auf das Design und die Untersuchung funktionalisierter Dendrimere gelegt.^[3–5] Enthält die Dendrimeroberfläche zum Beispiel einen bestimmten Chromophor mehrfach, so kann sie als lichtsammelnde Antenne genutzt werden.^[4] Eine große Zahl peripherer Chromophore könnte die direkte Photoanregung des zentralen Kerns verhindern. Es wurden Dendrimere mit verschiedenen elektro- und photoaktiven Gruppen synthetisiert, um den Einfluß der Mikroumgebung innerhalb des Makromoleküls auf den funktionellen Kern zu untersuchen.^[5] In dieser Arbeit geht es jedoch darum, ob große dendritische Zweige den zentralen funktionellen Kern isolieren und so jeden Kontakt mit der Außenwelt verhindern können.

Wir berichten hier über das elektrochemische und photophysikalische Verhalten von Dendrimeren mit einem $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -Kern (phen = 1,10-Phenanthrolin) und peripheren Fullerene- π -Chromophoren^[6] und zeigen, wie die Fullerene-funktionalisierten dendritischen Zweige der Umgebung den zentralen Cu^I-Komplex isolieren können. Die Dendrimere und die Stammverbindungen sind in Abbildung 1 gezeigt.

Die elektrochemischen Untersuchungen an **GnCO₂tBu** und **CuGn** wurden mit stationärer Voltammetrie (SSV) mit einer rotierenden Scheibenelektrode und mit Cyclovoltammetrie (CV) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ mit einer Glaskohlenstoffelektrode^[7a] ausgeführt. Sowohl SSV wie auch CV ergaben identische Redoxpotentiale (Tabelle 1). **G1CO₂tBu** zeigte das

[*] Dr. N. Armaroli, Dr. G. Marconi, Dr. V. Vicinelli
Istituto di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia del CNR
via Gobetti 101, I-40129 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 051-6399844
E-mail: armaroli@frae.bo.cnr.it

Prof. M. Gross, Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Université Louis Pasteur, CNRS
UMR no. 7512, 4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33)3-8861-1553
E-mail: gross@chimie.u-strasbg.fr

Dr. J.-F. Nierengarten, D. Felder, Prof. J.-F. Nicoud
Groupe des Matériaux Organiques
Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg
Université Louis Pasteur, CNRS
23, rue du Loess, F-67037 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8810-7246
E-mail: niereng@michelangelo.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS und vom CNR unterstützt. Wir danken Dr. Francesco Barigelli und Dr. Lucia Flamigni für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge sowie M. Minghetti für technische Unterstützung.

