

- 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<sup>[10]</sup> berechnet. Zuerst berechneten wir die lösungsmittelexponierten Flächen für **CuG0** und **G1CO<sub>2</sub>Bu**, deren Größen 620 Å<sup>2</sup> bzw. 840 Å<sup>2</sup> betragen. Da für **CuG2** die für das Lösungsmittel zugängliche Fläche 6710 Å<sup>2</sup> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das Gegenion sich wahrscheinlich in enger Nachbarschaft zum [Cu(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-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 C<sub>60</sub> 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,<sup>[1]</sup> Lehn et al.<sup>[2]</sup> sowie vielen anderen<sup>[3–7]</sup> 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“<sup>[8]</sup> 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,<sup>[9]</sup> Dendrimeren auf Ru<sup>II</sup>-Basis,<sup>[10]</sup> Helix-bildenden Liganden,<sup>[11]</sup> Gittern,<sup>[12]</sup> Rahmen (racks)<sup>[13]</sup> und photoaktiven molekularen Drähten<sup>[14]</sup> angewendet worden. Beispiele für Fortschritte auf dem Gebiet der gesteuerten Synthese von cyclischen starren Strukturen<sup>[15]</sup> sind die Herstellung von „formbeständigen“ Phenylacetylenen,<sup>[16–18]</sup> Diethinylbenzol-Makrocyclen<sup>[19]</sup> und einem 24 Phenyleneinheiten enthaltenden Hexagon.<sup>[20]</sup> Fortschritte im Bereich der Selbstorganisation beinhalten z.B. die Synthese von chiralen<sup>[21]</sup> und achiralen circularen Helices,<sup>[22]</sup> von zylindrischen Käfigstrukturen,<sup>[23]</sup> von Pt-koordinierten Bipyridyl-Quadranten,<sup>[24]</sup> von [2]Catenanen mit als Templat fungierenden Metallzentren<sup>[25, 26]</sup> und von cyclischen Porphyrintrimeren.<sup>[27]</sup>

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.<sup>[28]</sup>

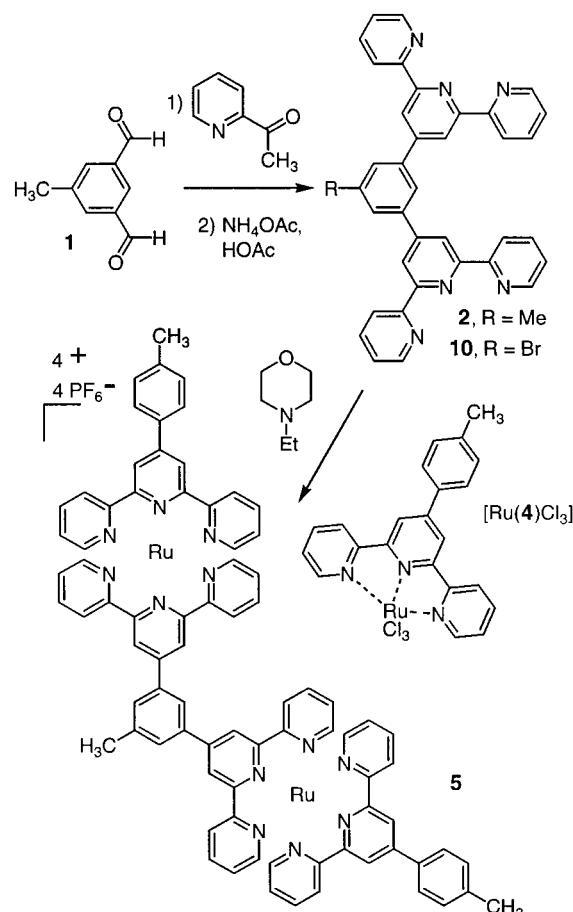
[\*] Prof. Dr. G. R. Newkome, Dr. T. J. Cho, Prof. Dr. C. N. Moorefield, Prof. Dr. G. R. Baker  
Center for Molecular Design and Recognition  
University of South Florida  
Tampa, FL 33620 (USA)  
Fax: (+1) 813-974-6564  
E-mail: gnewkome@research.usf.edu

