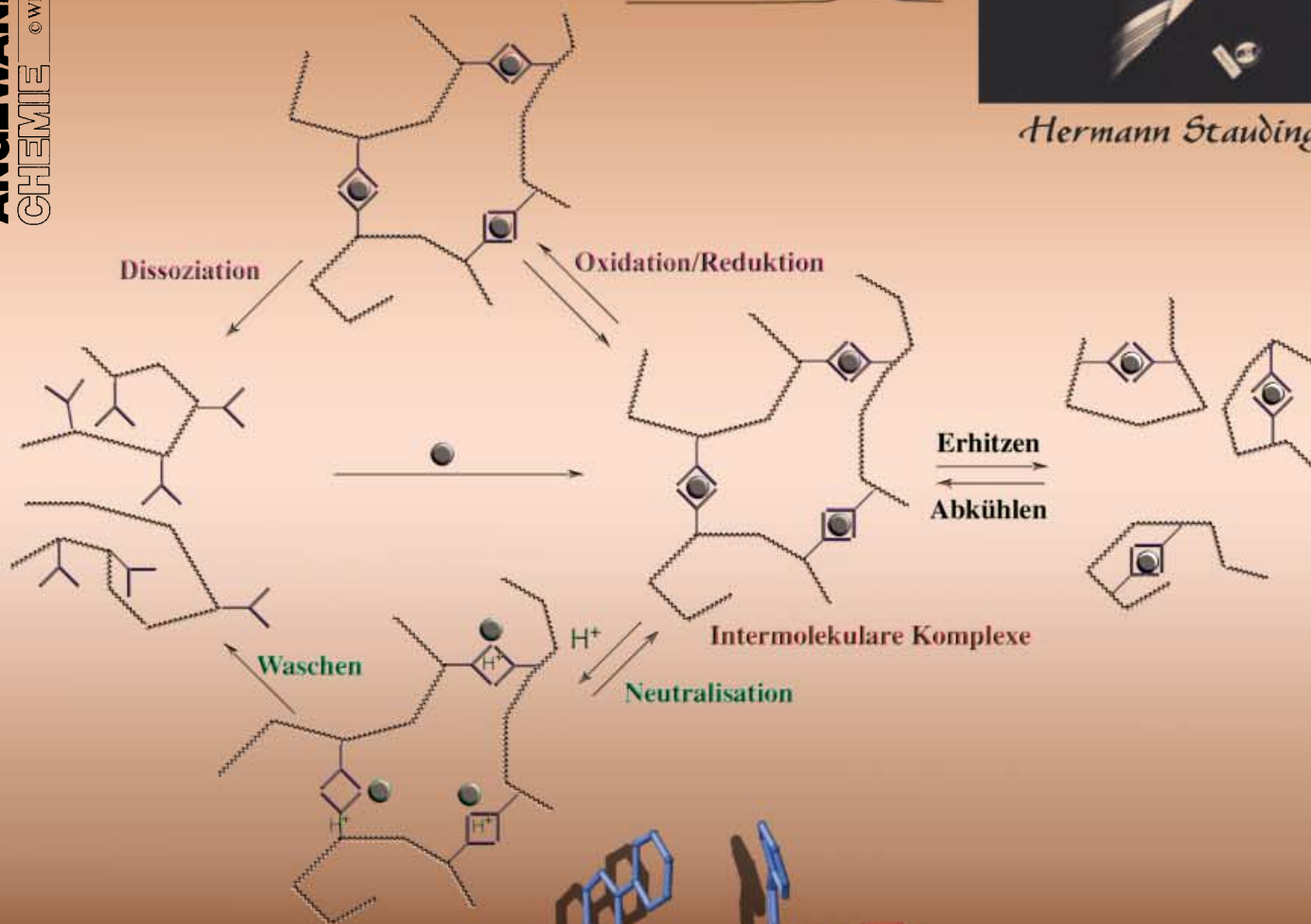
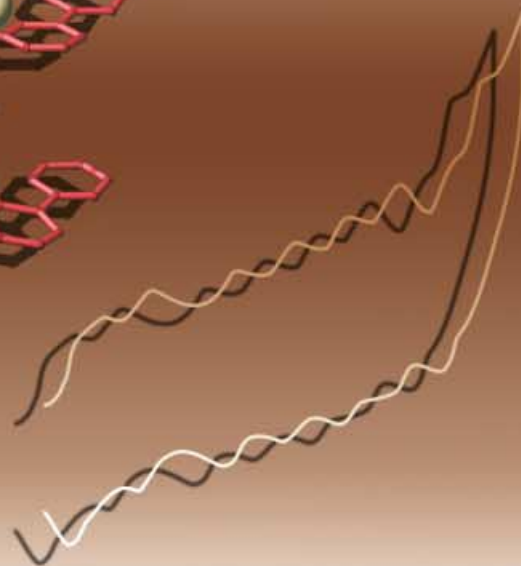
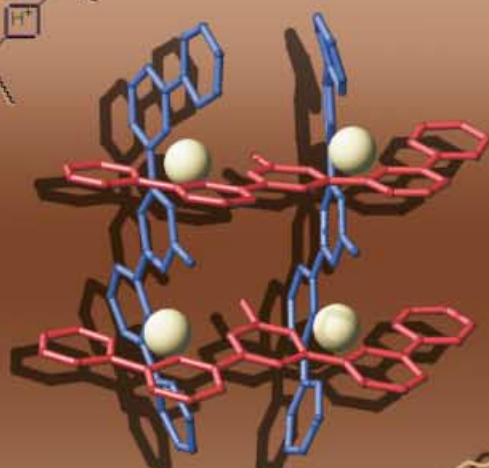


Hermann Staudinger



Jean-Marie Lehn



Makromoleküle mit Bipyridin- und Terpyridinkomplexen als Verknüpfungsstellen: erste Schritte auf dem Weg zu metallo-supramolekularen Polymeren

Ulrich S. Schubert* und Christian Eschbaumer

Professor Claus D. Eisenbach gewidmet

Die Fähigkeit von Stickstoffheterocyclen, Übergangsmetallionen wie Cobalt(II), Kupfer(II), Nickel(II) und Ruthenium(II) außerordentlich effektiv und stabil zu komplexieren, wird schon seit langem in der Analytischen Chemie angewendet. In der Supramolekularen Chemie nutzte man später diese Eigenschaft zum Aufbau anspruchsvoller Strukturen wie Helicate, Leitern oder Gitter. Die Entdeckung der Makromoleküle durch Staudinger eröffnete bereits 1922 den Zugang zu einer Materialklasse mit bis dahin völlig unbekannten Eigenschaften. Erst in den letzten Jahrzehnten jedoch wurde versucht, die Makromolekulare und Supramolekulare Chemie durch die

Entwicklung von metallkomplexierenden und metallhaltigen Polymeren mit Anwendungen von der Filtration bis zur Katalyse zu vereinen. Die entscheidende Anforderung an Materialien für solche Anwendungen ist die Stabilität der Polymer-Metallkomplexe. Besonders vielversprechend ist die Verwendung der mehrzähligen Bipyridin- und Terpyridin-Chelatliganden, die sehr stabile Übergangsmetallkomplexe mit beeindruckenden physikalischen Eigenschaften bilden. Ein breites Spektrum an Strukturen ist für eine ebenso umfangreiche Zahl von Anwendungen entwickelt worden. Die Synthese von Polymeren auf Basis koordinativer Wechselwirkungen wurde dagegen bis

vor wenigen Jahren nur in sehr wenigen Fällen realisiert und führte darüber hinaus häufig zu geringen Ausbeuten. In den vergangenen Jahren jedoch erlebte die Forschung zu selbstorganisierten und supramolekularen Polymeren als neue, „intelligente“ Materialien mit einstellbaren Eigenschaften einen Höhenflug. In diesem Aufsatz geben wir einen Überblick über dieses Gebiet an der Schnittstelle von Supramolekularer und Makromolekularer Chemie.

Stichwörter: Bipyridinliganden • Koordinationschemie • Polymere • Supramolekulare Chemie • Terpyridinliganden

1. Einleitung

Spätestens seit 1987, als Lehn, Pedersen und Cram mit dem Nobelpreis für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der selektiven Wirt-Gast-Chemie ausgezeichnet wurden, ist die Supramolekulare Chemie ein zentrales Konzept in der modernen chemischen Forschung.^[1–3] Stand anfangs die Entwicklung von Kronenethern, Sphäranden und Kryptanden im Mittelpunkt, interessiert man sich heute in erster Linie für Selbstorganisationsprozesse zur Erzeugung definierter Strukturen,^[4] die den Strukturen natürlicher Systeme ähneln.^[5] Im gleichen Zeitraum kam es zu einem Überschneiden der

Supramolekularen Chemie mit maßgeschneiderten Makromolekülen und der traditionellen Polymerchemie. Durch einen hohen Polymeranteil in den Hybridmaterialien, die in großem Maßstab zugänglich sind, lassen sich die neuartigen und interessanten physikalischen Eigenschaften und Strukturen supramolekularer Spezies mit den charakteristischen Materialeigenschaften der Polymere kombinieren. Wegen ihrer polymeren Eigenschaften können diese Materialien mit gängigen Methoden der technischen Polymerchemie verarbeitet werden, z.B. durch Aufbringen dünner Schichten auf Substraten mit Spin-Coating oder als Bulkmaterial. Durch Variation des Polymeranteils werden die makroskopischen Eigenschaften eingestellt; auf diese Weise sind z.B. steife Duroplaste oder hochelastische Materialien, hydrophobe oder hydrophile Materialien sowie Feststoffe oder Flüssigkeiten zugänglich. Der Arbeitsgruppe um Meijer gelang in einem eindrucksvollen Beispiel – der Synthese von stabilen hochmolekularen Polymeren aus niedermolekularen Di-(2-ureido-4[1H]-pyrimidon)-Poly(ethylen/butylen)-Telechelen

[*] Prof. Dr. U. S. Schubert, Dr. C. Eschbaumer
Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31) 40-247-4186
E-mail: u.s.schubert@tue.nl

– die Kombination von Wasserstoffbrücken-Chemie und Polymerchemie.^[6] Die Bildung von Vierfach-Wasserstoffbrücken an den komplementären Endgruppen führt dabei zu supramolekularen Polymeren mit hohem Molekulargewicht. Da die Polymerisation reversibel ist, wird eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität aufgrund von Depolymerisation beobachtet. Die aktuellen Ergebnisse auf diesem Gebiet sind in einer Übersicht zusammengefasst.^[7]

In diesem Aufsatz wollen wir uns der Geschichte einer anderen Kombination widmen: der von Metallkomplexen (metallo-supramolekularen Anordnungen) mit polymeren Materialien.^[8] Wegen der besonderen Bedeutung der 2,2'-Bipyridin- und 2,2':6',2''-Terpyridinliganden (Abbildung 1)

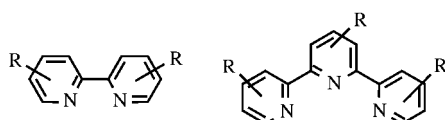


Abbildung 1. 2,2'-Bipyridine und 2,2':6',2''-Terpyridine.

und ihrer Komplexe beschränken wir uns ausschließlich auf Makromoleküle und Polymere, die diese Liganden oder ihre Metallkomplexe enthalten. Auf Makromoleküle mit dem analogen Phenanthrolinliganden wird in diesem Aufsatz nicht eingegangen (für eine aktuelle Übersicht siehe Lit. [9]). Ausführliche Übersichten zu metallhaltigen Polymeren finden sich z. B. in Lit. [9–12].

Da wir in diesem Aufsatz ausschließlich 2,2'-Bipyridine betrachten, werden wir sie einfach als Bipyridine bezeichnen

und mit bpy abkürzen. Bipyridine sind seit der Synthese des ersten Bipyridin-Eisenkomplexes 1888 durch Blau bekannt.^[13] Die Isolation und Analyse von Bipyridin gelang ein Jahr später durch Trockendestillation von Kupferpicolinat.^[14] Da das Molekül aus zwei identischen Pyridineinheiten besteht und daher für die Synthese keine gerichteten Kupplungen notwendig sind, können unsubstituierte und symmetrisch substituierte Bipyridine (insbesondere 4,4'-funktionalisierte) in guten Ausbeuten hergestellt werden. Wegen ihrer photochemischen Eigenschaften sind Bipyridin-Metallkomplexe (insbesondere die Rutheniumkomplexe) für die Umwandlung von Sonnenlicht interessant.^[15] Ein Aspekt, der seit etwa 1970 durch Einführen von Bipyridineinheiten in Polymere, dünne Filme und Membranen intensiv erforscht wird. Ein großer Teil dieses Aufsatzes ist daher diesem Thema gewidmet.

Die Chemie des 2,2':6',2''-Terpyridins (das wir hier der Einfachheit halber als Terpyridin bezeichnen und mit tpy abkürzen) ist jünger als die des Bipyridins. Terpyridin (Abbildung 1) wurde erstmals in den dreißiger Jahren von Morgan und Burstall isoliert.^[16, 17] Als dreizähliger Ligand kann es eine Reihe von Übergangsmetallionen unter Bildung sehr stabiler Komplexe koordinieren.^[18, 19] Wenngleich diese Eigenschaft in der Analytischen Chemie vielfältig genutzt wurde,^[18] dauerte es 30 Jahre länger als bei den Bipyridin-haltigen Analoga, bis das erste Beispiel eines Terpyridin-haltigen Polymers beschrieben wurde. Der Grund hierfür ist sicher die aufwändigere Synthese von Terpyridin und insbesondere substituierten Terpyridinen. Übersichten zu Metallo-Dendrimern mit anderen Komplexbildnern finden sich in Lit. [20, 21].

Ulrich S. Schubert wurde 1969 in Tübingen geboren. Er studierte Chemie an den Universitäten Frankfurt und Bayreuth. Seine Dissertation fertigte er unter der Anleitung von C. D. Eisenbach (Bayreuth; Promotion 1995) und G. R. Newkome (Florida) an. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei J. M. Lehn an der Universität Strasbourg (Frankreich) habilitierte er sich 1999 an der Technischen Universität München (bei O. Nuyken). Von 1999 bis Frühjahr 2000 war er mit einer Vertretungsprofessur am Center for NanoScience der Universität München beauftragt. Seit Juni 2000 ist er Full Professor an der Eindhoven University of Technology. Seine Auszeichnungen umfassen den Bayerischen Habilitations-Förderpreis, den Habilitandenpreis der GDCh (Fachgruppe Makromolekulare Chemie), ein Heisenberg-Stipendium der DFG und ein Dozenten-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Seine Hauptforschungsinteressen gelten der Organischen Synthesechemie, supramolekularen Materialien, der Nanotechnologie, der kombinatorischen Materialforschung und maßgeschneiderten Makromolekülen.



U. S. Schubert



C. Eschbaumer

Christian Eschbaumer wurde 1970 in Erding geboren. Er begann 1991 das Studium der Chemie an der Technischen Universität München. In seiner Diplomarbeit beschäftigte er sich mit der Synthese von funktionalisierten Terpyridinen als Bausteine für Schwermetall-komplexierende Polymere. 1998 begann er an der TU München in der Arbeitsgruppe von U. S. Schubert mit seiner Dissertation, die er 2001 an der Technischen Universität Eindhoven abschloss (Titel: Metallo-Supramolecular Polymers—On the Way to New Materials). Seit Oktober 2000 ist er bei Infineon Technologies in Erlangen in der Memory Products Division beschäftigt.

2. Makromoleküle mit Bipyridinliganden

2.1. Dendrimere und sternförmige Makromoleküle

1999 veröffentlichten Newkome et al. eine detaillierte Übersicht über Metallo-Dendrimere und sternförmige Moleküle, die Metallkomplexe enthalten.^[20] Makromoleküle mit nichtkovalent gebundenen Bipyridineinheiten in der Molekülperipherie zur Sättigung freier Koordinationsstellen von Metallkomplexen sind ebenfalls bereits ausführlich beschrieben (z. B. in Lit. [20, 21]). In diesem Aufsatz wollen wir uns daher auf ausgewählte Dendrimere und einige sternförmige Moleküle beschränken. Wir beschreiben dabei zum einen Dendrimere mit einem Metallion als Kern, zum anderen Dendrimere und sternförmige Moleküle, die mit Bipyridinliganden oder Bipyridin-Metallkomplexen terminiert sind.

In einer Synthese, die zwischen diesen beiden Bereichen angesiedelt ist, gelang Newkome et al. unter Bildung von Amidbindungen die Einführung einer 5,5''-Diamino-funktionalisierten Bipyridingruppe in jeden der vier Arme eines dendritisch aufgebauten Moleküls (Abbildung 2).^[22] Zugegebenes Bis(bipyridin)ruthenium(II) wurde als Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Komplex im Dendrimerrücken integriert, ohne als Verzweigungsstelle zu fungieren. Dendrimere, die auf diesem Weg hergestellt wurden, wiesen gleiche Molekülkerne auf und unterschieden sich lediglich in ihrer Raumauffüllung an der Moleküloberfläche.