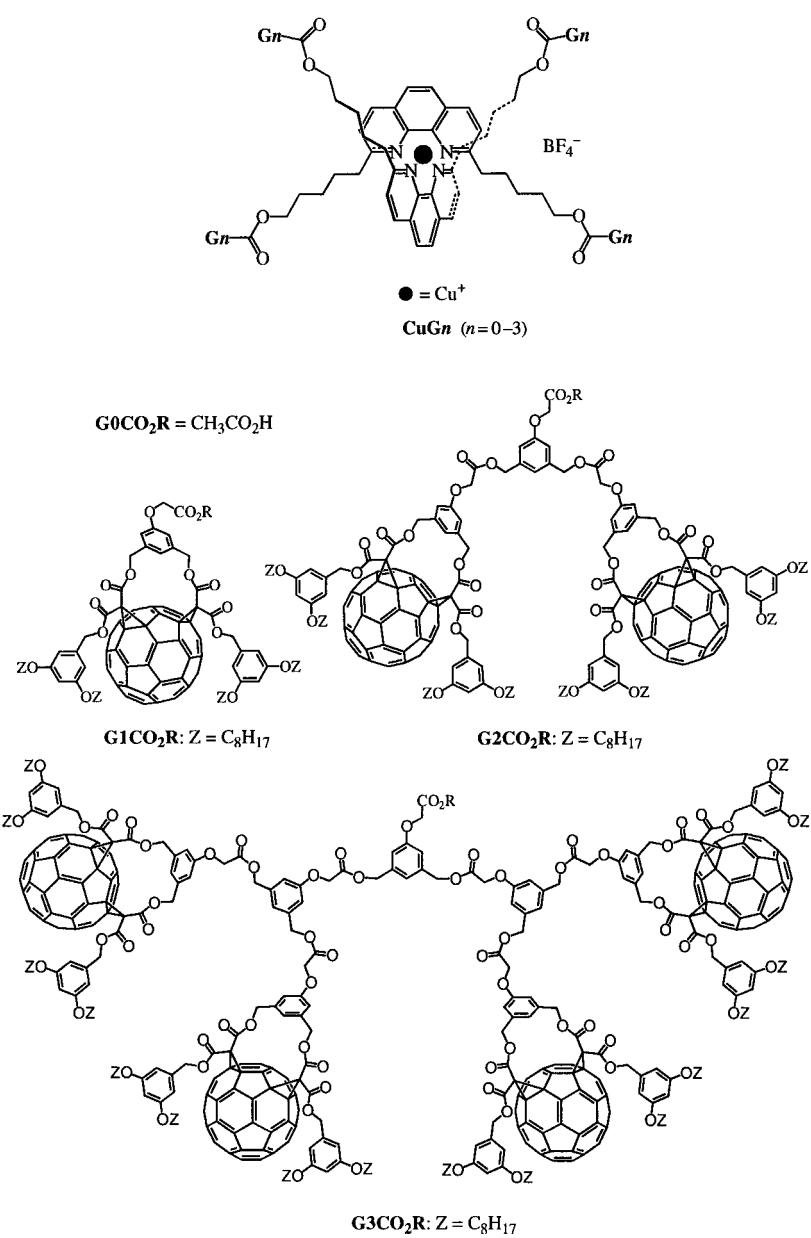


Abbildung 1. Die untersuchten Dendrimere.

Tabelle 1. Daten zur Reduktion und Oxidation von **G1CO₂tBu**–**G3CO₂tBu** und **CuG0**–**CuG3**, bestimmt durch CV an einer Glaskohlenstoffelektrode in CH₂Cl₂/0.1M Bu₄NPF₆.^[a]

Verbindung	Reduktion		Oxidation
	E ₁	E ₂	E ₁
G1CO₂tBu	–1.07 (75)	–1.45 ^[b]	+1.2 ^[b]
G2CO₂tBu	–1.07 (75)	–1.45 ^[b]	+1.1 ^[b]
G3CO₂tBu	–1.08 (80)	–1.45 ^[b]	+1.1 ^[b]
CuG0	–2.20 ^[b, c]	–	+0.60 (70)
CuG1	–1.08 (80)	–1.39 ^[b]	+0.60 ^[d, e]
CuG2	–1.08 (80)	–1.43 ^[b]	n.b. ^[f]
CuG3	–1.07 (70)	–1.40 ^[b]	n.b. ^[f]

[a] Werte für $(E_{pa} + E_{pc})/2$ [V] gegen Fc/Fc⁺ und ΔE_{pc} [mV] (in Klammern) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 Vs⁻¹. [b] Potentialpeakwerte bei einer Vorschubgeschwindigkeit *v* von 0.1 Vs⁻¹; irreversibler Prozeß. [c] Reversibler Prozeß für *v* > 0.5 Vs⁻¹. [d] Schwach aufgelöstes Signal kleiner Amplitude, irreversibler Prozeß. [e] Die bei SSV für diese Oxidation beobachtete Steigung ist ca. 200 mV pro logarithmische Einheit, was ebenfalls einen irreversiblen Oxidationsprozeß anzeigen. [f] n.b. = nicht beobachtet.