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

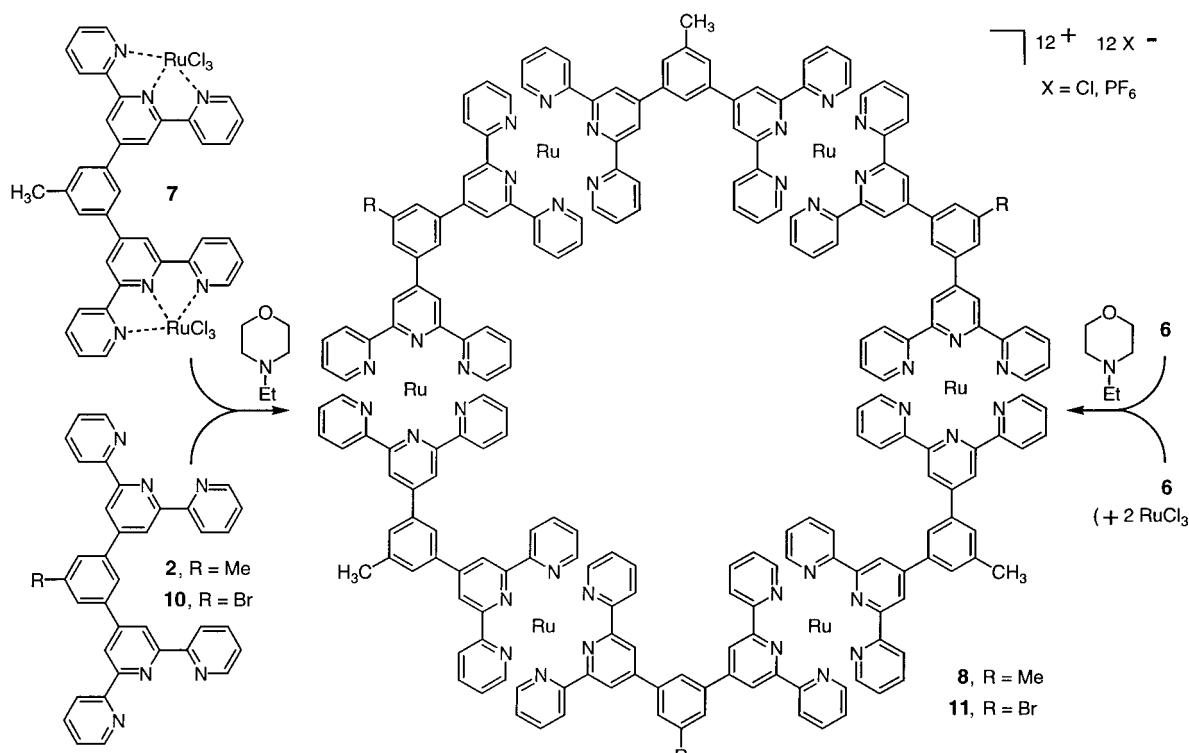
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9901393 an G.R.N und BIR-9420253 an P.S.R), vom Office of Naval Research (N00014-99-1-0082 an G.R.N), vom Louisiana Board of Regents (Stipendium an R.C.) und von der Korea Research Foundation (Postdoc-Stipendium an T.J.C.) gefördert.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

Zur Synthese des erforderlichen Bausteines wurde der bekannte Dialdehyd **1**<sup>[29]</sup> mit 2-Acetylpyridin<sup>[30]</sup> im Überschuss und einer Base (1 N NaOH) sowie anschließend mit NH<sub>4</sub>OAc und Essigsäure umgesetzt. Man erhielt den gewünschten gewinkelten Bis(terpyridyl)-Liganden **2** (66 % Ausbeute; Schema 1), wie die <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta = 7.38$  (dd; 5,5'-H), 7.82 (s; 4,6-Ar) und 8.83 (s; 3',5'-H) bestätigten. Die Reaktion der Hexagon-Vorstufe **2** mit zwei Äquivalenten RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O lieferte das kaum lösliche, paramagnetische Bis-Ru<sup>III</sup>-Addukt **7** (Schema 2), welches ohne weitere Reinigung mit einem Äquivalent **2** unter reduzierenden Bedingungen (*N*-Ethylmorpholin) zum selbstorganisierten, diamagnetischen, hexameren Ru<sup>II</sup>-Komplex **8** umgesetzt wurde (40 % Ausbeute; Tabelle 1). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der gereinigten Verbindung zeigte nur ein aliphatisches Signal bei  $\delta = 2.93$  (CH<sub>3</sub>), was auf nur einen Typ von monomerer Einheit hindeutet; für ein lineares Oligomer würde man mehrere Signale erwarten. Andere aussagekräftige spektroskopische Eigenschaften (<sup>1</sup>H-NMR) sind die Hoch- und Tieffeldverschiebungen der 6,6''-H ( $\delta = 7.62$ ;  $\Delta\delta = -1.15$ ) bzw. der 3',5'-H-Signale ( $\delta = 9.37$ ;  $\Delta\delta = +0.54$ ; Abbildung 1 b) bezüglich der entsprechenden Signale des nichtkomplexierten Liganden (Abbildung 1 a). COSY- und HETCOR-NMR-Spektren des zweifach koordinierenden Liganden **2** und des selbstorganisierten Makrocyclus **8** belegten die Peakzuordnungen und die Kopplungsmuster. Das 12 Cl<sup>-</sup>-Salz von **8** ist in MeOH und heißem H<sub>2</sub>O löslich, das 12 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz in MeCN, Aceton und DMSO.