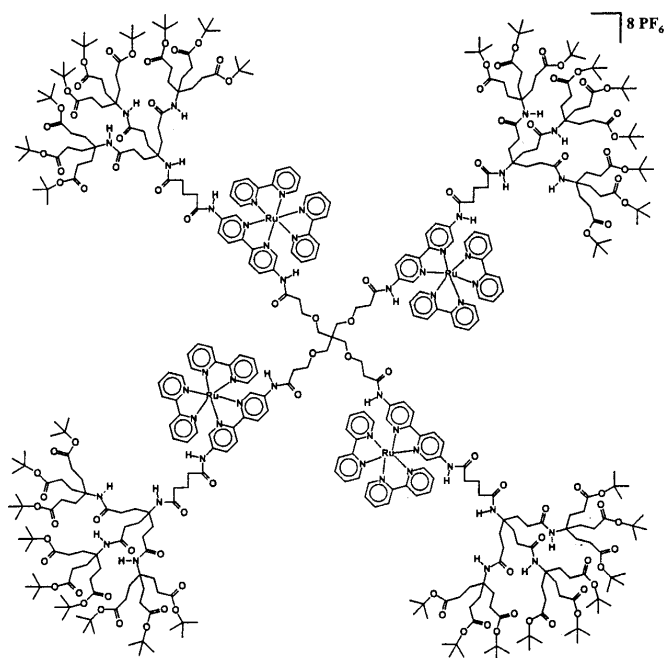


Abbildung 2. Von Newkome et al. synthetisiertes Dendrimer mit Metallkomplexen im Molekülrücken.^[22]

Dendrimere mit einem Bipyridin-Metallkomplex als Kern sind selten. 1991 wurde von Beer et al. ein System mit einem Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Kern und sechs Benzo- oder Aza-Kronenethern als Endgruppen vorgestellt (Abbildung 3).^[23] Die Alkynyl- oder Vinyl-verbrückten Moleküle lassen sich durch Elektropolymerisation zu Filmen verarbeiten

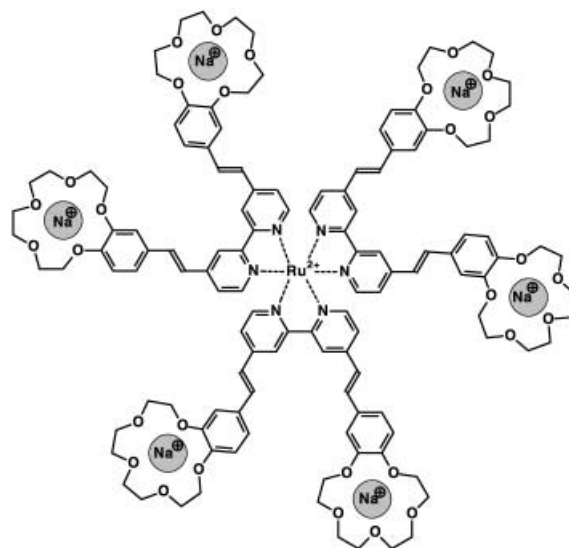


Abbildung 3. Benzokronenethersystem mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Kern nach Beer et al. zur Erkennung von Alkali- und Erdalkalimetallen.^[23]

ten, die Alkali- und Erdalkalimetalle binden und erkennen können (Nachweis mithilfe von spektroskopischen Methoden). Die Absorptionsbande des Liganden und das Emissionsmaximum des Metall \rightarrow Ligand-Ladungsübergangs (MLCT) werden sowohl im Monomer als auch im Polymerfilm in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkaliionen zu kleineren Wellenlängen verschoben. Eine typische Verschiebung beträgt 16 nm (von 686 nach 670 nm).

Fünf unterschiedliche Dendrimertypen mit Bipyridinruthenium-Kernen bis hin zur dritten Generation wurden von Vögtle, De Cola und Balzani et al. unter Anwendung einer konvergenten Synthesestrategie aufgebaut.^[24–26] Ziel dieser Arbeiten war es, durch Verwendung von Bipyridin-Rutheniumkomplexen Dendrimere mit einem photo- und redoxaktiven Zentrum zu erhalten. Die dendritischen Komplexe weisen eine intensivere Emission und längere Lebensdauer des angeregten Zustands auf als gewöhnliche $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Komplexe. Beispielsweise beträgt die Lebensdauer des angeregten Zustands eines in Acetonitril gelösten Dendrimers mit 54 Methylesterseinheiten in der Peripherie über 1 μs . Die Struktur des Dendrimers wurde durch NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Ein weiteres Beispiel für ein Dendrimer mit Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Kern beschreiben Constable et al.^[27, 28]

1997 stellten Marvaud und Astruc sternförmige Makromoleküle vor, die als Kern entweder Benzol oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6)]$ ($\text{R} = \text{Me}$) und als Endgruppen Pyridin, Bipyridin, Terpyridin oder die entsprechenden Rutheniumkomplexe aufwiesen.^[21] Die Synthese gelang über einen divergenten Ansatz (Abbildung 4). Das zwölfmal positiv geladene Makromolekül wurde NMR-spektroskopisch und MALDI-TOF-massenspektrometrisch charakterisiert. Ein Beleg für die Anwesenheit terminaler Rutheniumkomplexe waren die cyclovoltammetrisch bestimmten reversiblen anodischen Übergänge des $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxsystems bei +0.82 und +0.79 V (gegen Fc/Fc^+).

Dendrimere auf Poly(amidoamin)-Basis mit Bipyridin- und Terpyridin-Rutheniumkomplexen als Endgruppen wurden

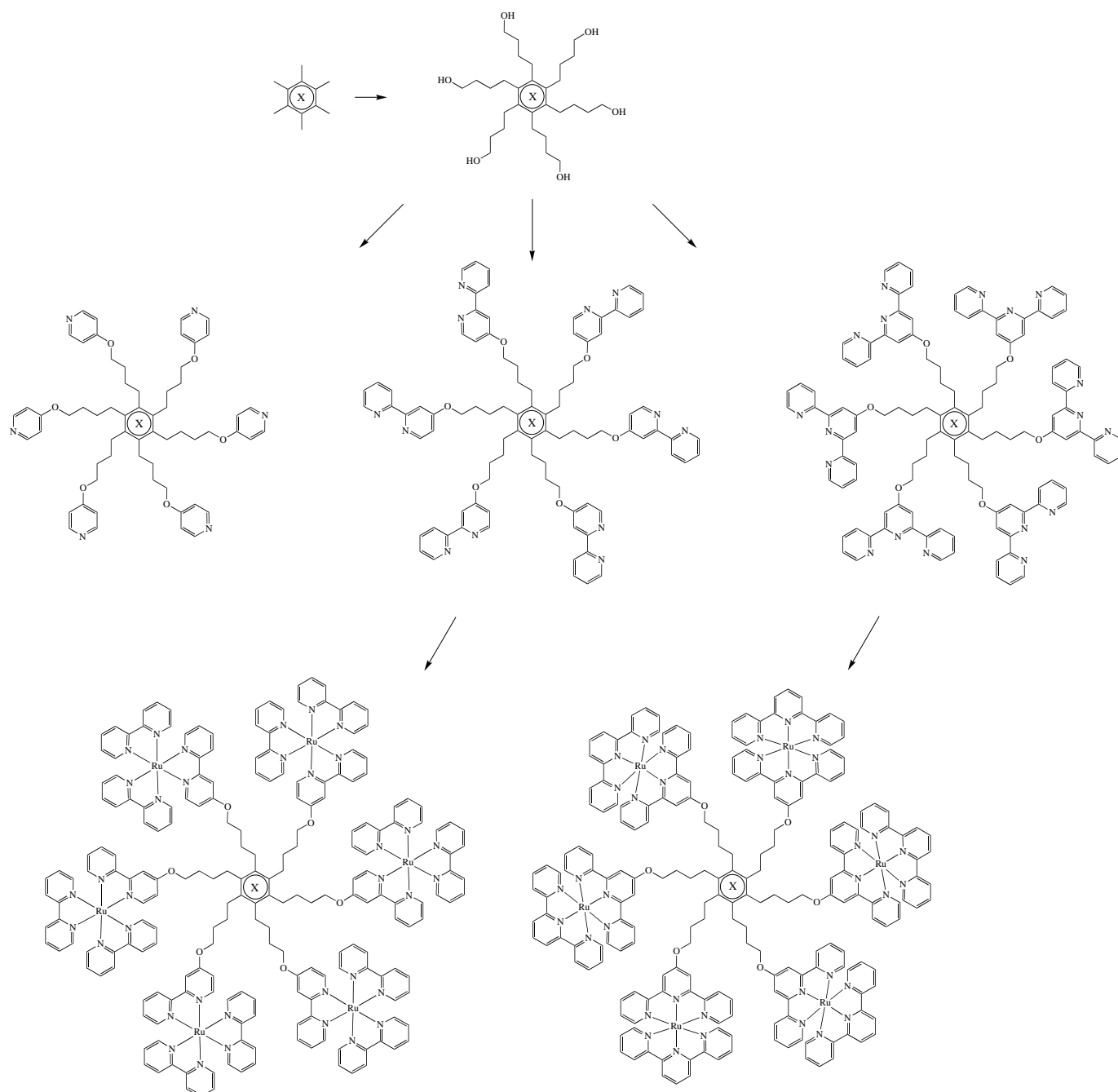


Abbildung 4. Synthese von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -terminierten Makromolekülen mit Metallocen-Kern ($\text{X} = \text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)^+$) nach Astruc und Marvaud.^[21]

von Abruña et al. vorgestellt (siehe Abschnitt 3.1).^[29–31] Die Forschungsgruppen um Puddephatt, Achar und Catalano erhielten durch Anwendung einer divergenten Synthesestrategie zum Aufbau von Organoplatin- oder gemischten Organoplatin-Palladium-Dendrimeren ungewöhnliche Strukturen.^[32–36] Arylbromid wurde dabei oxidativ an ein vierfach koordiniertes quadratisch-planares Platin(II)-Ion unter Bildung eines sechsfach koordinierten, oktaedrischen Platin(IV)-Zentrums addiert. Abbildung 5 zeigt ein vierarmiges Organoplatin-Dendrimer mit Übergangsmetallionen in jeder Generation. Bis zu zwölf Ferroceneinheiten konnten in ein Makromolekül eingebaut werden.^[36]

2.2 Polymere mit Bipyridinliganden in der Seitenkette

Kaneko et al. stellten 1980 erstmals Polymere mit kovalent gebundenen Bipyridineinheiten vor, die zur Herstellung von heterogenen Photokatalysatoren zur Zersetzung von Wasser durch Sonnenlicht dienen sollten.^[37, 38] Radikalisch polymerisiertes Polystyrol wurde dazu in unterschiedlichen molaren Verhältnissen bromiert, lithiiert und abschließend mit Bipyridinen funktionalisiert (Abbildung 6). Untersuchungen der photochemischen Reduktion mit Methylviologen ergaben die Existenz von drei Komponenten mit Lebensdauern τ des angeregten Zustands von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ zwischen 7 und

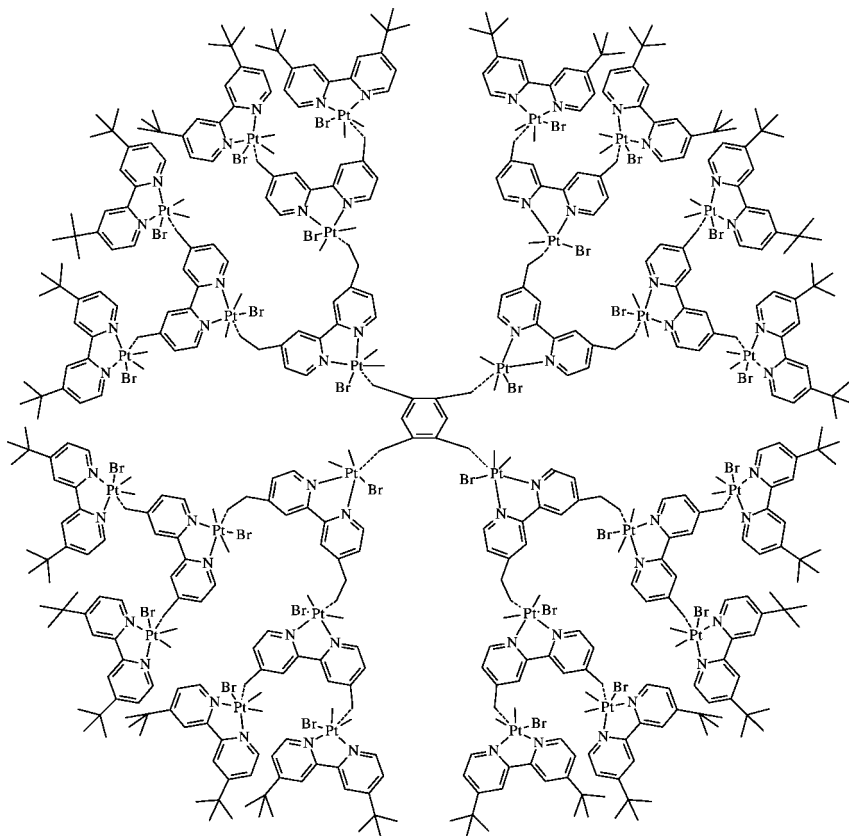


Abbildung 5. Organoplatin-Dendrimer mit vier Dendronen.^[33, 34]

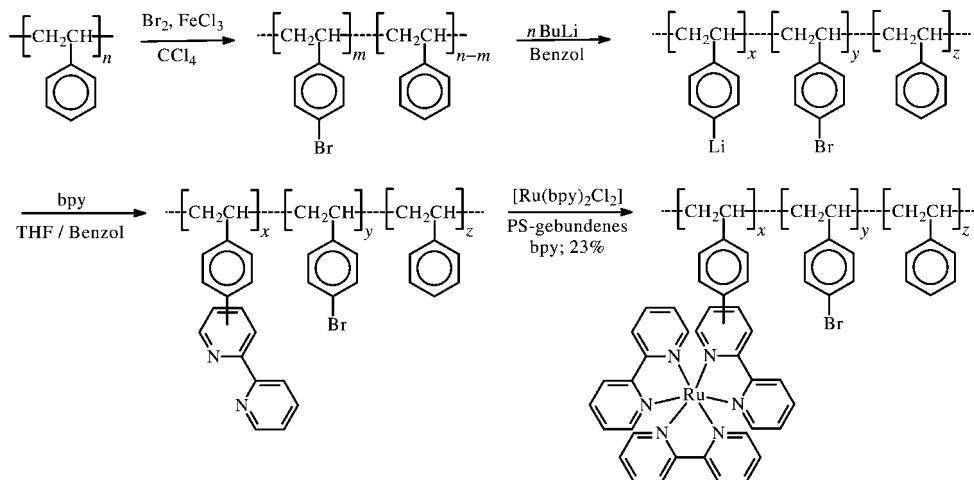


Abbildung 6. Synthese des ersten Polymers mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Komplexen in der Seitenkette.^[37, 38]

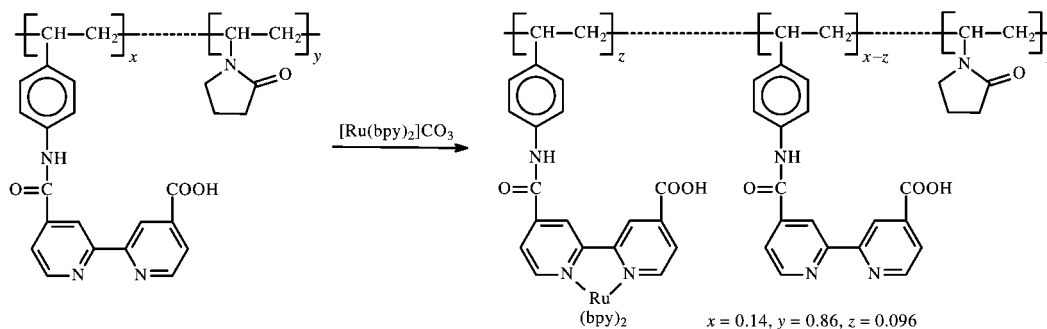


Abbildung 7. *p*-Aminostyrol-*N*-vinylpyrrolidon-Copolymer mit [Ru(bpy)₃]-Komplexen in der Seitenkette.^[40]

474 ns.^[39] Für den Energietransfer vom angeregten Zustand des Komplexes zum Methylviologen MV²⁺ wurde, wie auch bei monomeren Komplexen, eine Geschwindigkeitskonstante k_1 von ca. 10⁸ L mol⁻¹ s⁻¹ bestimmt.