charakteristische Verhalten, wie es bereits für Fullerene-*cis*-2-Bisaddukte beschrieben wurde.^[7] Während die erste Reduktion bei –1.07 V gegenüber Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) reversibel ist, ist die zweite Reduktion bei –1.4 V irreversibel. Es wurde gezeigt, daß auf den zweiten Elektronentransfer in *cis*-2-Derivaten eine chemische Reaktion folgt.^[7] Da man ähnliche Resultate für die Reduktion von Dendrimeren höherer Generationen (**G2CO₂tBu**, **G3CO₂tBu** und **CuG1**–**CuG3**) erhielt, läßt sich schließen, daß die peripheren Fullereneinheiten sich in allen Verbindungen als unabhängige Redoxzentren verhalten. Das Cu^I/Cu^{II}-Oxidationspotential von **CuG1** bleibt gegenüber der Ausgangsverbindung **CuG0** unverändert, was darauf hinweist, daß es in **CuG1** keine intramolekulare elektronische Verbindung zwischen dem zentralen Kupfer(I)-Komplex und den vier Fullereneinheiten der Umgebung gibt. Es ist zu erwarten, daß die Amplitude der Welle für die Reduktion am Fullerener viermal größer ist als die der Welle für die Oxidation am Kupferzentrum. Überraschenderweise ist jedoch die Amplitude des Oxidationspeaks von **CuG1** kleiner als erwartet.^[8] Ferner wurde die Oxidation am Metall irreversibel, was auf eine Abnahme der Elektronentransfersgeschwindigkeit hinweist; dies wurde früher auch schon bei anderen elektroaktiven Dendrimerkernen beobachtet.^[3] Daraus kann man schließen, daß die voluminösen Fullereneinheiten die Annäherung des Kupferkerns an die Elektrode teilweise verhindern und daher die Oxidation auf der Zeitskala der CV-Messung nicht vollendet werden konnte. Damit stimmt die Beobachtung überein, daß die elektrochemische Oxidation des Kupferzentrums im Innern der Dendrime der höchsten Generationen, **CuG2** und **CuG3**, gar nicht stattfand.

Die zentrale elektroaktive Stelle im Molekül scheint dank der Abschirmung durch die sie umgebenden voluminösen Dendrimerstrukturen völlig unzugänglich zu sein. Dies ist im Einklang mit Molecular-Modeling-Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß das Innere der Dendrime **CuG2** und **CuG3** von außen tatsächlich unzugänglich ist.^[9]

Die Absorptions- und Lumineszenzspektren von **CuG0**, **G1CO₂tBu** und **CuG1** in CH₂Cl₂ sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Absorptionsspektrum von **CuG0** in CH₂Cl₂ zeigt die typischen intensiven π – π^* -Banden für Übergänge in den Liganden im UV-Bereich und die viel schwächeren Metall→Ligand-Charge-Transfer-Banden (MLCT-Banden) im sichtbaren Bereich, typisch für Chromophore vom [Cu(phen)]⁺-Typ.^[11] In CH₂Cl₂ zeigt **CuG0** Lumineszenz vom tiefsten MLCT-angeregten Zustand,^[12] sowohl bei Raumtemperatur (λ_{max} = 718 nm, Φ = 0.0011, τ = 163 ns, entgaste Lösung) als auch bei 77 K (λ_{max} = 670 nm, τ = 3.2 μ s). Das Absorptionsspektrum des Dimethanofullerenes **G1CO₂tBu** ist

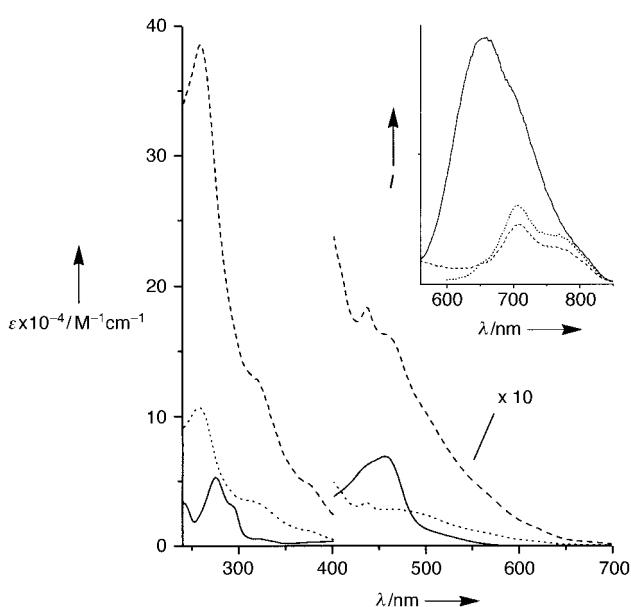


Abbildung 2. Absorptionsspektren von **CuG0** (durchgezogene Linie), **G1CO₂tBu** (punktierter Linie) und **CuG1** (gestrichelte Linie). Einschub: Emissionsspektren derselben Verbindungen bei $\lambda_{\text{exc}} = 456 \text{ nm}$, $A = 0.150$ (CH_2Cl_2 , 298 K).