Zunächst wurden sowohl das Schlüsselmonomer **2** als auch die Ru<sup>II</sup>-verbindenden Bis(terpyridyl)-Einheiten durch Umsetzung zu den Mono- und Di-Ru<sup>II</sup>-Komplexen **3** und **5** weiter charakterisiert (Schema 1). Die Reaktion von 4'-(4-Me-



Schema 1. Synthese des Schlüsselmonomers **2** und des Ru<sup>II</sup>-Komplexes **5**, deren Charakterisierung zur Strukturaufklärung der Metallomakrocyclen beitrug.



Schema 2. Selbstorganisation und gesteuerte Organisation der Makrocyclen **8** und **11**.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2**, **3**, **5**, **6**, **8**, **10** und **11**.

**2:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.59$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.38 (dd,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{5,5''}$ ), 7.82 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{4,6}$ ), 7.91 (dd,  $J = 8$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{4,4''}$ ), 8.22 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^2$ ), 8.71 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{3,3''}$ ), 8.77 (d,  $J = 4$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{6,6''}$ ), 8.83 (s, 4 H,  $\text{H}^{3,5''}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.60$  ( $\text{CH}_3$ ), 119.24 ( $\text{C}^3$ ), 121.50 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^5$ ), 121.71 ( $\text{C}^3$ ), 123.53 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$ ), 123.94 ( $\text{C}^5$ ), 128.94 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^6$ ), 136.97 ( $\text{C}^4$ ), 139.48 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$ ), 149.20 ( $\text{C}^6$ ), 150.31 ( $\text{C}^4$ ), 155.97 ( $\text{C}^2$ ), 156.20 ( $\text{C}^2$ ); ESI-MS:  $m/z$ : 555 [ $M + \text{H}^+$ ]; Schmp. 187–188 °C (Zersetzung); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_6$ : C 80.14, H 4.69, N 15.16; gef.: C 79.34, H 4.84, N 14.89

**3:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.74$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.37 (dd, 2 H,  $\text{H}^{5,5''}$ ), 7.62 (d, 2 H,  $\text{H}^{6,6''}$ ), 7.78 (d, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ), 8.14 (dd, 2 H,  $\text{H}^{4,4''}$ ), 8.31 (d, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ), 8.83 (d, 2 H,  $\text{H}^{3,3''}$ ), 9.19 (s, 2 H,  $\text{H}^{3,5''}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 21.91$  ( $\text{CH}_3$ ), 122.83 ( $\text{C}^3$ ), 125.94 ( $\text{C}^3$ ), 128.89 ( $\text{C}^5$ ), 129.14 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$ ), 131.77 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^3$ ), 135.39 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^4$ ), 139.47 ( $\text{C}^4$ ), 142.52 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$ ), 149.75 ( $\text{C}^4$ ), 153.91 ( $\text{C}^6$ ), 156.88 ( $\text{C}^2$ ), 159.74 ( $\text{C}^2$ ); MALDI-TOF-MS:  $m/z$ : 892 [ $M - \text{PF}_6$ ], 747 [ $M - 2\text{PF}_6$ ]

**5:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.68$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$  (**2**)), 2.96 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  (**2**)), 7.35 (dd, 8 H,  $\text{H}^{5,5''}$  (**4+2**))), 7.62 (m, 8 H,  $\text{H}^{6,6''}$  (**4+2**))), 7.74 (d, 4 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$  (**4**))), 8.12 (m, 8 H,  $\text{H}^{4,4''}$  (**4+2**))), 8.28 (d, 4 H,  $\text{H}^{2,6}$  (**4**))), 8.49 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{4,6}$  (**2**))), 8.82 (d, 4 H,  $\text{H}^{3,3''}$  (**4**))), 8.92 (d+s, 5 H,  $\text{H}^{3,3''} + \text{H}_{\text{Ar}}^2$  (**2**))), 9.17 (s, 4 H,  $\text{H}^{3,5''}$  (**4**))), 9.40 (s, 4 H,  $\text{H}^{3,5''}$  (**2**)));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 20.41$ , 20.77 ( $\text{CH}_3$  (**4+2**))), 121.35, 121.83 ( $\text{C}^3$  (**4+2**))), 124.30, 124.51 ( $\text{C}^3$  (**4+2**))), 127.50 ( $\text{C}^3$  (**4+2**))), 127.70 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$  (**4+2**))), 130.26 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$  (**4**) +  $\text{C}_{\text{Ar}}^6$  (**2**))), 133.89 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^4$  (**4**) +  $\text{C}_{\text{Ar}}^5$  (**2**))), 138.03 ( $\text{C}^4$  (**4+2**))), 141.02 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$  (**4+2**))), 147.55, 148.39 ( $\text{C}^4$  (**4+2**))), 152.46 ( $\text{C}^6$  (**4+2**))), 155.34, 155.60 ( $\text{C}^2$  (**4+2**))), 158.23 ( $\text{C}^2$  (**4+2**))); MALDI-TOF-MS:  $m/z$ : 1837 [ $M - \text{PF}_6$ ], 1692 [ $M - 2\text{PF}_6$ ], 1547 [ $M - 3\text{PF}_6$ ]