Kaneko et al. synthetisierten aus *p*-Aminostyrol-*N*-vinylpyrrolidon Copolymere mit Tris(bipyridin) ruthenium(II)-Komplexen in der Seitenkette (Abbildung 7).^[40] 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure wurde dabei unter Bildung einer Amidbindung an die Polymerhauptkette geknüpft und das erhaltene Produkt anschließend mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2] \cdot \text{CO}_3$ umgesetzt. Auch die Copolymerisation von 4-Methyl-4'-vinylbipyridin und Styrol^[41] sowie die Synthese einer Vielzahl weiterer Copolymere aus Monomeren wie Acrylsäure, Methylmethacrylat oder *N*-Vinylpyrrolidon wurde von der Arbeitsgruppe um Kaneko durchgeführt.^[42–46] Die Lebensdauer τ des angeregten Zustands des Komplexes betrug ähnlich wie bei dem anfangs untersuchten System 430 ns, die Konstante k_1 lag bei $10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Einfluss anionischer und kationischer Seitengruppen auf das Quenching der photoangeregten Zustände wurde in späteren Studien untersucht.^[42–45]

Weitere Untersuchungen zur photochemischen Umwandlung von Sonnenlicht stammen von Sumi et al.,^[47] die 6-Vinylbipyridin und 4-Methyl-4'-vinylbipyridin in einer freien radikalischen Polymerisation zu Homopolymeren umsetzten (Synthese siehe Abbildung 8a, b). Während Poly(4-methyl-4'-vinylbipyridin) aufgrund

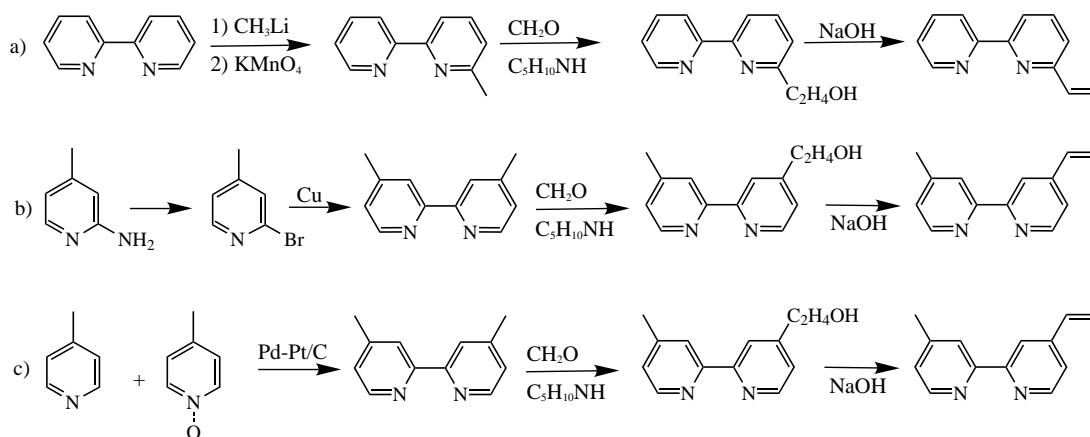


Abbildung 8. Vinyl-substituierte Bipyridine als Monomere für die radikalische Polymerisation.^[47, 48]

von Vernetzung unlöslich war, löste sich Poly(6-vinylbipyridin) in organischen Lösungsmitteln. Die Produkte der Komplexbildung mit einer Reihe von Übergangsmetallen erwiesen sich in beiden Fällen als unlöslich in organischen Lösungsmitteln, der Poly(6-vinylbipyridin)-Komplex war allerdings löslich in Wasser. Das vernetzte Poly(4-methyl-4'-vinylbipyridin) bildete in Wasser ein voluminöses Gel. In einer verbesserten Monomersynthese wurde 4-Methyl-4'-vinylbipyridin durch Pd-katalysierte Kupplung von Pyridin-*N*-oxid mit 4-Methylpyridin hergestellt (Abbildung 8c).^[48] Das aus diesem Monomer zugängliche Poly(4-methyl-4'-vinylbipyridin) war nicht vernetzt und deswegen in organischen Lösungsmitteln löslich.

Erste Versuche, Bipyridin-Metallkomplexe als Template in einer Polymermatrix zu fixieren, beschrieben Neckers und Gupta 1982.^[49] Ziel war es, durch Copolymerisation von 4'-Methyl-4-vinylbipyridin-Metallkomplexen mit Divinylbenzol und anschließendes Entfernen der Metallionen ein für diese Metallionen selektives Sorbens zu erhalten (Abbildung 9). Die beobachtete Selektivität erwies sich allerdings als zu gering für praktische Anwendungen.

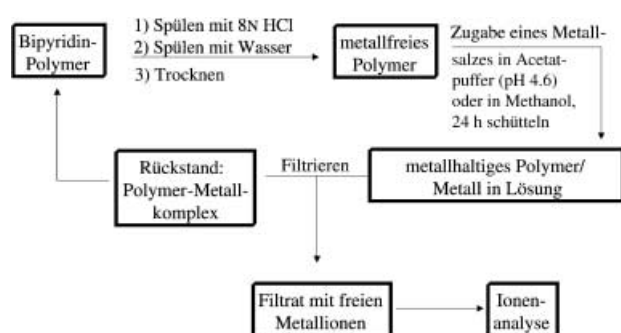


Abbildung 9. Sorptionsversuche mit Metallkomplex-geprägten Polymeren.^[49]

Die elektro- und photochemischen Eigenschaften von polymergebundenen Bipyridin-Ruthenium- und Bipyridin-Wolframkomplexen wurden auch von Kelly und Tinnemans et al. untersucht. Sie synthetisierten Copolymere aus 6-Styrolbipyridin und Styrol, Methylmethacrylat oder Maleinsäureanhydrid und versetzten diese mit Ruthenium- und Wolf-

ramionen.^[50] Anders als bei den Studien von Kaneko et al. wurde nach Bildung der Ru^{II}-Komplexe nur eine geringfügige Erhöhung der Geschwindigkeit für die Bildung von reduziertem Methylviologen MV⁺ beobachtet. Als Ursache für die unterschiedlichen Befunde wurde angenommen, dass die Komplexe unterschiedlich an das Polymer binden. Fischer synthetisierte Bipyridine mit langkettigen Substituenten durch Deprotonierung von 4,4'-Dimethylbipyridin mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und anschließende Zugabe von Bromdodecan oder Poly(vinylbenzylchlorid).^[51]

Auf der Suche nach katalytisch aktiven Polymeren zur Hydrolyse von Organophosphorsäureestern entwickelten Pitt et al. eine andere Syntheseroute für 4-Methyl-4'-vinylbipyridin.^[52] Ausgehend von 4,4'-Dimethylbipyridin gelangten sie über eine *N*-Oxid-Zwischenstufe zum Monochlor- und Mono(methylentriphenyl)phosphoniumchlorid, das zum Monovinyl-funktionalisierten Bipyridin umgesetzt wurde. Nach der Homopolymerisation erhielten sie ein unvernetztes, in organischen Lösungsmitteln gut lösliches weißes Polymer. Das Monomer wurde auch eingesetzt, um Polymere wie Poly(ethylenimin), Poly(vinylalkohol) oder Poly(4-vinylpyridin) mit Bipyridin-Seitenketten zu derivatisieren.^[52, 53] Auch polymere Amine (Abbildung 10) wurden beschrieben und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bei der Solvolyse von Organophosphorsäureestern untersucht.^[54] Die höchste Aktivität hatten dabei Bipyridin-Kupfer(II)-Komplexe, die die Halbwertszeit von Diisopropylfluorophosphat bei pH 7.6 und $c = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ von 800 auf 9 min verkürzten.

Meyer et al. stellten redoxaktive Polymere vor, die [Ru(bpy)₃]-Komplexe als Chromophore enthielten und sichtbares Licht absorbierten.^[55] Nach nucleophiler Substitution der Chlorsubstituenten in Poly(*m(p)*-(chlormethyl)styrol-*stat*-styrol) durch Alkoxide oder Amine wurden die Chromophore unter Bildung von Ether oder Amidgruppen an das Polymer gebunden (Abbildung 11). Neben einfach substituierten, unsymmetrischen Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Komplexen wurden Tris(bipyridin)osmium(II)-Komplexe und symmetrisch substituierte Ru-Komplexe als Chromophore eingesetzt. Dabei wurden sowohl Typ und Länge des Linkers als auch das Komplex/Polystyrol-Verhältnis variiert. Die Fähigkeit zum intramolekularen Energietransfer war bei den ether- und amidverknüpften Spezies deutlich unterschiedlich ausge-

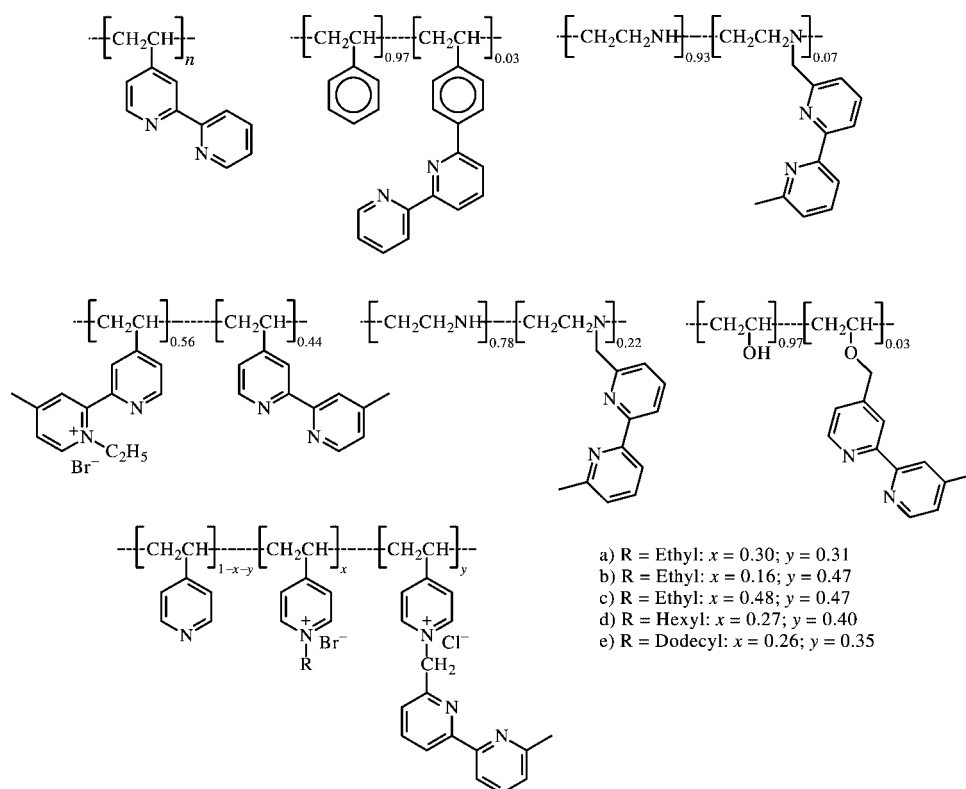


Abbildung 10. Polymere, deren Komplexe als Katalysatoren für die Hydrolyse von Organophosphat-estern eingesetzt wurden.^[52–54]

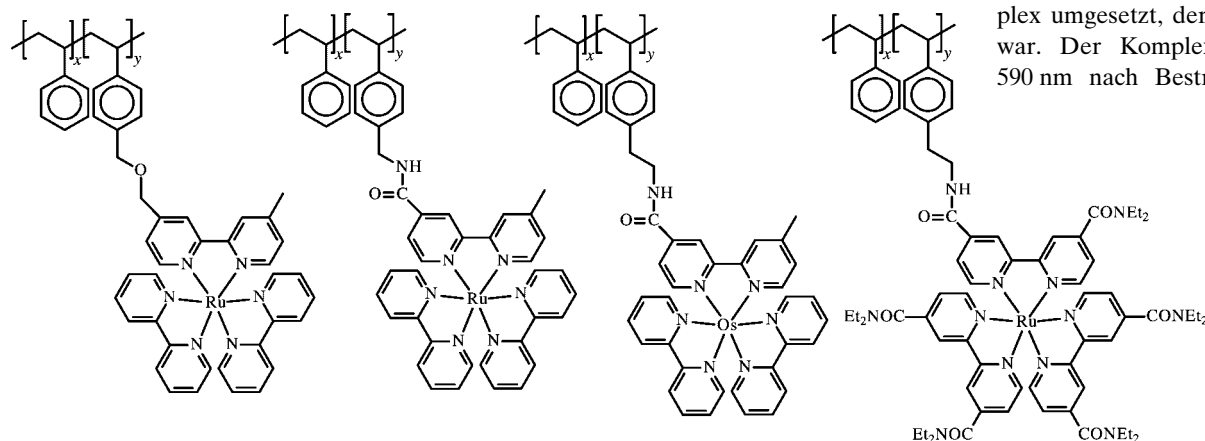


Abbildung 11. Polystyrole mit Bipyridin-Ruthenium- und Bipyridin-Osmiumkomplexen in der Seitenkette als Energietransferreagentien.^[55–61]

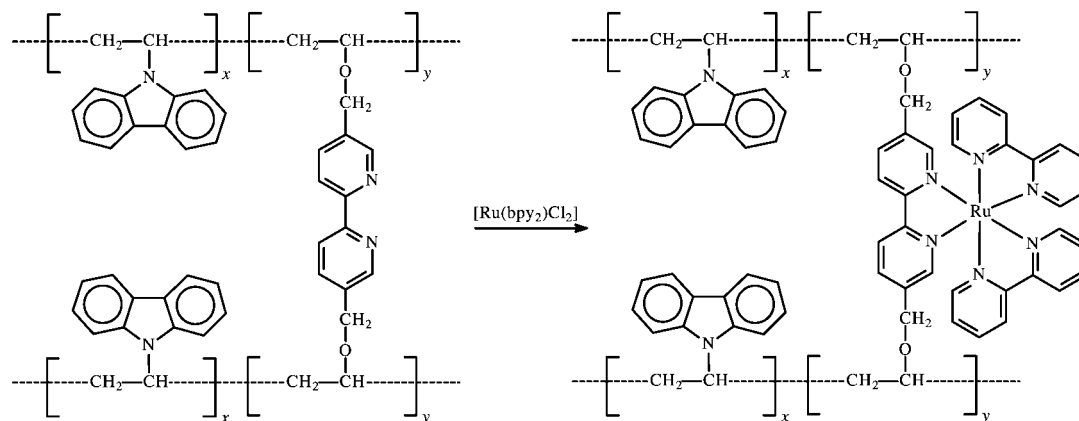


Abbildung 12. Synthese des ersten photoaktiven Polymer-Rutheniumkomplexes.^[64]

prägt.^[56–61] Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde die Elektrochemolumineszenz dieser Polymere in SiO_2 -Sol-Gel/Polymer-Kompositmaterialien untersucht.^[62, 63] Die Sole wurden dabei auf Indium-Zinn-Oxid(ITO)-Elektroden aufgebracht und spektroskopisch untersucht. Die dabei erhaltenen MLCT-Absorptionsspektren ähnelten den Spektren in Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$), die Emissionsspektren hingegen zeigten eine Blauverschiebung ähnlich wie in Wasser oder Ethanol. Die Lebensdauer der Emissionen in Lösung und Film variierte zwischen 294 und 648 ns.

Teilvernetztes Poly(*N*-vinylcarbazolvinylalkohole) mit seitenständigen Bipyridinruthenium-Chromophoren wurden 1999 von Farah und Pietro als Materialien für die Elektrolumineszenz beschrieben.^[64] Poly(*N*-vinylcarbazolvinylalkohol) wurde dazu zunächst mit Butyllithium und 5,5'-Di-brommethylbipyridin versetzt und anschließend mit Bis(bipyridin)ruthenium zu dem in Abbildung 12 gezeigten Polymer-Rutheniumkomplex umgesetzt, der bis 300°C stabil war. Der Komplex emittierte bei 590 nm nach Bestrahlung am Ab-

sorptionsmaximum bei 400 nm. Die Elektrolumineszenzeigenschaften von Poly(phenylenvinyl) mit seitenständigen Bipyridin- und Terpyridinkomplexen wurden von Chan und Wong untersucht (siehe Abbildung 57, Abschnitt 3.3).^[65]

Newkome und Yoneda setzten das ungewöhnliche Monomer 5-Vinyl-6,6'-dimethylbipyridin zur Herstellung von Homopolymeren ein (Abbildung 13).^[66] Das an der endständigen Doppelbindung substituierte Derivat wurde mit Styrol copolymerisiert.^[67] Beide Polymere wurden mit Metallionen versetzt und die resultierenden Komplexe NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. In weiteren Untersuchungen wurde eine katalytische Aktivität des Palladium(II)-Komplexes bei der Hydrierung einfacher Olefine wie (*E*)-Zimtsäure festgestellt.