weniger gut aufgelöst als die Spektren von Methanofullerenen und unsubstituiertem C_{60} .^[13] Im UV-Bereich gibt es nur eine deutliche Bande ($\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$, $\epsilon = 107000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit zwei Schultern oberhalb von 300 nm, im Unterschied zu den zwei Banden, die man für die Stammverbindung im selben Spektralbereich beobachtet.^[13] Im sichtbaren Bereich ist das Spektrum sehr breit, und man kann die Bande, die dem tiefsten erlaubten Singulettübergang entspricht und die für C_{60} -Derivate üblicherweise sehr scharf und charakteristisch ist,^[13] kaum detektieren ($\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$, $\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Die Verbindung **G1CO₂tBu** zeigt Fluoreszenz bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{max}} = 706 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{em}} = 0.0003$, $\tau = 1.5 \text{ ns}$, CH_2Cl_2) und bei 77 K ($\lambda_{\text{max}} = 704 \text{ nm}$, $\tau = 2.0 \text{ ns}$, Methylcyclohexan-glas). Das zeitaufgelöste Picosekunden-Absorptionsspektrum von **G1CO₂tBu** (Abbildung 3) zeigt Singulett-Singulett- ($\lambda_{\text{max}} = 560$ und 900 nm) und Triplet-Triplet-Absorptions-

charakteristika ($\lambda_{\text{max}} = 705 \text{ nm}$). Auf einer größeren Zeitskala kann das Abklingen des Triplettzustandes bestimmt werden ($18 \mu\text{s}$, entgaste Lösung); die Abklingzeit ist kürzer als die von C_{60} ($60 \mu\text{s}$),^[13] was typisch für substituierte Fullerene ist.^[14] Die Absorptionsspektren von **G2CO₂tBu** und **G3CO₂tBu** haben dieselbe Form wie das von **G1CO₂tBu**, jedoch sind die molaren Extinktionskoeffizienten zwei- bzw. viermal so hoch wie bei **G1CO₂tBu**. Auch die Lumineszenzeigenschaften sind dieselben.

Zur Klärung der spektroskopischen Eigenschaften der Fullerene-Dendrone wurden an **G1CO₂tBu** quantenmechanische Rechnungen mit dem ZINDO/S-Programm^[15] durchgeführt; nach Geometrieoptimierung (MM+Kraftfeld) wurden dabei in der Konfigurationswechselwirkung (CI) 196 einfach angeregte Konfigurationen berücksichtigt. Die Ergebnisse der Rechnung zeigen gute Übereinstimmung mit den Hauptpeaks im Absorptionsspektrum. Insbesondere liegt der niedrigste Singulettübergang bei 647 nm, mit einer kleinen Oszillatiorstärke ($f = 0.004$) infolge der durch die Substitution bedingten Erniedrigung der Symmetrie (C_s statt I_h für C_{60}). Der niedrigste Triplettübergang liegt bei 882 nm, was einer großen Rotverschiebung gegenüber der unsubstituierten Verbindung ($\lambda(T_1) = 758 \text{ nm}$ für C_{60}) entspricht. Der erste erlaubte Singulettübergang (T_{1u}) spaltet sich auf in drei Komponenten bei 453, 449 und 445 nm, mit einer Oszillatiorstärke f von insgesamt 0.024, während man bei höheren Energien die relevanten Banden bei 390 ($f = 0.113$), 308 ($f = 0.083$) und 252 nm ($f = 0.229$) findet, in guter Übereinstimmung mit den Peaks bei 372, 312 und 259 nm. Gemäß der Rechnung liegen die wichtigsten Peaks des Transientenspektrums (Abbildung 3) bei 1083, 994, 920, 580 und 526 nm für die Singulettübergänge ($S_1 \rightarrow S_n$) und bei 1263 und 658 nm für den Triplettübergang.