**6:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 2.79$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.94 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.40–9.76 (m, Aren- und Terpyridineinheiten, 69 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 20.89$ , 122.01, 122.60, 125.19, 125.69, 128.01, 130.54, 136.84, 138.51, 141.32, 148.76, 149.25, 152.40, 156.12, 158.97; MALDI-TOF-MS:  $m/z$ : 1864 [ $M - 4\text{Cl}$ ]

**8:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.93$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.31 (dd, 4 H,  $\text{H}^{5,5''}$ ), 7.62 (d, 4 H,  $\text{H}^{6,6''}$ ), 8.06 (dd, 4 H,  $\text{H}^{4,4''}$ ), 8.41 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{4,6}$ ), 8.87 (d+s, 5 H,  $\text{H}^{3,3''} + \text{H}_{\text{Ar}}^2$ ), 9.37 (br.s,  $\text{H}^{3,5''}$ , 4 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DSMO}$ ):  $\delta = 21.54$  ( $\text{CH}_3$ ), 121.83 ( $\text{C}^3$ ), 124.62 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^5$ ), 125.09 ( $\text{C}^3$ ), 127.96 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$ ), 130.32 ( $\text{C}^5$ ), 137.60 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^4$ ), 138.24 ( $\text{C}^4$ ), 140.10 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$ ), 146.86 ( $\text{C}^4$ ), 152.24 ( $\text{C}^6$ ), 155.25 ( $\text{C}^2$ ), 158.14 ( $\text{C}^2$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{156}\text{N}_{36}\text{Ru}_6\text{P}_{12}\text{F}_{72} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : C 45.82, H 2.96, N 8.67; gef.: C 45.86, H 2.98, N 8.68; MALDI-TOF-MS:  $m/z$ : 5544 [ $M - \text{PF}_5$ ], 5400 [ $M - \text{PF}_6 - \text{PF}_5$ ], 5292 [ $M - 3\text{PF}_5$ ], 5166 [ $M - 4\text{PF}_5$ ], 5020 [ $M - 4\text{PF}_5 - \text{PF}_6$ ] (die Signale wurden als Verlust von  $\text{PF}_5$  allein oder von  $\text{PF}_6$  interpretiert)<sup>[34]</sup>

**10:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.41$  (dd,  $J = 6$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{5,5''}$ ), 7.94 (dd,  $J = 8$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{4,4''}$ ), 8.15 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ), 8.30 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^4$ ), 8.73 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{3,3''}$ ), 8.78 (d,  $J = 5$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{6,6''}$ ), 8.81 (s, 4 H,  $\text{H}^{3,5''}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.23$  ( $\text{C}^3$ ), 121.62 ( $\text{C}^3$ ), 123.90 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^4$ ), 124.18 ( $\text{C}^5$ ), 125.23 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$ ), 130.96 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$ ), 137.12 ( $\text{C}^4$ ), 141.63 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^3$ ), 148.88 ( $\text{C}^4$ ), 149.33 ( $\text{C}^6$ ), 156.10 ( $\text{C}^2$ ), 156.33 ( $\text{C}^2$ ); ESI-MS:  $m/z$ : 620 [ $M + \text{H}^+$ ]; Schmp. 308–309 °C

**11:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.90$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  (**2**)), 7.30 (m, 8 H,  $\text{H}^{5,5''}$  (**2+10**))), 7.60 (d, 8 H,  $\text{H}^{6,6''}$  (**2+10**))), 8.05 (dd, 8 H,  $\text{H}^{4,4''}$  (**2+10**))), 8.41 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{4,6}$  (**2**))), 8.75 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$  (**10**))), 8.85 (d+s, 9 H,  $\text{H}^{3,3''}$  (**10+2**) +  $\text{H}_{\text{Ar}}^2$  (**2**))), 9.18 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^4$  (**10**))), 9.43 (s, 8 H,  $\text{H}^{3,5''}$  (**2+10**)));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DSMO}$ ):  $\delta = 22.01$  ( $\text{CH}_3$  (**2**))), 122.79 ( $\text{C}^3$  (**2+10**))), 124.84 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^5$  (**2**))), 125.88 ( $\text{C}^3$  (**2+10**))), 127.11 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^4$  (**10**))), 128.50 ( $\text{C}^5$  (**2+10**) +  $\text{C}_{\text{Ar}}^2$  (**2**))), 131.05, ( $\text{C}_{\text{Ar}}^6$  (**2**))), 132.10 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$  (**10**))), 132.66 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^2$  (**10**))), 138.47 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^3$  (**10**))), 138.84 ( $\text{C}^4$  (**2+10**))), 140.49 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^1$  (**2**))), 146.15 ( $\text{C}^4$  (**10**))), 147.99 ( $\text{C}^4$  (**2**))), 153.00 ( $\text{C}^6$  (**2+10**))), 156.04 ( $\text{C}^2$  (**2+10**))), 158.89 ( $\text{C}^2$  (**2+10**)))