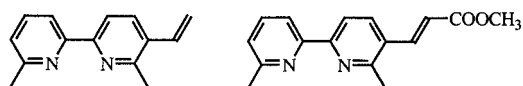


Abbildung 13. Von Newkome und Yoneda eingesetzte Monomere.^[66, 67]

Eine vollständige Charakterisierung von Polystyrol-gebundenen Bipyridin-Metallkomplexen mit IR-, Röntgen- und Photoelektronenspektroskopie, Thermogravimetrie, Differential-Scanning-Kalorimetrie, induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektroskopie und Elementaranalyse wurde kürzlich von Lei et al. beschrieben.^[68–72] Die Komplexe wurden mithilfe von Bipyridinliganden an das Polymer gebunden und freie Koordinationsstellen wie in Abbildung 14 gezeigt durch Bipyridin-, Oxim- oder Phenanthrolin-Einheiten abgesättigt. Die Materialien wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bei der Oxidation von Alkylbenzol und Cyclohexan in Gegenwart von molekularem Sauerstoff untersucht. Dabei wurden Reaktionsgeschwindigkeiten von

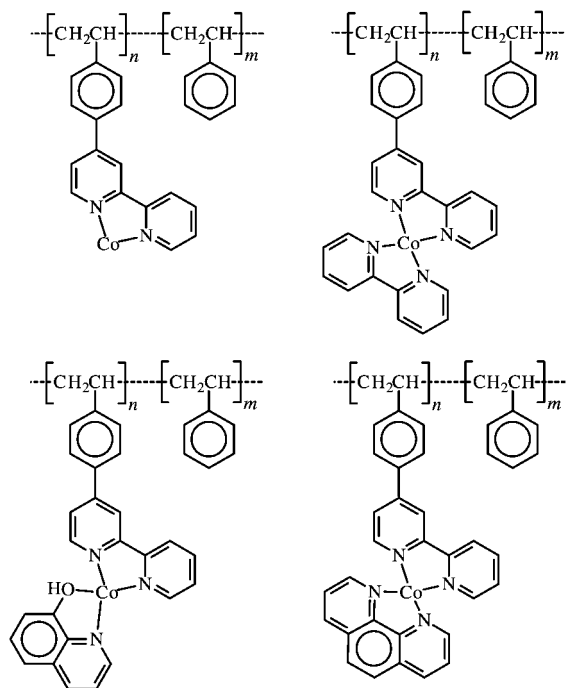


Abbildung 14. Polymere Katalysatoren für die Oxidation von Cycloalkanen nach Lei et al.^[68]

3.57×10^4 bis $3.83 \times 10^5 \text{ mL min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bei einer Selektivität für die Oxidation zum Keton und Alkohol zwischen 79 und 100 % bestimmt. Das Verhältnis Alkohol/Keton im Produkt kann über Additive oder den pH-Wert gesteuert werden.^[68–72]

Trumbo und Marvel berichteten über einen polymergebundenen Palladiumkatalysator für die Synthese von Harzen mit Acetylen-Endgruppen, der aus Palladiumdiacetat und einkristallinem Polyethylen mit seitenständigen Bipyridinliganden hergestellt wurde.^[73] Allerdings kam das Material aufgrund von Auslaugung, fehlenden Wiederaufbereitungsmöglichkeiten und niedrigen Ausbeuten nicht als Trägerkatalysator für die angestrebte Reaktion infrage.

Über eine ganze Serie von Copolymeren aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 4-Vinylpyridin oder 4-Methyl-4'-vinylbipyridin berichteten Miller und Lewis.^[74–78] Zugabe von FeSO_4 oder CuCl_2 zu Lösungen dieser Polymere führte zur Vernetzung unter Bildung von Hydrogelen. Die Arbeitsgruppe untersuchte den Mechanismus, die Kinetik und den Einfluss der Metallionen. Hydrogele auf der Basis von Bipyridin-haltigem Poly(oxazolin) wurden von Chujo et al. beschrieben.^[79, 80] Die Vernetzung und Quellung wurden in diesem Fall durch Zugabe von Co^{III} - und Fe^{II} -Ionen ausgelöst. Das Fe^{II} -haltige Gel war bei Raumtemperatur mehrere Tage stabil, in heißem Wasser löste es sich jedoch innerhalb von 30 Minuten. Das Co^{III} -haltige Gel war etwas weniger stabil als das Fe^{II} -haltige, aber stabiler als ein ebenfalls untersuchtes Ni^{II} -haltiges Gel. Nach Reduktion der Co^{III} - zu Co^{II} -Ionen erwies sich der Polymer-Ion-Komplex als zu instabil, um in Wasser ein Hydrogel zu bilden (Abbildung 15).

Stimulierbare Polymergele als neue Materialien für Sensoren, Aktuatoren oder Prozessoren wurden von Yoshida et al. untersucht,^[81–83] die temperatursensitives *N*-Isopropylacrylamid mit Bis(bipyridin)(4-methyl-4'-vinylbipyridin)ruthenium(II) copolymerisierten (Abbildung 16). Eintauchen des Materials in eine $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ -Lösung initiierte eine oszillierende Belousov-Zhabotinskii-Reaktion,^[84] und das Polymer begann ohne externe Stimulation periodisch zu quellen und zu schrumpfen. Abhängig von der Zusammensetzung der Umgebung oszillierte das Gel mit einer Periodizität von etwa 5 Minuten.

An einem ähnlichen Material, dem Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Komplex von *N*-Isopropylacrylamid-co-(2-(4-(4'-methylbipyridyl))ethylacrylat), untersuchten Miyashita et al. den Einfluss der Temperatur auf den Elektronentransfer vom Polymerkomplex zu Methylviologen.^[85] Sie beobachteten im globulären Zustand eine vier- bis fünfmal höhere Geschwindigkeit als im entknäulten Zustand. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von ähnlichen Ergebnissen, die mit einer Pyrenmarkierten Probe erhalten wurden. Es könnte bedeuten, dass im globulären Zustand die hydrophilen Rutheniumkomplexe an der Oberfläche der hydrophoben Polymermatrix angeordnet werden und dadurch für das Methylviologen leichter zu erreichen sind (Abbildung 17). Zur Untersuchung weiterer photochemischer Eigenschaften dieser Materialien wurden Langmuir-Blodgett-Filme der Polymere als Monolagen auf ITO hergestellt.^[86–89] Bei Belichtung der Filme in Gegenwart eines Elektronendonors wurde ein anodischer Photostrom von typischerweise 20 nA gemessen.

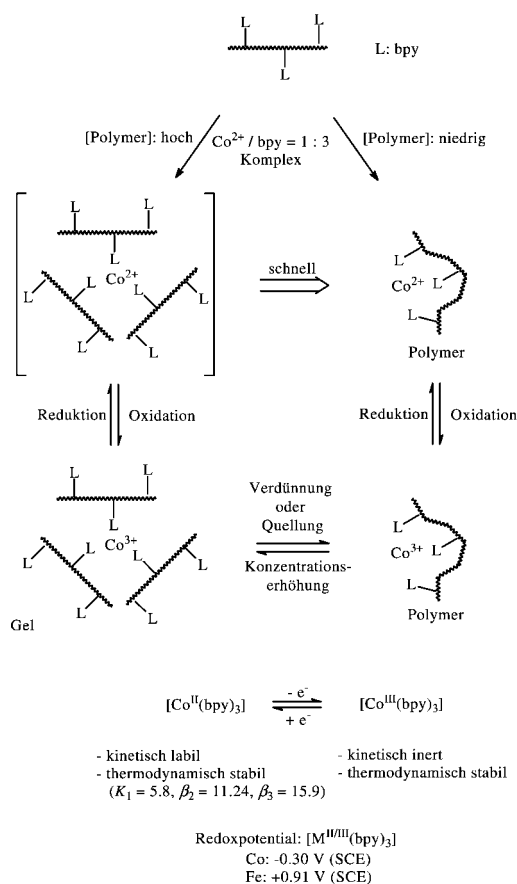


Abbildung 15. Thermisch und oxidativ reversible Bildung von Hydrogelen nach Chujo et al.^[79, 80]

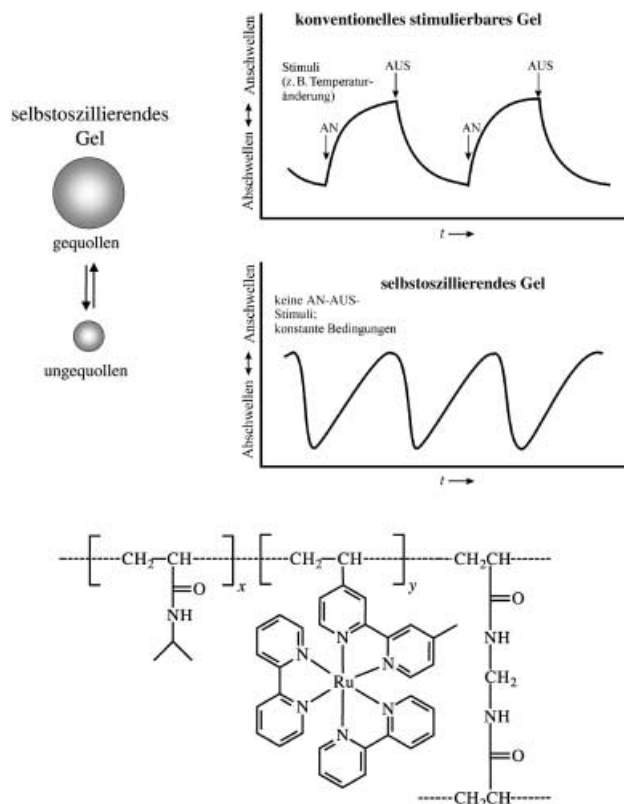
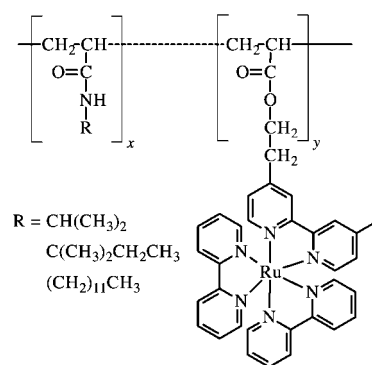
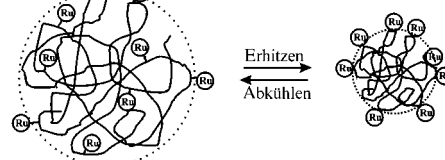


Abbildung 16. Selbstoszillierende Gele auf Basis von *N*-Isopropylacrylamid und Bipyridin-Rutheniumkomplexen.^[81]



Polymer mit seitenständigen Rutheniumkomplexen



Polymer mit seitenständigen Pyreneinheiten

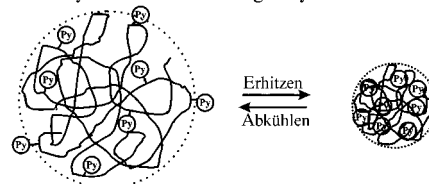


Abbildung 17. Oben: Thermoempfindliches Polymer mit seitenständigen Rutheniumkomplexen; unten: Im globulären Zustand befinden sich die hydrophilen Rutheniumkomplexe an der Oberfläche, während die hydrophoben Pyreneinheiten innerhalb der Polymermatrix angeordnet sind.^[85-88]

Bartsch et al. beschrieben kürzlich 26 komplexierende Copolymere für die Sorption von Schwermetallionen.^[90] Die Polymere wurden durch freie radikalische Copolymerisation von Komplexbildnern wie 4-Methyl-4'-vinylbipyridin, 2-Vinylpyridin oder 4-Vinylpyridin mit Dimethacrylaten als Vernetzungsmittel hergestellt (Abbildung 18). Polymere mit Bipyridinliganden erwiesen sich als effektivere Reagentien für die Metallionensorption. Darüber hinaus wurden hohe Selektivitäten dieser Polymere für Cu^{II} (gegenüber Co^{II} und Ni^{II}) und für Hg^{II} (gegenüber Cd^{II}) festgestellt.

Antonietti et al. stellten eine Microlatexdispersion mit einer Oberfläche von $120 \text{ m}^2 \text{ g(Polymer)}^{-1}$ her.^[91] Das Bipyridin-haltige Polymer wurde durch radikalische Copolymerisation von Styrol und 10 Gew.-% 6'-Methylbipyrid-6-yl-methylmethacrylat oder 4-(6'-Methylbipyrid-6-yl-methoxy)butylmethacrylat in Gegenwart eines Vernetzungsmittels synthetisiert (Abbildung 19). Experimente mit Übergangsmetallionen ergaben, dass sich die Bipyridingruppen an der Oberfläche der Latexpartikel befinden und für die Metallionen gut zugänglich sind.

Ein völlig anderes System präsentierten 1999 Lindsell et al.^[92] die neue Polydiacetylene mit seitenständigen Bipyridinliganden für einen Einsatz in der nichtlinearen Optik synthetisierten (Abbildung 20). Die durch Reaktion von Carboxy-funktionalisierten 1,3-Diynen mit 5-Aminobipyridin zugänglichen Amid-Monomere wurden bei Raumtemperatur durch UV- oder γ -Bestrahlung zu einem unlöslichen Material

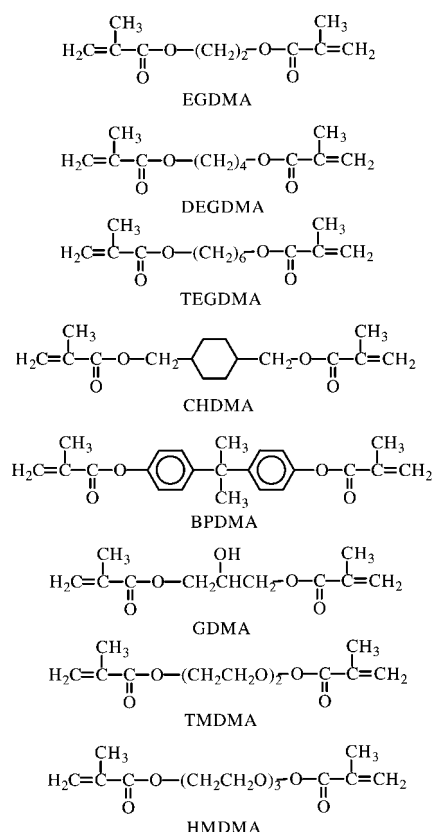


Abbildung 18. Dimethacrylate als Vernetzungsmittel für die Herstellung von Copolymeren zur Sorption von Metallionen.^[90]

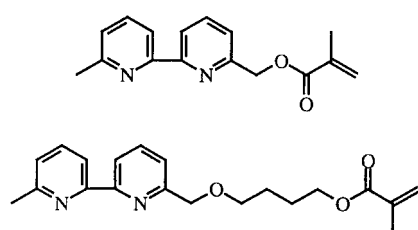


Abbildung 19. Methacrylat-funktionalisierte Bipyridinliganden zur Herstellung von metallkomplexierenden Microlatexdispersionen.^[91]

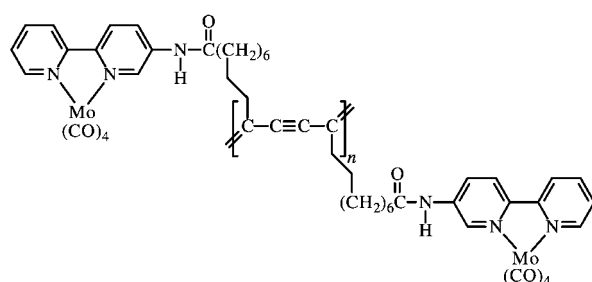


Abbildung 20. Funktionalisiertes Poly(diacetylen) zur Verwendung in der nichtlinearen Optik.^[92]

polymerisiert. Durch Zugabe der entsprechenden Metallionen wurden lösliche polymere Ruthenium(II)- und Molybdän(0)-Komplexe erhalten. Die linearen Absorptionskoeffizienten für den Ru^{II}- und Mo⁰-Polymerkomplex betrugen 25,8 bzw. 33,2 cm⁻¹, die nichtlinearen Absorptionskoeffizienten lagen bei -6,5 bis -8,5 cm GW⁻¹.