Die Absorptionsspektren der Dendrimere **CuG1–CuG3** ergeben sich aus der Summe der entsprechenden Bestandteile, ohne spürbare Wechselwirkungen der elektronischen Grundzustände. Die zunehmende Zahl an Fullereneinheiten um den Cu^{1+} -Komplexkern führt besonders im UV-Bereich zu verstärkter Abschirmung des Kerns vor einfallendem Licht. Erwähnenswert ist dabei, daß der molare Extinktionskoeffizient von **CuG3** bei 258 nm $1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht, wahrscheinlich einer der höchsten Werte, der je für ein lösliches Supermolekül gefunden wurde, daher liegt die Detektionsgrenze in CH_2Cl_2 auch bei unter 1 ppm.

Bei selektiver Anregung der peripheren Einheiten bei 600 nm beobachtet man für alle Dendrimere **CuGn** Fullerenefluoreszenz. Die entsprechende Emissionsquantenausbeute und die Lebensdauern der angeregten Zustände sind in den experimentellen Fehlergrenzen identisch mit denen der entsprechenden Dendron-Untereinheiten **Gn**. Obwohl eine selektive Anregung des $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{+}$ -Kerns nicht möglich ist, gibt es klare Hinweise auf Lumineszenzauslöschung dieser Komponente. So kann man **CuG1** bei 456 nm anregen, und obwohl sich das Licht zu 40% auf den Kern und zu 60% auf die Fullerene aufteilt, wird in einem stationären Experiment die MLCT-Emission des Kerns deutlich ausgelöscht (Abbildung 2). Ähnliches beobachtet man bei **CuG2** und **CuG3**, obwohl die Lichtverteilung für den Kern wegen des oben erwähnten Abschirmeffektes weniger günstig ist. In einem

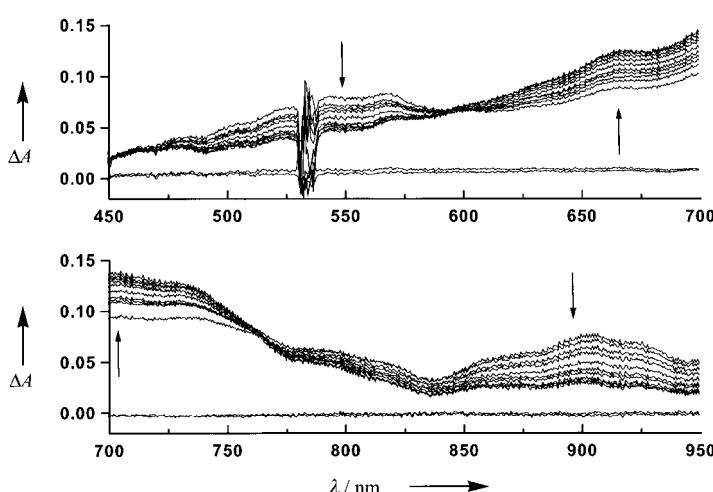


Abbildung 3. Transienten-Absorptionsspektrum von **G1CO₂tBu** (CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$; Energie: 5 mJ pro Puls; $A = 0.220$; Zeitintervalle 330 ps).

zeitaufgelösten Experiment konnten wir innerhalb der Zeitauflösung (20 ns) kein Abklingen der Restlumineszenz für **CuG1** beobachten; daher kann man für die Lumineszenzauslösung des Kerns durch die peripheren Einheiten eine Geschwindigkeitskonstante $k_q > 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ abschätzen.

Die Photophysik der Dendrimere kann man anhand eines Energieniveauschemas erklären, das alle niedrigen elektronischen Niveaus enthält (Abbildung 4), also die tiefsten Singulett- (${}^1\text{Gn}$) und Triplett- (${}^3\text{Gn}$)-Zustände in den peripheren Fullereneinheiten und den tiefsten MLCT-angeregten