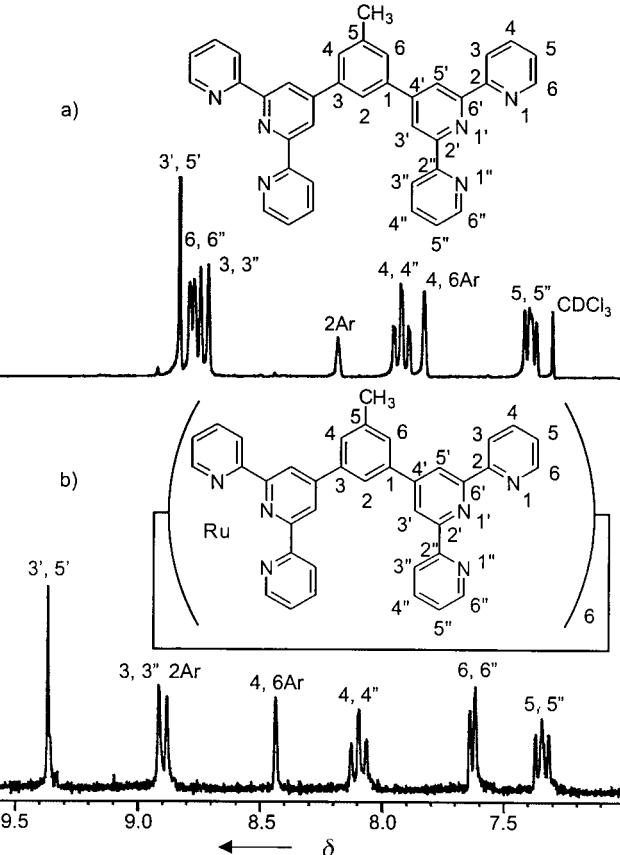
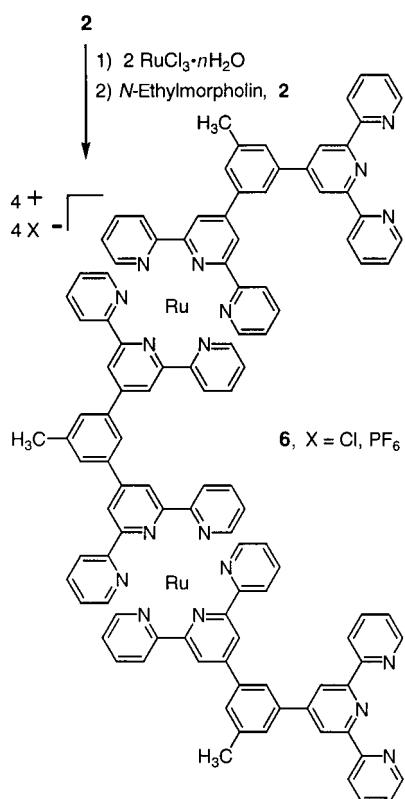


Abbildung 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Bis(terpyridyl)-Liganden **2** (a) und des selbstorganisierten Hexa-Ru<sup>II</sup>-Komplexes **8** (b).

thylphenyl)-2,2':6,2''-terpyridin **4**<sup>[31]</sup> mit  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\rightarrow [\text{Ru}(4)\text{Cl}_3]$ ; Schema 1) und die anschließende Zugabe der nichtmetallierten Mono- und Bis(terpyridyl)-Liganden **4** bzw. **2** lieferten die gewünschten Komplexe **3** bzw. **5**. Wie im Fall des Hexamers **8** sind auch bei **3** und **5** die 3',5'-H-Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tieffeldverschoben (**3**:  $\delta = 9.19$ ,  $\Delta\delta = +0.36$ ; **5**:  $\delta = 9.17$ ,  $\Delta\delta = +0.34$ ) und die 6,6''-H-Signale hochfeldverschoben (**3** und **5**:  $\delta = 7.62$ ;  $\Delta\delta = -1.15$ ). Der Dirutheniumkomplex **5** wurde auch unter Verwendung von **7** und nachfolgendes Überkappen mit dem freien Monoterpyridin **4** erhalten.