2.3. Polymere mit Bipyridinliganden in der Polymerhauptkette

Yamamoto et al. führten umfassende Untersuchungen zu Polymeren mit Bipyridinliganden in der Polymerhauptkette durch.^[93–104] In den ersten Arbeiten wurden 5,5'-Dihalogebipyridine in Gegenwart von Nickel(0)-Katalysatoren zu relativ niedermolekularen Polymeren ($\bar{M}_w = 3800 \text{ g mol}^{-1}$, Polymerisationsgrad(DP) = 21) umgesetzt.^[93–95] Während für diese Polymere ausschließlich Ameisensäure als Lösungsmittel geeignet war, waren metallhaltige Oligomere ($\bar{M}_w = 1500 \text{ g mol}^{-1}$) in Wasser löslich.^[102] Die löslichen Polymer-Platin- und Polymer-Rutheniumkomplexe können als Photokatalysatoren für die H₂-Entwicklung aus wässrigen Medien eingesetzt werden.^[101, 102] Die eingestrahelte Energie kann auf andere Molekülteile übertragen werden und dort zur Lichtemission anregen (Abbildung 21, oben).^[99] Die Absorption bei 350 nm wurde der Poly(bipyridin)-Einheit, die Fluoreszenz bei 640 nm dem Rutheniumkomplex zugeordnet. Durch Verwendung von 6,6'-Dihexyl-substituierten Bipyridinen konnte der Polymerisationsgrad auf 65 gesteigert werden ($\bar{M}_w = 21\,000 \text{ g mol}^{-1}$); die so erhaltenen Polymere waren auch in unkomplexiertem Zustand löslich.^[97, 98] Die sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten beeinträchtigten jedoch die Konjugationslänge in diesen Systemen.

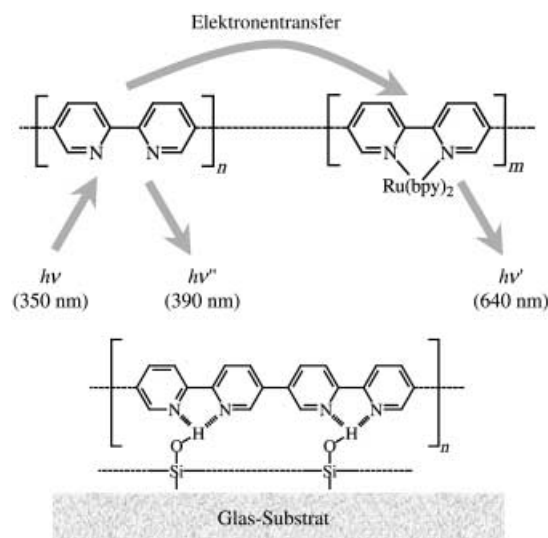


Abbildung 21. Oben: Transfer von eingestrahelter Energie auf andere Molekülteile; unten: Koordination von Bipyridineinheiten an Si-O-H-Gruppen.^[93–96, 98–103]

Cu^{II}-Komplexe der 6,6'-Dimethyl- und der 6,6'-Dihexyl-substituierten Polymere wurden auf ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht.^[100] Es konnte gezeigt werden, dass sich aus dem Vakuum abgeschiedenes Poly(bipyridin) parallel zu einer Glas-Substratoberfläche orientiert (Abbildung 21, unten), ein Befund, der mit einer Koordination der Poly(bipyridin)-Moleküle an das Substrat erklärt wurde.^[98]

Sassoon beschrieb 1985 ein aus zwei Elektrolyten bestehendes System zur Energiespeicherung aus kovalent an Poly(3,3-jonen)-Polyelektrolyte gebundenen Tris(bipyridin)-

ruthenium-Einheiten und *N,N,N,N*-Tetraalkyl-*p*-phenylendi-amin-Derivaten, die an einem ähnlichen Polyelektrolyten verankert waren (Abbildung 22).^[105] Es wurde festgestellt, dass die Inhibitorwirkung um mehr als fünf Größenordnungen höher war als bei dem inversen Elektronentransfer zwischen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ und dem Radikalkation von *N,N,N,N*-Tetraalkyl-*p*-phenylendiamin.

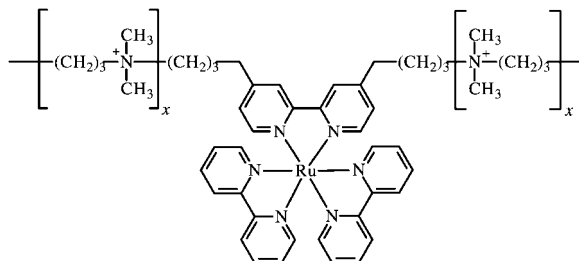


Abbildung 22. Kovalent an ein Polyelektrolyt gebundener Photosensibilisator nach Sassoon.^[105]

In einem ausgeklügelten Ansatz zur Herstellung von metallionensensitiven Polymeren verwendeten Wasielewski und Wang Polymere aus konjugierten Oligo(*p*-phenylenvinyl)-Einheiten, die in einer Wittig-Reaktion in 5,5'-Position kovalent über Bipyridingruppen verknüpft worden waren.^[106] Wie in Abbildung 23 dargestellt, wurden zwei Polymere mit

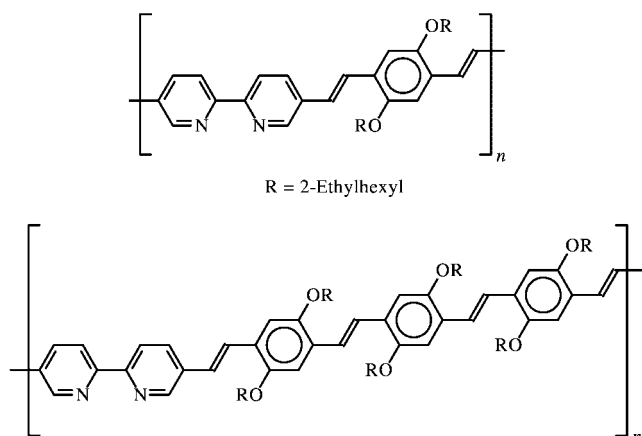


Abbildung 23. Partiell konjugierte ionensensitive Polymere.^[106]

unterschiedlichen Segmentlängen untersucht. Die freien Bipyridingruppen liegen dabei in einer transoiden Konformation vor, mit einem Diederwinkel von etwa 20° zwischen den Ebenen der Pyridinringe (Abbildung 24). Die Komplexbildung zwingt die verdrillten Bipyridingruppen in eine cisoidale Konformation und verbessert so die Konjugation in der Polymerkette; als Folge davon ändern sich die optischen Eigenschaften. Durch Zugabe von Pd^{II} -Ionen zu dem in Abbildung 23 oben dargestellten Polymer verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 455 nach 564 nm. Die Komplexbildung mit anderen Metallionen führt zu Verschiebungen der Absorptionsmaxima um 38 bis 112 nm. Chen et al. untersuchten den Einfluss der π -Konjugation auf die Photophysik und die Anregungsdynamik bei diesen Polymeren.^[107] Ver-

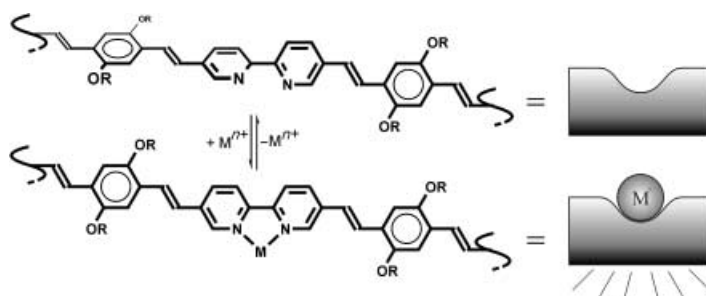


Abbildung 24. Chelatbildung mit Metallionen zwingt die Bipyridingruppen aus der verdrillten in die planare Konformation und verstärkt dadurch die Konjugation.^[106]

glichen mit den Homopolymeren fanden sie neben einer Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren eine spektrale Diffusion in der stimulierten Emission und eine Steigerung der Photolumineszenzquantenausbeute und -lebensdauer. Ionochrome Effekte und die Struktur der metallhaltigen Polymere sind in einer jüngeren Arbeit beschrieben.^[108]

Photorefraktive Copolymere aus *p*-Phenylenvinyl und Tris(bipyridin)ruthenium- oder Tris(bipyridin)osmiumkomplexen für die nichtlineare Optik wurden von Yu et al. durch Heck-Kupplung synthetisiert.^[109, 110] Dabei wurden mehrere Polymere mit unterschiedlichen Substituenten und damit unterschiedlicher Löslichkeit erhalten (Abbildung 25). In einem Fall wurden nicht die Iod-substituierten Bipyridinkomplexe in einer Heck-Reaktion eingesetzt, sondern die freien Liganden in einer Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion behandelt und das resultierende Polymer anschließend mit Bipyridin- Ru^{II} -Komplexen weiter umgesetzt (Abbildung 26). Ein weiteres Beispiel für konjugierte organische Polymere stammt von Klemm et al.,^[111, 112] die ebenfalls in einer Heck-Reaktion 5,5'-Dibrombipyridin und substituierte Phenyl-diacylenderivate zu Polymeren mit steifer Hauptkette und Molekulargewichten bis zu 23000 g mol^{-1} kuppelten (Abbildung 27 a). Die Polymere wurden durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC) und Dampfdruck-Osmometrie charakterisiert. Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f zwischen 71 und 96 % machen diese Polymere zu aussichtsreichen Kandidaten für LED-Anwendungen oder für Laserfarbstoffe. Entsprechende Polymer-Metallkomplexe sind bislang nicht beschrieben. Über konjugierte Polymere mit Arylen-Ethylen-Architektur und Bipyridin-Rhenium(II)-Baueinheiten berichteten Schanze et al. (Abbildung 27 b).^[113–115] Ähnlich wie bei den von Wasielewski und Wang beschriebenen Systemen (Abbildung 23)^[106] wurde auch hier die cisoidale Konformation der Bipyridin-Metallkomplexe erzwungen und zur Verlängerung der Konjugationslänge genutzt. Sämtliche Polymere fluoreszierten bei 435 nm (2.85 eV) bei 298 K; mit zunehmendem Rheniumgehalt wurde die Fluoreszenz allmählich gelöscht.

Thermisch sehr stabile Bipyridin-haltige Poly(benzobis(oxazole)) und Poly(benzobis(thiazole)) wurden von Evers und Moore beschrieben,^[116] die Bipyridin-4,4'-dicarbonsäurechlorid mit Terephthalsäure und 4,6-Diamino-1,3-benzoldiol copolymerisierten. Die Polymere blieben bei 316°C über eine Woche unverändert. Chan et al. berichteten später über

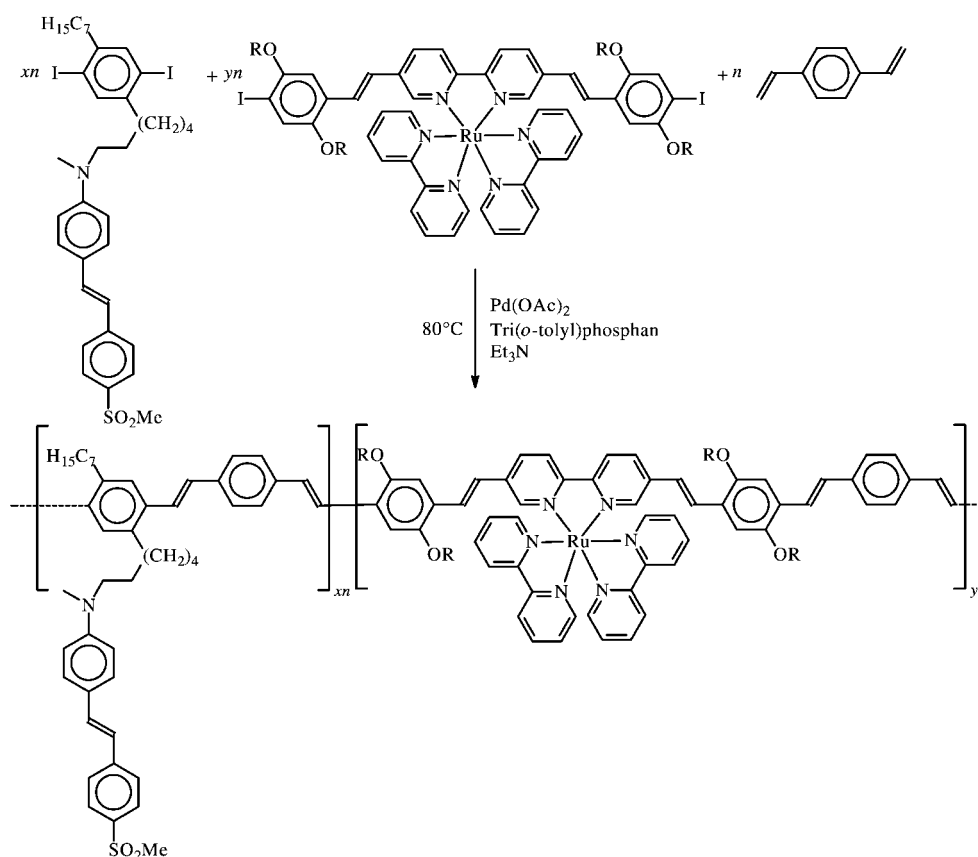


Abbildung 25. Heck-Reaktion von Alken mit Aryliodid zur Polymersynthese.^[110]

eine ganze Serie von Bipyridin-haltigen Poly(benzobis(oxazolen)) und Poly(benzobis(thiazolen)).^[117, 118] Die Polymerisation gelang durch Polykondensation von Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure oder Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure und Diaminobenzodiolen in Polyphosphorsäure (Abbildung 28). Die Polymere sind unter Stickstoff und Luft bis 650 bzw. 590 °C thermisch stabil. Für die Polymere der Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure in Methansulfonsäure wurde eine lyotrope flüssigkristalline Phase beobachtet, die Polymere der Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure waren hingegen ausschließlich isotrop. Nach Bildung der Polymer-Rutheniumkomplexe stieg die Ladungsträgerbeweglichkeit in dem Material um zwei Größenordnungen auf $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Benzobis(azol)polymere mit steifen Ketten auf Bipyridin-5,5'-diyl-Basis sowie Poly(benzobis(thiazole)) und Poly(benzobis(oxazole)) wurden von Tan et al. beschrieben (Abbildung 29).^[119] Durch Dotierung mit AgNO_3 konnte die Leitfähigkeit der Polymere von 10^{-10} – 10^{-8} Scm^{-1} auf 10^{-5} – 10^{-4} Scm^{-1} erhöht werden. Bei Reduktion der Ag^+ -Ionen zu Ag^0 mit NaBH_4 erhöhte sich die Leitfähigkeit weiter auf 25 – 42 Scm^{-1} .

Chan et al. präsentierten in einer jüngeren Arbeit eine Vielfalt von Bipyridin-haltigen Polyamiden (Abbildung 30a) und Polyestern (Abbildung 30b).^[120, 121] Die Polyamide wurden nach der Methode von Yamazaki unter Verwendung von Pyridin und Triphenylphosphit synthetisiert. Die Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure-Polymere wiesen höhere Viskositäten und Zersetzungstemperaturen (300–500 °C) auf als die Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure-Analoga. Die Polyester wurden durch

Alkoholyse von Bipyridinsäurechloriden oder durch Umesterung hergestellt. Ihre Zersetzungstemperaturen lagen in einem engeren Bereich als die der Polyamide (320–440 °C). Eine Bestimmung der Molmassen durch GPC war wegen der Unlöslichkeit der Polymere in gängigen Lösungsmitteln nicht möglich. Statische Lichtstreuungsmethoden ergaben für die Polyamide Molmassen von $\bar{M}_w = 20000$ bis 40000 g mol^{-1} . Durch Umsetzung der Polymere mit Bis(bipyridin)rutheniumkomplexen gelang der Einbau von Metallionen in die Polymerstruktur.

Thermotrope flüssigkristalline Polyester mit Bipyridineinheiten als Mesogene (Abbildung 31) wurden von Hanabusa et al. beschrieben.^[122] Polyester mit Alkylketten als Cokomponenten zeigten bei niedrigen Konzentrationen und in Gegenwart von Metallionen smektisches Verhalten.