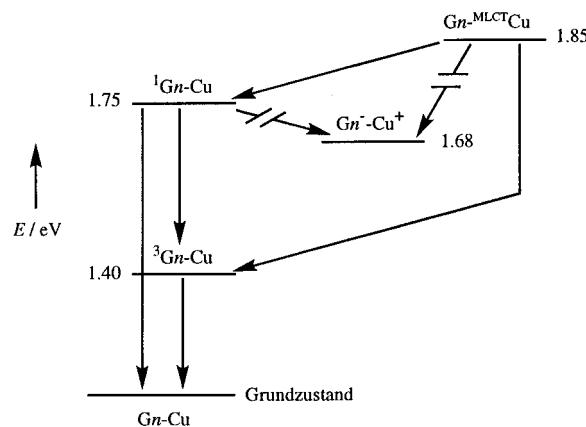


Abbildung 4. Energieniveauschema für die Desaktivierungswege der angeregten Zustände und die Energietransferprozesse zwischen den Komponenten des Dendrimers in CH_2Cl_2 . Links: die niedrigsten elektronischen Niveaus für die Fullereneinheiten; rechts: das niedrigste MLCT-Niveau für den $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -Kern. Gn^- -Cu $^+$ steht für den Zustand mit Ladungstrennung, der sich nach Elektronentransfer von dem als Donor fungierenden Kern zu einer peripheren Fullereneinheit, dem Acceptor, bildet.

Zustand (${}^{\text{MLCT}}\text{Cu}$) des Cu^{l} -Komplexkerns. Die Energiewerte stammen von den korrigierten Lumineszenzbandenmaxima bei 77 K, oder, sofern sie wie im Fall von ${}^3\text{Gn}$ nicht zugänglich waren,^[16] aus theoretischen Rechnungen. Bemerkenswert ist, daß in der supramolekularen Anordnung ein neues elektronisches Niveau niedriger Energie auftaucht, nämlich der Zustand mit Ladungstrennung $\text{Cu}^+ \text{- } \text{Gn}^-$ bei 1.68 eV, wie sich aus elektrochemischen Daten herleiten läßt. Im Prinzip kann die Auslösung des MLCT-angeregten Zustandes (bei 1.85 eV) auf drei Wegen erfolgen:^[17]

- 1) Energietransfer zum Fullerene-Singulettzustand ${}^1\text{Gn}$ ($\Delta G = -0.10 \text{ eV}$)
- 2) Energietransfer zum Fullerene-Triplettzustand ${}^3\text{Gn}$ ($\Delta G = -0.45 \text{ eV}$)
- 3) Elektronentransfer zum Zustand mit Ladungstrennung ($\Delta G = -0.17 \text{ eV}$)

Nach unserer Meinung gibt es mindestens zwei Gründe, warum der Elektronentransferprozeß (Prozeß 3) nicht das Geschehen bestimmt: 1) Der Prozeß geht nicht von ${}^1\text{Gn}$ aus (man beobachtet keine Fluoreszenzauslösung für die Fullereneinheiten), obwohl die thermodynamische Triebkraft ähnlich wäre ($\Delta G = -0.07 \text{ eV}$). 2) Die Fluoreszenzauslösung am Kern wird auch bei 77 K beobachtet, jedoch ist der Elektronentransfer in einer starren Matrix üblicherweise gehemmt, sofern er nicht mit mindestens 0.6–0.7 eV exotherm verläuft^[18] (in unserem Fall ist $\Delta G = -0.17 \text{ eV}$; Abbil-

dung 4). Es ist auch schwierig, den Energietransfer mit dem Dipol-Dipol-Mechanismus (nach Förster) oder dem Austauschmechanismus (nach Dexter) zu diskutieren, denn die beiden Partner sind flexibel miteinander verbunden. Wir berechneten die Energietransfersgeschwindigkeit nach dem Förstermechanismus unter Verwendung spektroskopischer Daten^[13] in der Größenordnung $7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ für Komponenten, die voneinander nur 5 Å entfernt sind, bei einem Abstand also, bei dem auch der Austauschmechanismus eine Rolle spielen kann. Gelingt es, die Geschwindigkeitskonstanten mit ultraschneller Lumineszenzspektroskopie experimentell zu bestimmen, so wird man diesen Sachverhalt besser verstehen.