Um die Struktur von Makrocyclus **8** abzusichern, wurde eine schrittweise, gesteuerte Route zu dem Material konzipiert. Das diamagnetische Tris-Oligomer **6** wurde aus **2** durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und dem nichtmetallierten Monomer **2** (Schema 3) hergestellt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Trimers **6** zeigte sowohl ein komplexes Muster von verbreiterten Signalen im aromatischen Bereich ( $\delta = 9.76$ –7.40) als auch wie erwartet die beiden Singulets für die nichtäquivalenten Methylengruppen ( $\delta = 2.79$  (3 H); 2.94 (6 H)). Die Reaktion von **6** mit einem Äquivalent **7** (Schema 2) lieferte eine Verbindung mit den gleichen spektroskopischen und physikalischen Charakteristika wie das selbstorganisierte Hexamer **8**. Beachtenswerterweise sind die  $R_f$ -Werte aus den Kieselgel-Dünnschichtchromatogrammen (eine Mischung aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  und wässriger  $\text{KNO}_3$ -Lösung als Elutionsmittel) der nach beiden Verfahren erhaltenen Makrocyclen **8** identisch (0.55), und die UV-Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) bei  $\lambda_{\text{max}} = 290$ , 312 und 496 nm haben gegenüber denen des Mono-Ru<sup>II</sup>-Komplexes **3** um das 5.1-, 5.5- bzw. 5.8fache zugenommen (Tabelle 2). Molecular-Modeling-Rechnungen mit **8** ergaben einen Moleküldurchmesser von 37.5 Å, einen Innendurchmesser von mindestens 17.5 Å und einen Abstand zwischen benachbarten Ru-Atomen von 13.5 Å.

Abbildung 2 zeigt Ultrazentrifugations-Absorptions-Profilen von **8** (das durch Selbstorganisation von **7** und **2** erhalten wurde) im Gleichgewicht<sup>[32]</sup> bei einer Konzentration von



Schema 3. Aufbau des in der gesteuerten Synthese des Makrocyclus **8** verwendeten Bis-Ru<sup>II</sup>-Trimers **6**.

Tabelle 2. UV-Absorptionsdaten der Komplexe **3** und **8**.

Komplex	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$
<b>3</b>	284	58900
	310	66100
	486	24800
	3290	322900
<b>8</b>	312	336800
	496	143400

0.5 % in Acetonitril. Die Daten können sowohl mit einem konstanten Betrag und einem einfachen exponentiellen Term angepaßt werden (Abbildung 2b), was eine durchschnittliche Molekülmasse von  $M = 3250 \pm 100$  liefert, als auch mit einem doppelt exponentiellen Term und ohne konstanten Beitrag (Abbildung 2a), was  $M = 1340 \pm 200$  (78 % der Chromopho-

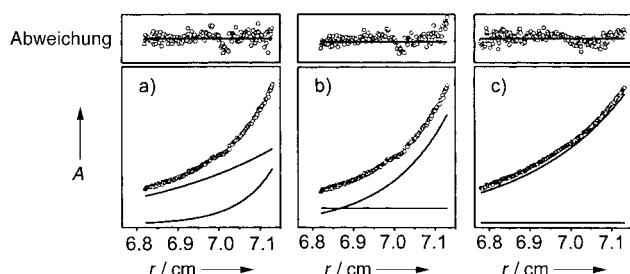
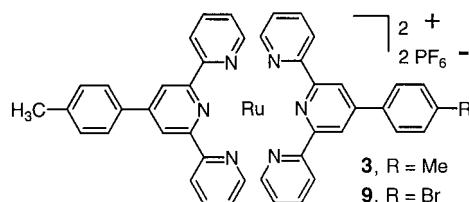


Abbildung 2. a) Konzentrationsprofil ( $A$  = Extinktion,  $r$  = Radius) für 0.5 Gew.-% **8**, das individuelle Anpassungen für zwei Spezies zeigt; b) Profil für 0.5 Gew.-% **8** und Anpassung an eine Spezies unter Verwendung eines konstanten Beitrags; c) Profil für 0.006 Gew.-% **8** und Anpassung an eine Spezies unter Verwendung eines kleinen konstanten Beitrags.