Aromatische Polyester bildeten nematische Mesophasen; dabei wurden unabhängig von der Art und der Menge der zugegebenen Metallionen zwei endotherme Übergänge bei 114 °C und 135 °C gefunden. Die strukturellen Eigenschaften der Polyester- Cu^{II} -Komplexe wurden mit EPR-Spektroskopie untersucht. Rubner et al. beschrieben später die Synthese von ähnlichen Polyestern durch Umsetzung von 4,4'-Bis(hydroxymethyl)bipyridin und Dodecandioyldichlorid in THF in einer modifizierten Schotten-Baumann-Reaktion.^[123, 124] Da das erhaltene Polymer nur schlecht löslich war, wurde zunächst Bis(hydroxymethyl)bipyridin mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ behandelt und der resultierende Komplex anschließend mit Dodecandioyldichlorid zu einem Polymer mit einer mittleren Molmasse von etwa 5500 g mol^{-1} umgesetzt. Mit PF_6^- als Gegenion war das Polymer löslich in Aceton, nach Austausch von PF_6^- durch Cl^- dagegen nur in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol. Die Materialien wurden zur Herstellung lichtemittierender Bauelemente durch Spin-Coating oder schichtweise Selbstorganisation verwendet. Die durch Spin-Coating hergestellten Bauelemente erzeugten ein maximales Lumineszenzniveau von 250 bis 300 cd m^{-2} bei einer externen Quantenausbeute von 0,2 % Photonen pro Elektron. Das maximale Lumineszenzniveau der Anordnungen aus sequentiell adsorbierten Schichten von Polyester und Poly(acrylsäure) betrug 40 – 50 cd m^{-2} bei einer externen Quantenausbeute von 1 bis 3 % Photonen pro Elektron.^[123, 124]

Acyclische und cyclische Bipyridyldiamino-Einheiten in der Polymerhauptkette von Polyamiden und Polyharnstoffen wurden von Pappalardo et al. beschrieben.^[125, 126] Die Poly-

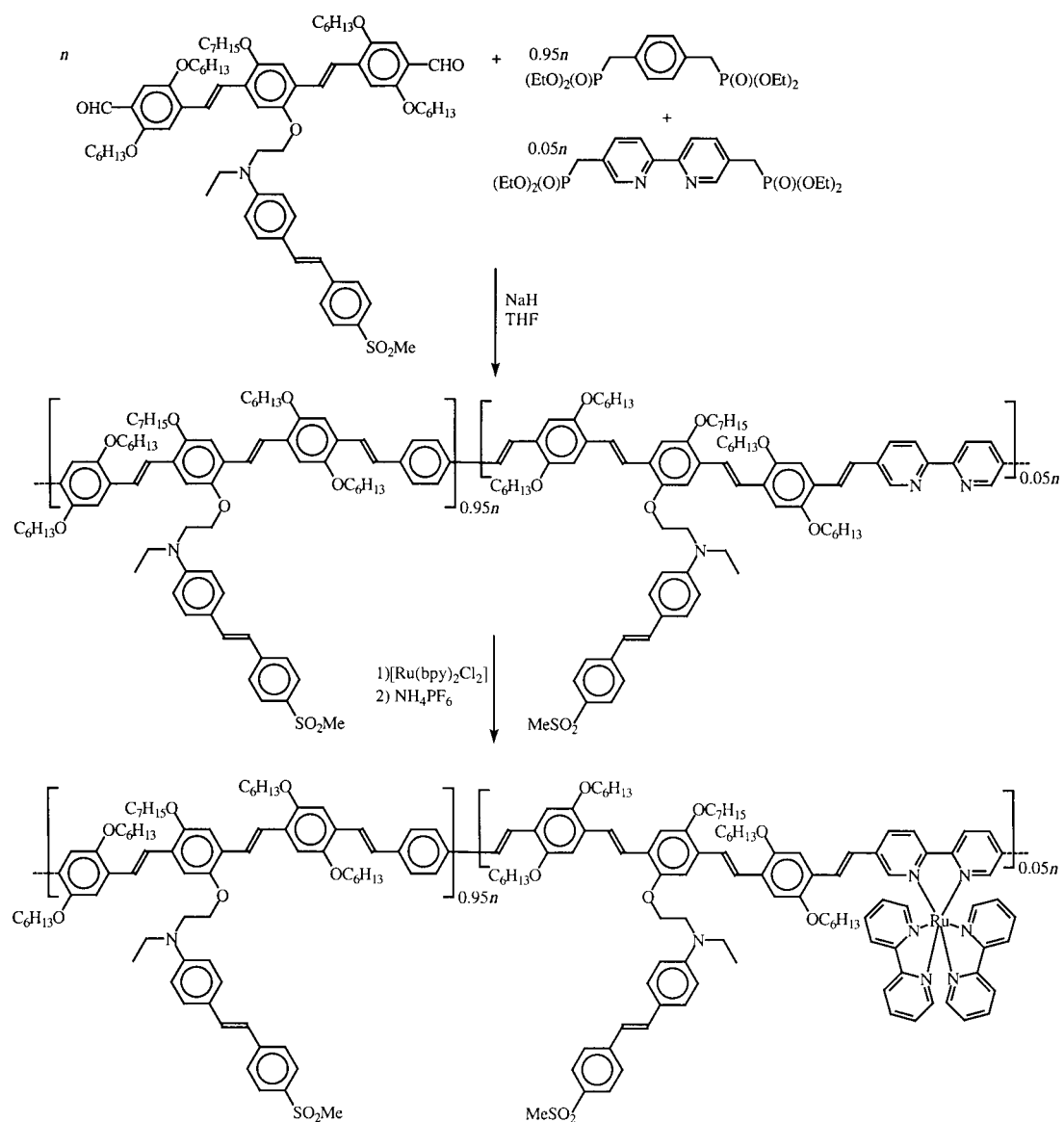
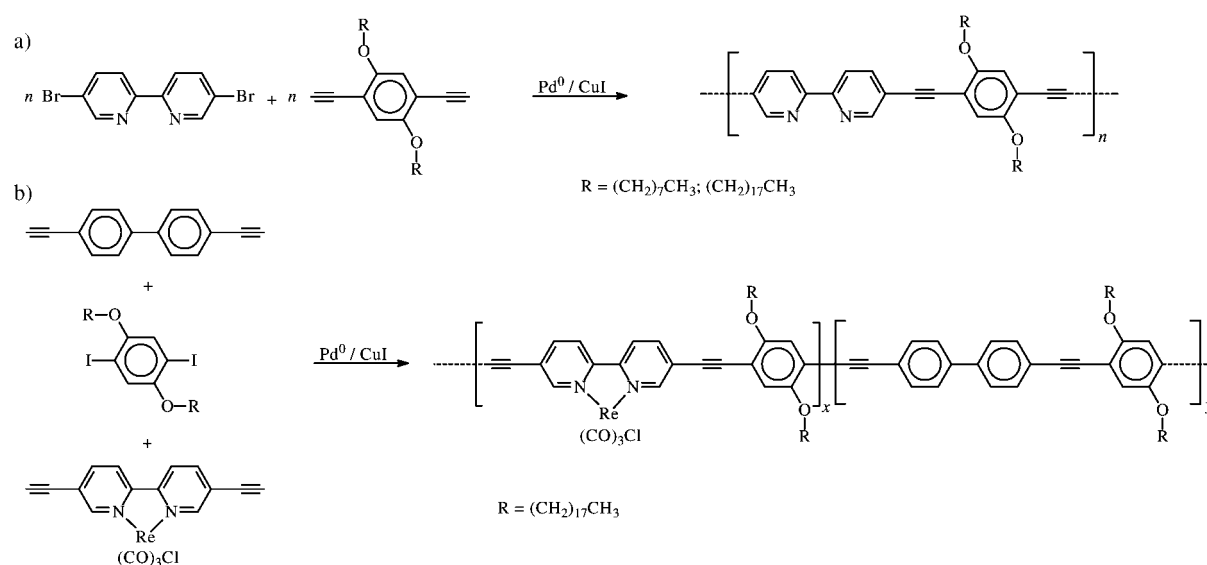
Abbildung 26. Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion zur Synthese von photorefraktiven Polymeren.^[110]

Abbildung 27. Konjugierte Polymere auf Bipyridin- und Aryldiacetylen-Basis. a) Lit. [111, 112], b) Lit.[113].

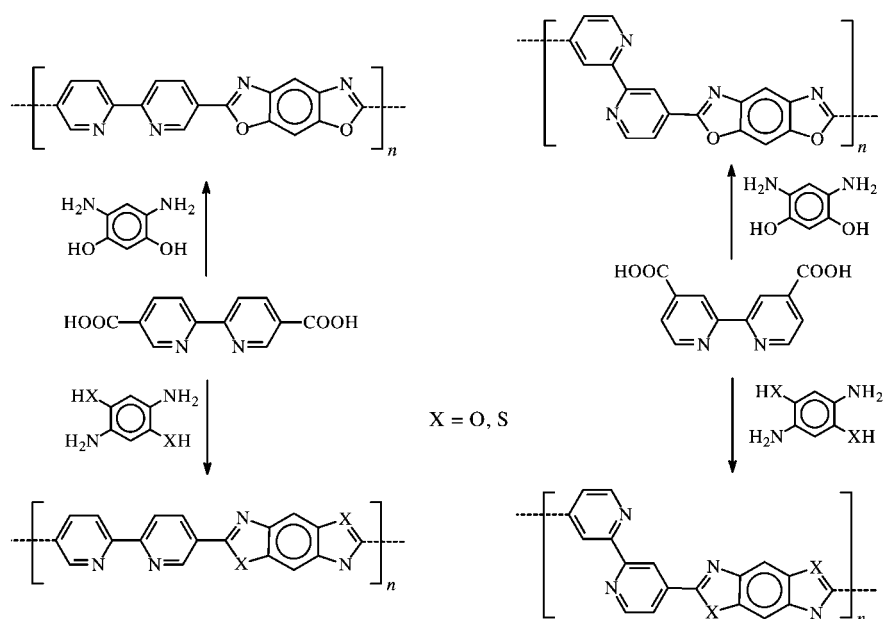


Abbildung 28. Poly(benzobis(oxazolen)) und Poly(benzobis(thiazolen)) mit Bipyridinliganden in der Polymerhauptkette.^[117]

mere mit acyclischen Bipyridineinheiten bildeten stabile Komplexe mit Co^{II} , Cu^{II} und Ni^{II} , die cyclischen Analoga wiesen eine besonders gute Affinität für Cu^{II} auf (Abbildung 32). Die Polymere wurden NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert und ihr thermisches Verhalten untersucht. Die Polyamide waren bis über 400°C thermisch stabil, während sich die Polyharnstoffe zwischen 300 und 400°C zersetzten. Die ersten Bipyridin-haltigen Polyharnstoffe auf der Basis von 4,4'-Diaminobipyridin und Toluoldiisocyanat wurden von Neckers et al. synthetisiert.^[127–129] Auf der Suche nach Katalysatoren zur Hydrierung und Epoxidierung von Olefinen sowie zur Aldolkondensation untersuchte die Arbeitsgruppe auch die Komplexeigenschaften der Polymere insbesondere mit Cobalt-, Palladium- und Vanadiumionen. Neben löslichen linearen Polymeren wurden auch vernetzte, unlösliche Polymere hergestellt. Auch Polyamide und ihre Pd^0 - und Rh^{III} -Komplexe wurden untersucht.^[130, 131]

Kurita und Williams berichteten 1973 über hitzeresistente Polyimide aus 5,5'-Diaminobipyridin und aromatischen Tetracarbonsäureanhydriden,^[132–134] auch ähnlich aufgebaute Poly(amidoimide) wurden beschrieben. Bei den meisten dieser Polymere sind die Pyridinringe der Bipyridineinheit

über ein Heteroatom oder eine funktionelle Gruppe X ($\text{X} = \text{S}$, NH , SO oder SO_2) verknüpft (Abbildung 33). Yang et al. beschrieben eine Reihe von Polyimiden mit der 2,2'-Bipyridineinheit (Abbildung 33 oben, $\text{X} = -$).^[135] Zur Synthese wurde 5,5'-Diaminobipyridin mit drei unterschiedlichen aromatischen Dianhydriden polykondensiert und das Reaktionsgemisch anschließend durch Erhitzen zu Polyimiden umgesetzt. Die Polymere sind thermisch außerordentlich stabil; so wurde im Temperaturbereich von 480 bis 580°C ein Gewichtsverlust von nur 5% festgestellt. Übergangsmetallkomplexe dieser Polymere wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität der Komplexe in der Reihe $\text{Zn}^{\text{II}} > \text{Co}^{\text{II}} > \text{Cu}^{\text{II}}$ abnimmt.

Die Ausbeuten an 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on lagen zwischen 6 und 32% . Kürzlich wurden von Chen et al. neuartige Polyimide (Abbildung 34) auf Bipyridinbasis synthetisiert^[136] und der Einfluss der Koordination von Nickelmalenonitrildithiolat auf die thermische Stabilität der Polymere untersucht. Sie bestimmten eine erhöhte Glasübergangstemperatur (270 – 320°C) und Zersetzungstemperaturen von 370 bis 520°C . Biswas und Majumdar beschrieben 1991 die Reaktion von Pyromellithdianhydrid mit unsubstituiertem Bipyridin.^[137, 138] Unseres Wissens sind die gezeigten Strukturen allerdings anzuzweifeln und werden deshalb hier nicht weiter berücksichtigt.

Kira et al. synthetisierten Poly(disilan-2,2'-bipyridin-5,5'-diyl) und Poly(silylan-2,2'-bipyridin-5,5'-diyl) sowie die entsprechenden Rutheniumkomplexe (Abbildung 35).^[139] Die Polymer-Rutheniumkomplexe erwiesen sich bei MLCT-Anregung als photoleitfähig. In einer sandwichartigen Zelle mit Aluminium und ITO als obere bzw. untere Elektrode wurde nach Anlegen einer Spannung von 6 V bei 470 nm ein maximaler Photostrom von $1.8 \times 10^{-13}\text{ A}$ gemessen. Weitere optische Eigenschaften wurden in einer späteren Veröffentlichung beschrieben.^[140] Über eine nichtkovalente Polymerisation von Bis(bipyridin)alkanen berichteten 1999 Ching

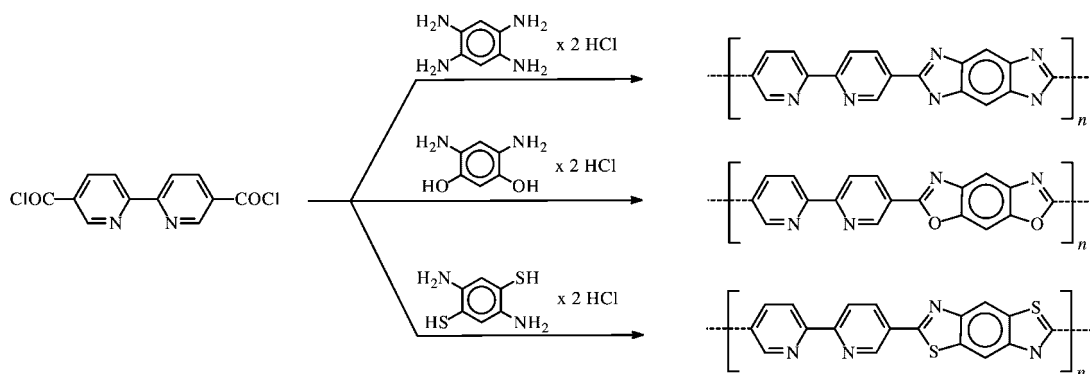


Abbildung 29. Synthesewege zu Poly(benzobis(oxazolen)) und Poly(benzobis(thiazolen)).^[119]

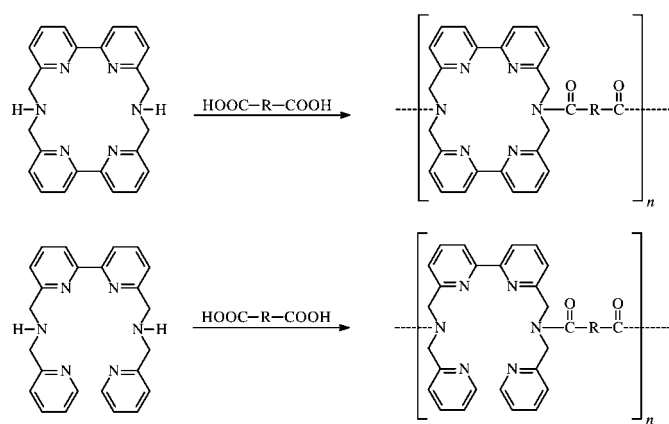


Abbildung 32. Polyamide und Polyharnstoffe mit cyclischen und acyclischen Bis(bipyridin)-Einheiten nach Pappalardo et al.^[125, 126]