Experimentelles

Alle photophysikalischen Untersuchungen wurden in CH_2Cl_2 (Carlo Erba, spektrofluorometrischer Reinheitsgrad) durchgeführt. Die Absorptionspektren wurden mit einem Perkin-Elmer λ5-Spektrophotometer aufgenommen, die Emissionsspektren mit einem Spex-Fluorolog-II-Spektrofluorometer. Die Korrektur der Emissionsspektren und die Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeuten wurden wie bereits beschrieben^[14] durchgeführt. Die Lumineszenzlebensdauern auf der Nanosekunden-Zeitskala wurden mit einem IBH-Einzelphotonenzähler ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$) oder einem Einzelpuls-Nd:YAG-Laser ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) bestimmt. Die Transienten-Absorptionsspektren mit Picosekunden- und Nanosekunden-Auflösung wurden mit zwei „Pump-and-probe“-Systemen auf der Basis von Nd:YAG-Lasern erhalten; die Anregung erfolgte mit der zweiten (532 nm) oder dritten Harmonischen (355 nm). Apparative Einzelheiten des Geräts für die zeitaufgelöste Spektroskopie wurden bereits beschrieben.^[14] Geschätzte experimentelle Unsicherheiten betragen $\pm 8\%$ für die Lebensdauern, $\pm 20\%$ für die Quantenausbeuten und $\pm 3 \text{ nm}$ für die Emissions- und Absorptionspeaks.

Eingegangen am 31. Mai,
veränderte Fassung am 23. Juli 1999 [Z 13491]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3730–3733

Stichwörter: Dendrimere • Elektrochemie • Fullerene • Kupfer • UV/Vis-Spektroskopie

- [1] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571; J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413.
- [3] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681; D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1353; A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 233; H. Frey, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2193; M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884; M. A. Hearshaw, J. R. Moss, *Chem. Commun.* **1999**, 1.
- [4] S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 211; A. Bar-Haim, J. Klafter, R. Kopelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6197; S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, I. Resino Resino, G. Denti, A. Credi, V. Balzani, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1227; D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454; R. Kopelman, M. Shortreed, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim, J. Klafter, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6318; V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- [5] Neuere Beispiele: C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7638; P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1739; P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725; H.-F.

- Chow, I. Y.-K., Chan, D. T. W., Chan, R. W. M., Kwok, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1085; E. C. Constable, P. Haverson, M. Oberholzer, *Chem. Commun.* **1996**, 1821; J. P. Collman, L. Fu, A. Zingg, F. Diederich, *Chem. Commun.* **1997**, 193; J. Issberg, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 706; G. R. Newkome, E. He, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1237; X. Camps, H. Schönberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 561; I. Jestin, E. Levillain, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1998**, 2655; A. P. H. J. Schenning, R. E. Martin, M. Ito, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Chem. Commun.* **1998**, 1013; P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10990; F. Cardullo, F. Diederich, E. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. Wang, *Langmuir* **1998**, 14, 1955; P. Bhyrappa, G. Vaijayanthimala, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 262; M. Plevoets, F. Vöggle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.* **1999**, 63; M. Enomoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 874.
- [6] J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 273.
- [7] a) J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2238; b) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1934; c) R. Kessinger, M. Gomez-Lopez, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8545.
- [8] Die Amplitudenabnahme von Redoxprozessen in voluminösen Systemen ist ein komplexer Prozeß, der nur schwer zu erfassen ist; für eine Diskussion siehe: F. A. Armstrong, H. A. O. Hill, N. J. Walton, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 407.
- [9] Die für Lösungsmittelmoleküle zugängliche Oberfläche des Kerns im **CuG2**-Dendrimer wurde mit dem MSEED-Programm^[10] berechnet. Zuerst berechneten wir die lösungsmittelexponierten Flächen für **CuG0** und **G1CO₂Bu**, deren Größen 620 Å² bzw. 840 Å² betragen. Da für **CuG2** die für das Lösungsmittel zugängliche Fläche 6710 Å² beträgt, wird der Kern höchstens zu etwa 10% dem Lösungsmittel ausgesetzt. Für **CuG3** ist anzunehmen, daß diese Fläche weniger als 5% beträgt. Bedenkt man, daß im apolaren CH₂Cl₂ das Gegenion sich wahrscheinlich in enger Nachbarschaft zum [Cu(phen)₂]⁺-Kern befindet, so können wir schließen, daß das Innere des Dendrimers tatsächlich von jedem Außenkontakt abgeschirmt ist.
- [10] G. Perrot, B. Cheng, K. D. Gibson, J. Vila, K. A. Palmer, A. Nayeem, B. Maigret, H. A. Sheraga, *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 1.
- [11] C. C. Phifer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1329.
- [12] F. Vöggle, I. Lüer, V. Balzani, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1333.
- [13] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 406.
- [14] N. Armaroli, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* **1999**, 77.
- [15] A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1979**, 53, 21.
- [16] Über die Phosphoreszenz von C₆₀ und seinen Derivaten wurde bisher selten berichtet, und wenn, dann nur in Matrices unter 5 K oder bei 77 K in Gegenwart von Lösungsmitteln, die schwere Atome enthalten.
- [17] Zur Berechnung der thermodynamischen Triebkraft für elektronisch angeregte Zustände aus spektroskopischen und/oder elektrochemischen Parametern siehe: V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**, S. 44.
- [18] Siehe z.B.: a) G. L. Gaines III, M. P. O'Neil, W. A. Svec, M. P. Niemecky, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 719; b) F. Scandola, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, M. T. Indelli, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 82, 191.