re) und  $M = 5600 \pm 900$  (22 % der Chromophore) ergibt. Wir nehmen an, daß beide Spezies das gleiche spezifische Partialvolumen aufweisen. Abbildung 2 zeigt auch die Restabweichung für beide Fälle. Der bei der einfach exponentiellen Anpassung verwendete konstante Beitrag ist auffallend groß. Dieses Ergebnis deutet auf eine nichtsedimentierende Komponente (vielleicht kleine, chromophore Ionen) sowie auf Verbindungen, deren durchschnittliche Masse nur geringfügig unterhalb des für **8** erwarteten Wertes ( $M = 5670$ , 3930 (ohne Gegenionen)) liegt. Die doppelt exponentielle Anpassung ohne konstanten Beitrag (Abbildung 2a) weist darauf hin, daß neben vollständig ausgebildetem **8** (22 %, bestimmt anhand des chromophoren Verhaltens) verschiedene Spezies mit geringerer Molekülmasse, etwa der von **7** oder **2**, in signifikanten Mengen vorliegen. Diese sehr hohe Konzentration wurde gewählt, um den Vergleich mit den NMR-Ergebnissen (typischerweise 0.5 % für <sup>1</sup>H- und 2.5 % für <sup>13</sup>C-NMR-Messungen) zu erleichtern, und erfordert die Untersuchung bei Wellenlängen, die im Spektrum deutlich von den Absorptionsmaxima entfernt sind. Bei Verwendung üblicher Konzentrationen (0.006–0.02 %) in der analytischen Ultrazentrifuge können die Daten gut durch einen einfach exponentiellen Term und einen kleinen konstanten Beitrag (Abbildung 2c) beschrieben werden; dies liefert Molekülmassen von  $M \approx 2600 \pm 200$ , was etwa der Hälfte des für **8** erwarteten Wertes entspricht. Diese Lösungen sind genügend verdünnt, um molekulare Parameter ohne eine übermäßige Beeinflussung durch thermodynamische Nichtidealität zu erhalten.

Mit dem Ziel, sowohl die allgemein schlechte Löslichkeit des Makrocyclus **8** zu verbessern als auch die Grundlagen für die Bildung eines nicht kovalent verknüpften Netzes zu schaffen, wurden die Gegenionen in **8**<sup>12+</sup>(12 Cl<sup>-</sup>) gegen ein Dodecacarboxylat-terminiertes Dendrimer<sup>[33]</sup> unter Bildung von **8**<sup>12+</sup>[C{CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHC(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] ausgetauscht, das allerdings vollkommen unlöslich ist. Eine 1:1-Mischung des Hexamers **8** und eines Dendrimers der dritten Generation mit Carboxylatgruppen an den Dendrimerenden lieferte jedoch **8**<sup>12+</sup>(G3-108-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), das sich in D<sub>2</sub>O (25 °C) mit tiefroter Farbe löst, so daß die Struktur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch aufgeklärt werden konnte. Die Verwendung von kompakten, hochgeladenen, (pseudo)sphärischen Dendrimeren mit einzigartig positionierten anionischen Zentren bot eine geeignete Möglichkeit, die räumliche Unordnung herkömmlicher einfacher Gegenionen in solchen Komplexen zu umgehen.

Diese Ergebnisse trieben die Konstruktion von heteroleptischen Makrocyclen voran. Bromanaloga von **2** und **4** wurden ausgehend von 5-Brom-*m*-xylo bzw. 4-Brombenzaldehyd hergestellt. Die Reaktion des Brommonoterpyridylliganden (nicht beschrieben) mit dem Ru<sup>III</sup>-Addukt [Ru(**4**)Cl<sub>3</sub>] lieferte



den gewünschten Ru<sup>II</sup>-Komplex **9**, welcher nahezu die gleichen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gab wie **3**. Aus dem Bromsubstituierten Baustein **10** und dem Bis-Ru<sup>III</sup>-Addukt **7** wurde der erwartete, aus den unterschiedlichen Monomeren bestehende Makrocyclus **11** erhalten (Schema 2). Auf dessen Bildung weist unter anderem ein symmetrisch ähnliches, jedoch erwartungsgemäß verbreiteretes, exakt dem des Hexamethylanalogon **8** entsprechendes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hin; die Ergebnisse von HETCOR-NMR-Experimenten stützen die vorgeschlagene Struktur.

Den vorgestellten Experimenten zufolge sollte es möglich sein, auch größere und komplexere Makrocyclen sowie andere Architekturen herzustellen.

Eingegangen am 21. Juni 1999 [Z13597]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3717–3721