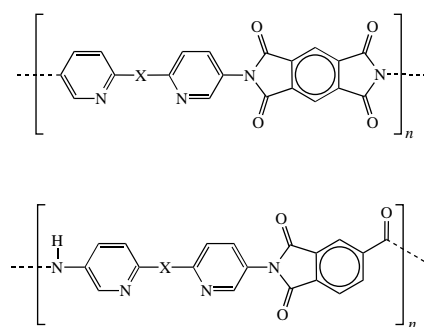


Abbildung 33. Polyimide und Polyamide ($X = \text{—}, \text{S}, \text{SO}, \text{SO}_2, \text{NH}$), synthetisiert aus 5,5'-Diaminobipyridinderivaten.^[132, 133]

und Elliott.^[141] Durch Zugabe von Eisen- und Cobaltionen zu durch Spin-Coating erzeugten Filmen aus den in Abbildung 36 gezeigten Monomeren wurden stark vernetzte elek-

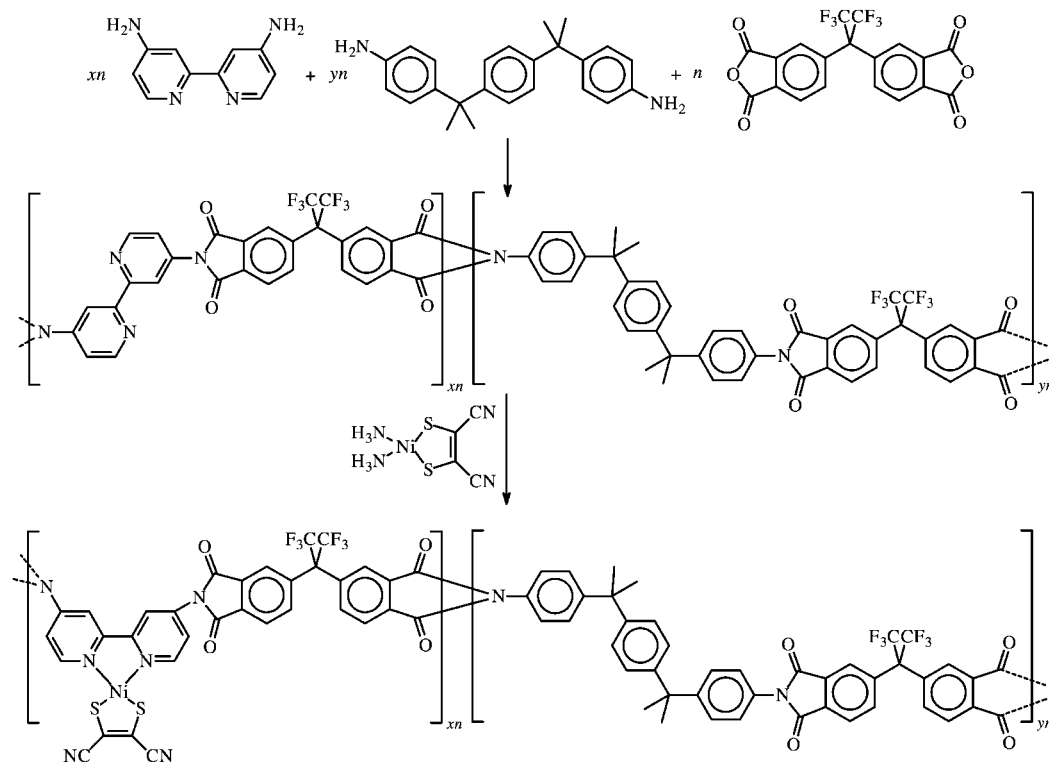


Abbildung 34. Polyimid-Copolymere mit Bipyridinliganden in der Polymerhauptkette.^[136]

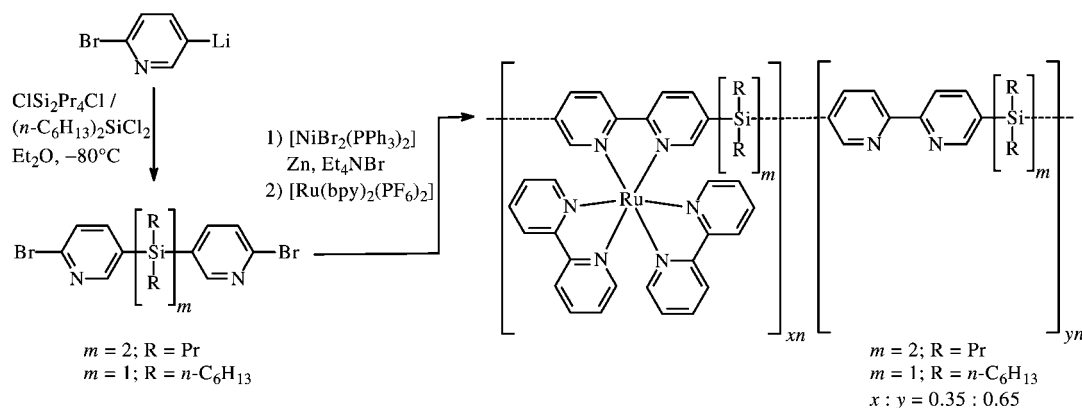


Abbildung 35. Synthese von σ - π -alternierenden Copolymeren und Rutheniumkomplexen nach Kira et al.^[139, 140]

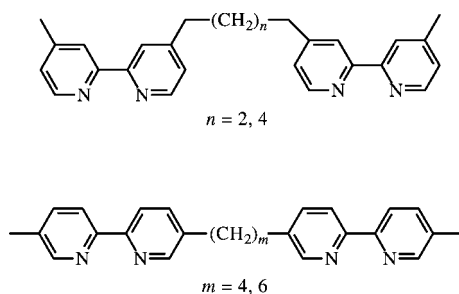


Abbildung 36. Liganden, aus denen bei Zugabe von Metallionen koordinativ verknüpfte Polymerfilme entstehen.^[141]

troaktive Koordinationspolymere erhalten, wobei der Alkyl-linker zwischen den Bipyridineinheiten 2, 4 oder 6 Methylgruppen enthielt. Der Ladungsträgertransport in den Fe^{II} -haltigen Polymerfilmen wurde chronoamperometrisch bestimmt ($D^{1/2}C = 9.5 \times 10^{-8} - 2.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$ (298 K); D = Ladungsträgerdiffusion, C = Konzentration der redoxaktiven Stellen). Bei Polymeren, in denen die Bipyridineinheiten in 4-Position verknüpft sind, nimmt $D^{1/2}C$ mit zunehmender Länge der Alkylkette ab. Für in 5-Position verknüpfte Analoga konnte diese Tendenz allerdings nicht festgestellt werden. Versuche, die Polymerfilme mit anderen Metallionen wie Ni^{II} , Cu^{II} oder Ru^{II} zu vernetzen, scheiterten.

Ein Spezialfall sind Polymere mit genau einer Bipyridineinheit in der Polymerhauptkette. Die Zugabe von Metallionen führt hier zur Bildung von sternförmigen Polymerstrukturen. Unterschiedliche Ansätze sind beschrieben, so setzten etwa Murray et al. Bipyridin-4,4'-dicarbonsäurechlorid mit Poly(ethylenoxid)monomethylester ($M_n = 350$) unter Bildung des substituierten Liganden 4,4'-Di(poly(ethylenoxid)methylether)bipyridin um.^[142] Nach Zugabe von Cobaltperchlorat wurden die Ionenleitfähigkeit sowie die Transport- und Viskositätseigenschaften des geschmolzenen Salzes bestimmt. Für LiClO_4 (1.3 M) wurde eine mittlere „Diffusionsprunggeschwindigkeit“ von ca. 3 s^{-1} , eine mittlere Elektronen-Hopping-Geschwindigkeit von $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und eine „short-range motion“-Geschwindigkeit der harten Metallkomplexe in der weichen Polymerschale von 10^5 s^{-1} bestimmt.

Chujo et al. synthetisierten Bipyridinderivate mit Poly(ethylenoxid)- oder Poly(propylenoxid)-Substituenten durch Umsetzung von 4,4'-Dimethylbipyridin mit LDA und anschließende Zugabe eines α -Alkylether- ω -Tosylat-funktionalisierten Polymers unter Bildung von Polymeren mit nur einer Bipyridineinheit in der Polymerhauptkette (Abbildung 37).^[143–145] Wie erwartet, bildeten sich nach Zugabe von Metallionen wie Ni^{II} , Co^{II} oder Ru^{II} sternförmige Strukturen, die UV/Vis-spektroskopisch und mit GPC untersucht wurden. Während die Rutheniumkomplexe den unter GPC-Bedingungen herrschenden Scherkräften standhielten, dissoziierten die Ni^{II} - und Co^{II} -Komplexe. Angesichts des gegenwärtigen Interesses an Metallclustern und Kolloiden mit Abmessungen im Bereich 1–10 nm für Anwendungen in der Katalyse und als Materialien für die Elektronik (z. B. als Quantendots) wurden in einem ersten Ansatz Palladiumcluster mit Poly(ethylenoxid)-Pfropfen hergestellt.^[145]

Fraser et al.^[146–149] und Schubert et al.^[150–155] etablierten unabhängig voneinander durch Verwendung von Halogen-

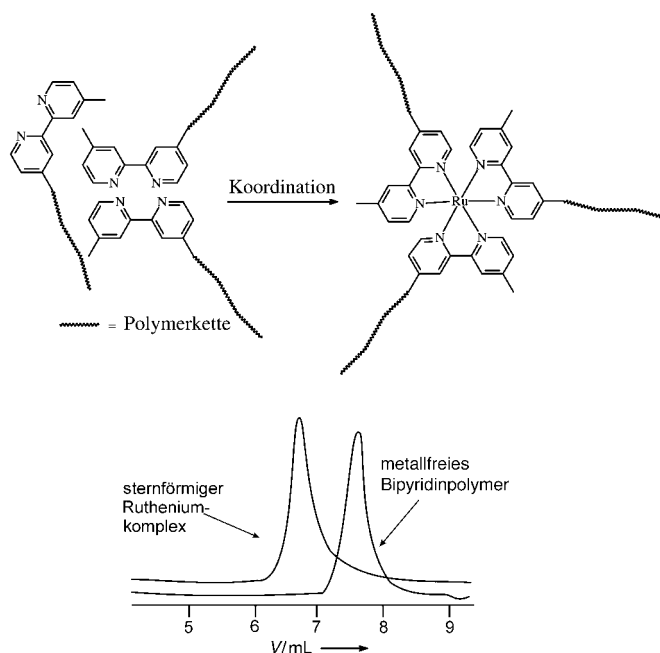


Abbildung 37. Oben: Zugang zu sternförmigen Polymeren durch Zugabe von Metallionen zu einseitig Bipyridin-funktionalisierten Polymeren; unten: Eine GPC-Analyse zeigt eine signifikante Veränderung der mittleren Molmasse infolge der Komplexbildung.^[143, 145]

methyl-substituierten Bipyridin-Metallkomplexen als Initiatoren für die lebende kationische Polymerisation von 2-Oxazolin einen völlig anderen Syntheseweg zu sternförmigen Makromolekülen. Bei diesem Prozess beginnt die Kettenfortpflanzung direkt am Metallkomplex. Abhängig vom Substitutionsmuster am Komplex sind unterschiedliche Strukturen zugänglich (Abbildung 38). Zur Erzielung einer großen strukturellen Vielfalt wurden in unserer Arbeitsgruppe nicht nur 4,4'-, sondern auch 5,5'- und 6,6'-funktionalisierte Bipyridine eingesetzt. Der lebende Charakter der Polymerisation und der einfache Zugang zu den eingesetzten Monomeren, u. a. 2-Ethylloxazolin, 2-Phenylloxazolin oder 2-Undecyloxazolin, ermöglichen die Herstellung von amphiphilen Blockcopolymeren (Abbildung 39). Durch Variieren des Kettenabbruchreagens ist eine weitere Funktionalisierung der Polymere möglich. In dem in Abbildung 39 dargestellten Beispiel führt die Oxidation von Cu^{I} - zu Cu^{II} -Ionen zu einem Übergang von der sternförmigen Struktur zu einem linearen, verlängerten Polymerstrang. Der Grund hierfür ist, dass einerseits 6,6'-substituierte Bipyridinliganden keine Komplexe mit Cu^{II} -Ionen bilden, andererseits Terpyridinliganden Cu^{II} -Ionen sehr stabil koordinieren.

Dieses Prinzip, supramolekulare Metallkomplexe als Polymerisationsstarter zu verwenden, ist nicht auf Oxazoline beschränkt. In zwei unabhängigen Veröffentlichungen von Schubert et al. und Fraser et al. wurden 6,6'-substituierte Bipyridin- Cu^{I} -Komplexe^[156] bzw. 4-mono- und 4,4'-disubstituierte Bipyridine^[157] als Starter für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol beschrieben (Abbildung 40). Während wir Tris(4,4'-dimethylbipyridin)Kupfer(II) als Polymerisationskatalysator und 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon als Solvens verwendeten, setzte die Arbeitsgruppe um Fraser 4,4'-Bis(tridecyl)bipyridin oder

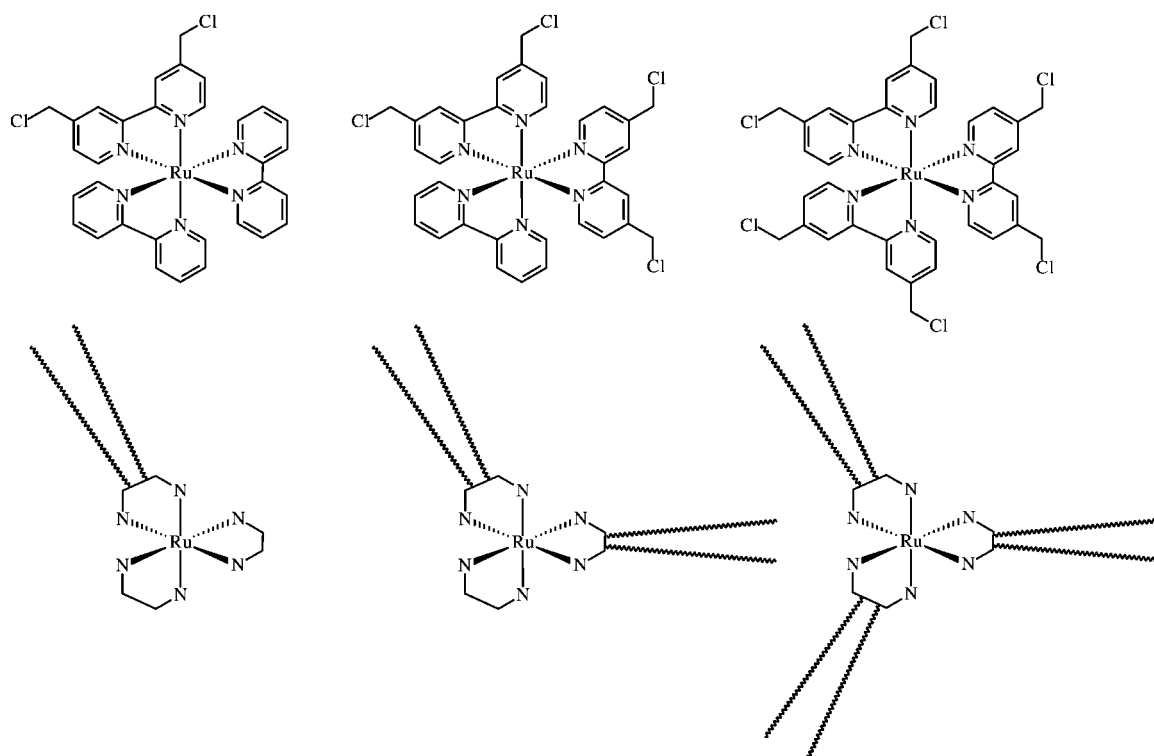


Abbildung 38. Ein unterschiedliches Substitutionsmuster an den Metallkomplexen (obere Reihe) führt zu sternförmigen Polymeren mit unterschiedlicher Struktur (untere Reihe).^[155]

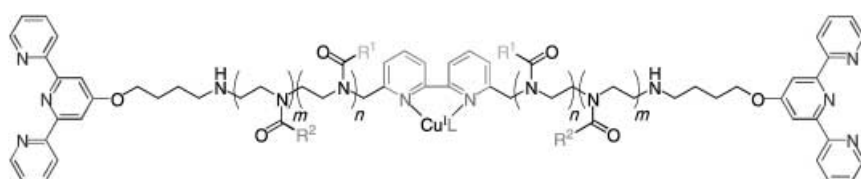


Abbildung 39. Amphiphiles Makromolekül mit zwei unterschiedlichen Bindungsstellen für Metalle ($R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Ph}$).^[155]

1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin zusammen mit CuBr oder CuCl als Katalysatoren ein. Die Polymerisationen wurden hier entweder in Substanz oder mit Anisol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Methode wurde von beiden Gruppen um eine weitere Substanzklasse erweitert, für deren Synthese innerhalb einer „Co-Starter-Strategie“ Hydroxy-funktionalisierte Liganden als Co-Starter und Aluminiumalkoxide als effiziente Starter für die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton und Lactid (Abbildung 41) eingesetzt wurden.^[158–161]