Selbstorganisation und gesteuerte Organisation von Hexaruthenium-Makrocyclen**

George R. Newkome,* Tae Joon Cho, Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker, Randy Cush und Paul S. Russo

Die erstklassigen Arbeiten auf dem Gebiet der Selbstorganisation von Stang,^[1] Lehn et al.^[2] sowie vielen anderen^[3–7] haben uns zu Untersuchungen über die spontane Bildung von (Makro-) Molekülen auf Ru-Basis angeregt. Unser Ziel bestand im Design und in der Herstellung von Polyterpyridylliganden als Grundlage für einen „Modulbaukasten“^[8] der als Zugang zu Architekturen „höherer Ordnung“ (fraktalen Architekturen) geeignet ist. Im folgenden berichten wir über die Konstruktion eines Bis(terpyridyl)-Monomers zur Herstellung von Hexaruthenium-Makrocyclen.

Lineare Bis(terpyridyl)-Monomere sind unter anderem zur Herstellung von Multischicht-Polyelektrolytfilmen,^[9] Dendrimeren auf Ru^{II}-Basis,^[10] Helix-bildenden Liganden,^[11] Gittern,^[12] Rahmen (racks)^[13] und photoaktiven molekularen Drähten^[14] angewendet worden. Beispiele für Fortschritte auf dem Gebiet der gesteuerten Synthese von cyclischen starren Strukturen^[15] sind die Herstellung von „formbeständigen“ Phenylacetylenen,^[16–18] Diethinylbenzol-Makrocyclen^[19] und einem 24 Phenyleneinheiten enthaltenden Hexagon.^[20] Fortschritte im Bereich der Selbstorganisation beinhalten z.B. die Synthese von chiralen^[21] und achiralen circularen Helices,^[22] von zylindrischen Käfigstrukturen,^[23] von Pt-koordinierten Bipyridyl-Quadranten,^[24] von [2]Catenanen mit als Templat fungierenden Metallzentren^[25, 26] und von cyclischen Porphytrintrimeren.^[27]

Unsere Strategie erforderte die Synthese eines Bis(terpyridyl)-Monomers mit einem 60°-Winkel bezüglich der beiden koordinierenden Einheiten. Dies würde die Anordnung von sechs Bausteinen mit sechs verbindenden Metallatomen in der weit verbreiteten Benzol-Architektur erleichtern. Die Hoffnung, solche Anordnungen, ohne daß sie nur im Gleichgewicht (Metall-Ligand-Austausch) vorliegen, unter milden physikochemischen Bedingungen zu synthetisieren, beruhte auf der außergewöhnlichen Stärke der Terpyridin-Ru-Koordination.^[28]

[*] Prof. Dr. G. R. Newkome, Dr. T. J. Cho, Prof. Dr. C. N. Moorefield, Prof. Dr. G. R. Baker
Center for Molecular Design and Recognition
University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)
Fax: (+1) 813-974-6564
E-mail: gnewkome@research.usf.edu

R. Cush, Prof. Dr. P. S. Russo
Department of Chemistry, Louisiana State University
Baton Rouge, LA 70803 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9901393 an G.R.N und BIR-9420253 an P.S.R), vom Office of Naval Research (N00014-99-1-0082 an G.R.N), vom Louisiana Board of Regents (Stipendium an R.C.) und von der Korea Research Foundation (Postdoc-Stipendium an T.J.C.) gefördert. Wir danken Prof. Goeffrey A. Ozin und Dr. Srebri Petrov, University of Toronto, für hilfreiche Anmerkungen.