## Stichwörter:

Metallocyclen • Ruthenium • Selbstorganisation

- [1] P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 10–27.
- [2] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113–120.
- [3] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *65*, 2351–2359.
- [4] S. C. Zimmerman, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **1997**, *2*, 89–99.
- [5] J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 278–286.
- [6] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260.
- [7] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
- [8] J. K. Young, G. R. Baker, G. R. Newkome, K. F. Morris, C. S. Johnson, Jr., *Macromolecules* **1994**, *27*, 3464–3471.
- [9] M. Schütte, D. G. Kurth, M. R. Linford, H. Cölfen, H. Möhwald, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3058–3061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2891–2893.
- [10] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689–1746.
- [11] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [12] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2518–2520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2364–2367.
- [13] H. Sleiman, P. N. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715–716.
- [14] A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **1996**, 1707–1716.
- [15] S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2685–2698.
- [16] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2655–2656.
- [17] S. Höger, A.-D. Meckenstock, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1686–1691.
- [18] S. Höger, A.-D. Meckenstock, S. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2423–2434.
- [19] Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, K. Naemura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1347–1349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1285–1288.
- [20] V. Hensel, A.-D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 421–429.
- [21] O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 301–305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 290–293.
- [22] E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1450–1451.
- [23] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102–112.
- [24] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [25] M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53–61.
- [26] H. Adolfsson, Adelheid Godt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1728–1733.
- [27] H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429–431.
- [28] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, D. A. Tocher, M. A. M. Daniels, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 855–867.
- [29] T.-L. Chan, T. C. W. Mak, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 672–675.

[30] E. C. Constable, P. Harverson, D. R. Smith, L. Whall, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3615–3623.

[31] W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 450–454.

[32] *Modern Analytical Ultracentrifugation: Acquisition and Interpretation of Data for Biological and Synthetic Polymer Systems* (Hrsg.: T. M. Schuster, T. M. Laue), Birkhäuser, Boston, **1994**. Absolute Molekülmassen wurden durch Ultrazentrifugation unter Gleichgewichtsbedingungen mit einer analytischen Beckman-XLA-Ultrazentrifuge gemessen, die mit einem AN60-Ti-Rotor und Absorptionsoptiken ausgerüstet war. MeOH oder MeCN dienten als Lösungsmittel. Für jede Probe wurde eine Wellenlänge im sichtbaren Bereich ausgewählt, bei der die mittlere Extinktion etwa 0.5 betrug; die Konzentration wurde in einem breiten Bereich verändert. Die Rotorgeschwindigkeit (typischerweise 25 000 Umdrehungen pro Minute) wurde so gewählt, daß ein stetiger, ausgeprägter Konzentrationsgradient entstand. Für eine einzelne Komponente im Grenzfall unendlicher Verdünnung ist das Extinktionsprofil *A* durch Gleichung (1) gegeben, in der  $\omega$  die

$$A(r) = A(a)e^{\omega^2 M(1-\rho\nu)(r^2-a^2)/2RT} \quad (1)$$

Kreisfrequenz [ $\text{rad s}^{-1}$ ], *M* die molare Masse  $\rho$  die Lösungsmitteldichte,  $\nu$  das gelöste spezifische Partialvolumen, *r* der Radius vom Rotormittelpunkt aus, *a* der Radius am Meniskus, *R* die Gaskonstante und *T* die Temperatur in Kelvin ist. Das Extinktionsprofil eines Mehrkomponentensystems hat zusätzliche exponentielle Wachstumssterme. Ein Parr-DMA58-Präzisionsdensitometer wurde zur Bestimmung des spezifischen Partialvolumens verwendet.

[33] G. R. Newkome, J. K. Young, G. R. Baker, R. L. Potter, L. Audoly, D. Cooper, C. D. Weis, K. F. Morris, C. S. Johnson, Jr., *Macromolecules* **1993**, *26*, 2394–2396.

[34] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, A. G. Schneider, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2427.

## Neue Tricks für alte Indikatoren: ein colorimetrisches Chemosensor-Ensemble für Tartrat/Malat in Getränken\*\*

John J. Lavigne und Eric V. Anslyn\*

Die Entwicklung allgemeiner Methoden zur colorimetrischen Bestimmung kleiner und mittelgroßer gelöster Analyte ist sehr wünschenswert, denn dabei können durch visuelle Betrachtung unmittelbar qualitative Informationen und durch Absorptionsspektroskopie quantitative Informationen erhalten werden. Es gibt viele colorimetrische Assays, aber in den meisten Fällen analysieren sie den pH-Wert<sup>[1]</sup> sowie einfache Kationen,<sup>[2]</sup> Anionen<sup>[3]</sup> und Radikale.<sup>[4]</sup> In der Mehrheit dieser Sensoren ist der Chromophor kovalent an das Erkennungs-element gebunden, und durch das Binden des Analyten werden elektronische Übergänge des Chromophors verändert. Für große Biomoleküle sind dagegen viele colorimetrische Assays bekannt. Diese Tests arbeiten meist mit Antikörpern, etwa in den gängigen Schwangerschaftstests,

[\*] Prof. E. V. Anslyn, J. J. Lavigne

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Texas at Austin, Austin, TX 78712 (USA)  
Fax: (+1) 512-471-8696  
E-mail: anslyn@ccwf.cc.utexas.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Texas Advanced Technology Program, die National Institutes of Health und die Welch Foundation gefördert. Wir danken Steven Sorey und Jim Wallin für ihre Hilfe bei den NMR-Untersuchungen.