Die Bildung definierter Strukturen durch Selbstorganisation ist das zentrale Thema der Supramolekularen Chemie, ein Forschungsgebiet, in das auch Moleküle fallen, die über kurze flexible Spacer verbundene Bipyridineinheiten enthalten. In ihrer monomeren Form sind solche Systeme in der Supramolekularen Chemie ausführlich beschrieben.^[1, 4] Eisenbach et al. synthetisierten Telechale mit Bipyridin- und Bis(bipyridin)-Endgruppen.^[162–172] Wie in Abbildung 42 dargestellt, führt die Zugabe von Cu^I oder Ag^I zur Bildung der entsprechenden Metallkomplexe und damit zu einer Verlängerung der Polymerketten. Die Bis(bipyridin)-funktionalisierten Polymere bilden dabei ähnlich wie die analogen monomeren Systeme helicale Strukturen. Die resultierenden koordinativ ver-

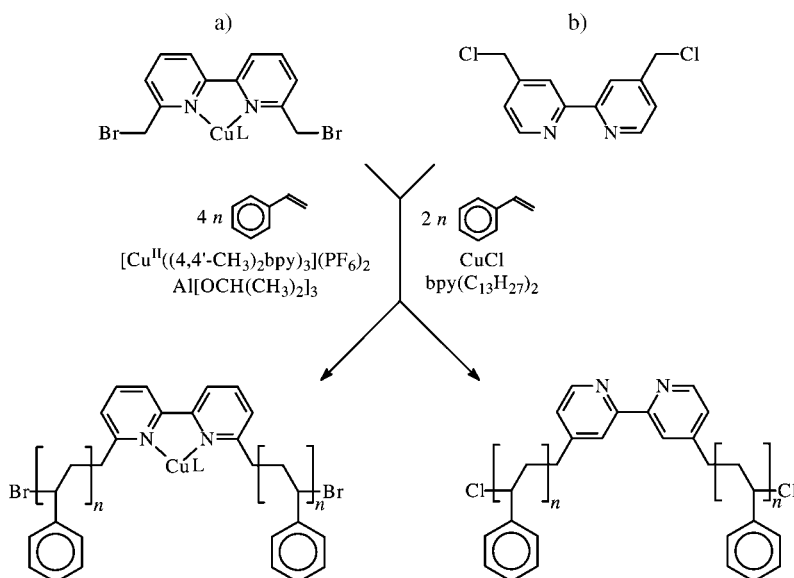


Abbildung 40. Synthese von sternförmigem Polystyrol mit metallo-supramolekularem Starter und Katalysator (a)^[156] und funktionalisiertem Bipyridin als Starter und CuCl/Bipyridin als Katalysator (b).^[157]

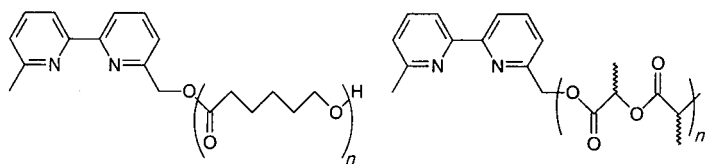


Abbildung 41. Biologisch abbaubare Polymere, in die Bindungsstellen für Metallionen eingeführt wurden.^[161]

knüpften Polymere wurden hinsichtlich ihrer mechanischen und morphologischen Eigenschaften detailliert charakterisiert. So konnte in der Bulkphase eine Trennung in Mikrophasen nachgewiesen werden, die aus nano- bis mesoskopon supramolekularen Aggregaten aus Bipyridin-Kupferkomplexen in einer Polyether-Matrix aufgebaut waren.

Hosseini et al. gelang die Herstellung eines racemischen Gemischs aus einer links- und rechtsdrehenden Helix eines einsträngigen helicalen Koordinationspolymers durch Selbstorganisation eines exo-ditopen Liganden und Silberionen (Abbildung 43).^[143] Die Struktur des infiniten Netzwerks wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. In dieses Teilgebiet der Supramolekularen Chemie sind auch Arbeiten zu Poly(bis[2]catenananen) von Stoddart et al. einzuordnen, die zum Aufbau ihrer Systeme kovalente, mechanische und auf Bipyridin-Silberionen-Wechselwirkungen basierende koordinative Bindungen nutzten.^[174] Der Polymerisationsgrad der erhaltenen Polymere betrug 40, entsprechend einem Molekulargewicht von $\bar{M}_n = 150000 \text{ g mol}^{-1}$.

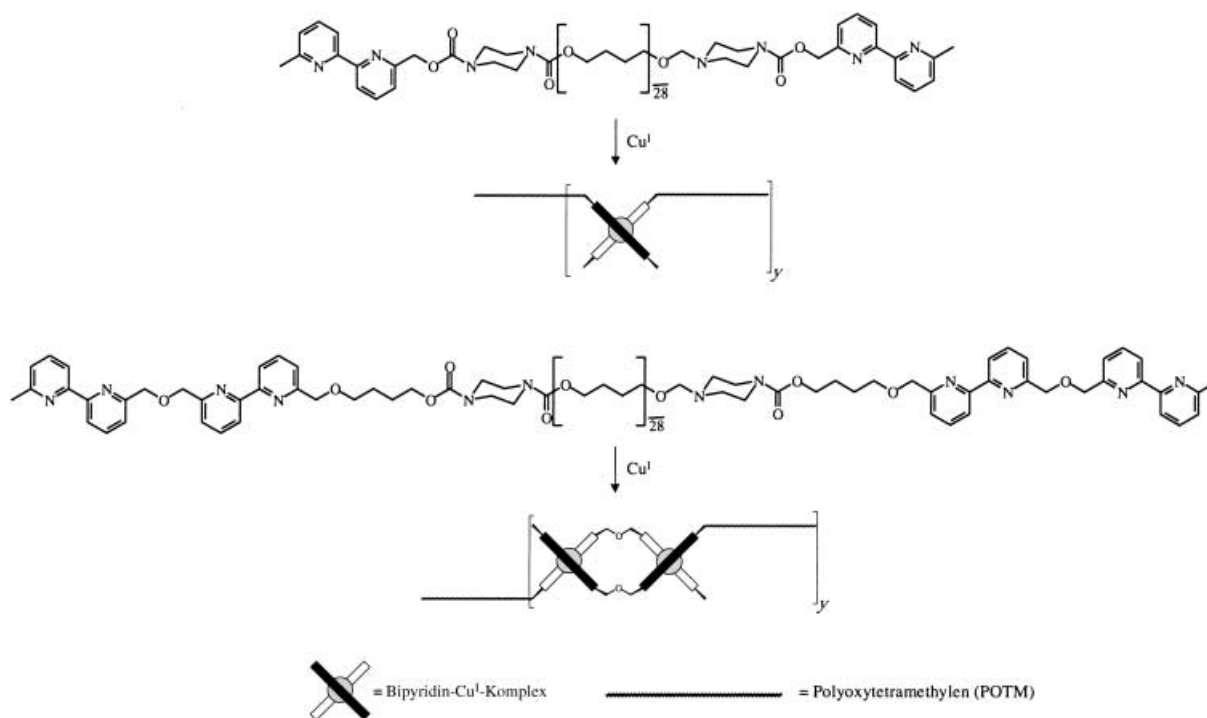


Abbildung 42. Supramolekulare $(ABA)_n$ -Systeme, zugänglich durch Cu^I -Zugabe zu ABA-Copolymeren.^[162-172]

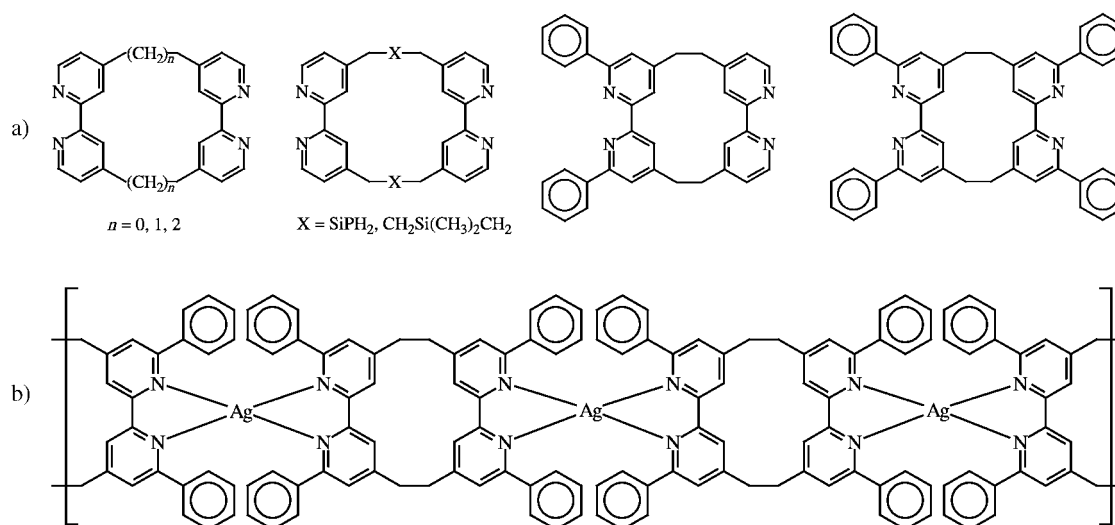


Abbildung 43. Helicale Koordinationspolymere (b), zugänglich durch Selbstorganisation von Bipyridinliganden (a).^[173]

2.4. Harze und Beads mit Bipyridinliganden

In bahnbrechenden Arbeiten zur Polypeptid-Synthese entwickelte Merrifield Verfahren zur Festphasensynthese, die auf der Verankerung von Reagentien an unlöslichen Trägermaterialien basieren.^[175] Card und Neckers waren in den späten 70er-Jahren die ersten, die Bipyridine auf polymeren Trägermaterialien fixierten,^[176] indem sie Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymerbeads nach Bromierung und Lithiierung mit Bipyridinliganden funktionalisierten (Abbildung 44). Metallionen wurden von diesen funktionalisierten

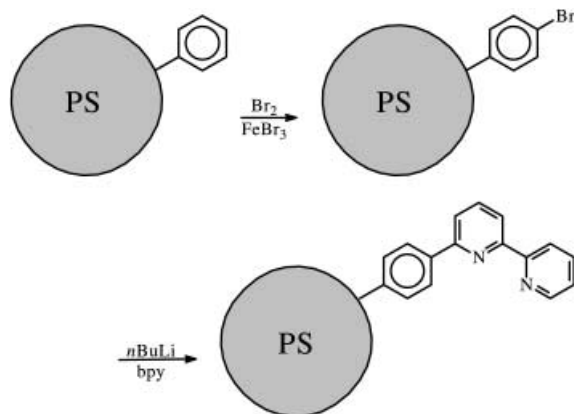


Abbildung 44. Polystyrolharze mit Bipyridin-Endgruppen nach Card und Neckers.^[176, 179]

Harzen komplexiert, und das belegte Harz konnte leicht durch Filtration abgetrennt werden. Die Kapazität des Harzes hing vom verwendeten Lösungsmittel und damit verbunden von der Zugänglichkeit der Bindungsstellen ab. In späteren Arbeiten wurden von der gleichen Arbeitsgruppe durch Komplexierung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ und $[\text{W}(\text{CO})_4]$ Polymerkomplexe von Metallen in der Oxidationsstufe 0 erhalten.^[177–179] Die Komplexe wurden als Katalysatoren zur Hydrierung von Alkenen und Alkinen getestet, wobei z. B. für die Hydrierung von 3-Methyl-buten-2-ol Turnover-Zahlen von über 2800 bestimmt wurden. Drago et al. nutzten die von Neckers entwickelten Materialien zur Untersuchung der Aktivität polymergebundener Bipyridinplatin- und Bipyridin-Rhodiumkomplexe bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen.^[180] Für das Rhodiumsystem wurden dabei Turnover-Zahlen von bis zu 300 bestimmt. Tsuchida et al. versuchten, die geringe Aktivität der Liganden im Innern des Harzes zu erhöhen.^[181] Wie in Abbildung 45 dargestellt, derivatisierten sie Polystyrol-Beads mit Pfropfen aus löslichen Oligo(ethylenoxid)-Ketten, um so eine Löslichkeit der Bipyridinliganden zu erreichen, die der in einer homogenen Lösung nahekommt. Die Beads waren in diesem Fall mit 20 Mol-% Divinylbenzol vernetzt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung der Bead-Cu^{II}-Komplexe betrug $11 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, bei einer Stabilitätskonstanten von 4700 L mol^{-1} .

Zur Untersuchung des photochemischen Verhaltens polymergebundener Tris(bipyridin)rutheniumkomplexe synthetisierten Bourdelande und de March et al. hydrophobe Polystyrol-Beads mit direkt angebundenen Komplexen,^[182] für die allerdings ein weniger effizienter photoinduzierter Elektro-

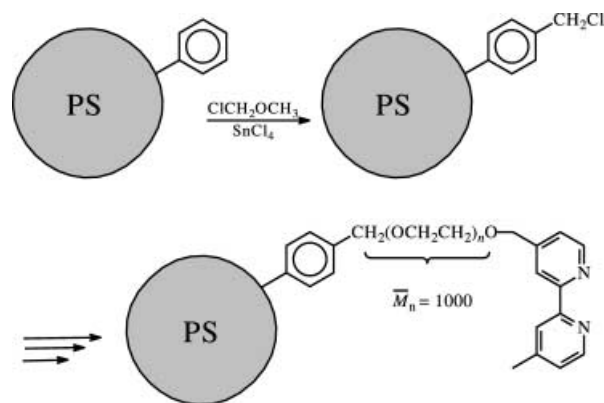


Abbildung 45. Anwendung von Poly(ethylenoxid)-Spacern zur Verbesserung der Löslichkeit der Chelateinheit.^[181]

nenstransfer vom Komplex zu Methylviologen beobachtet wurde als mit monomerem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Es wurde vermutet, dass die Hydrophobie der Polymerhauptkette eine Annäherung des H₂O-solvatisierten Methylviologens verhindert. In einem analogen Ansatz zu der von Tsuchida et al. entwickelten Strategie^[181] führten Bourdelande et al. deshalb wasserlösliches Triethylenoxid als Spacer zwischen der Komplexeinheit und dem Polystyrol-Bead ein (Abbildung 45).^[183] Obwohl die spektroskopischen Eigenschaften dieser Polymer-Rutheniumkomplexe denen von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ ähnelten, unterschieden sie sich in ihrem photochemischen Verhalten. Es wurde der Schluss gezogen, dass das verwendete Trägerpolymer die angebundenen Komplexe hinsichtlich des photoinduzierten Elektronentransfers deaktiviert. Nakamura et al. berichteten über einen polymergebundenen Nitridomolybdän(vi)-Komplex, der dem von Card und Neckers beschriebenen ähnelte (Abbildung 44).^[184] Die Polymer-Metallkomplexe wurden photoakustisch und Resonanz-Raman-spektroskopisch charakterisiert sowie hinsichtlich Hydrolyse und hydrolytischer Reaktionen unter Bildung von Ammoniak untersucht.

Yoshinaga et al. untersuchten das photochemische Verhalten eines komplexeren Systems bestehend aus Tris(bipyridin)rutheniumkomplexen, die kovalent an kolloidalen Titanoxidpartikeln angebunden waren.^[185] Zur Herstellung dieses Systems wurden die mit Poly(maleinsäureanhydrid-co-styrol)trimethylsiloxan beschichteten Titanoxidpartikel mit Copolymeren aus aminofunktionalisiertem *N,N*-Dimethylacrylamid und acrylatmodifiziertem Bipyridin umgesetzt (Abbildung 46). Es wurde ein Elektronentransportmechanismus vorgeschlagen, dem zufolge die angeregten Elektronen des Komplexes über die Oberfläche des Titanoxidpartikels zum Methylviologen transportiert werden. Abhängig von der Flexibilität des Bipyridin-Pfropfens wurden Ausbeuten an Methylviologen von bis zu 6% erhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeute lag unter 0.001. Ebenfalls Yoshinaga et al. beschrieben die thermisch stimulierte Selbstorganisation von Silicapartikeln.^[186] Durch Ausnutzung der temperaturabhängigen Umorientierung von intra- zu intermolekularer Koordination bei bestimmten polymeren Bipyridin-Metallkomplexen^[79, 80] sollte hierbei die Partikelaggregation thermisch reversibel beeinflusst werden. Zu diesem Zweck wurden ultrafeine kolloidale Silicapartikel mit Trimethoxysilyl-terminiert.

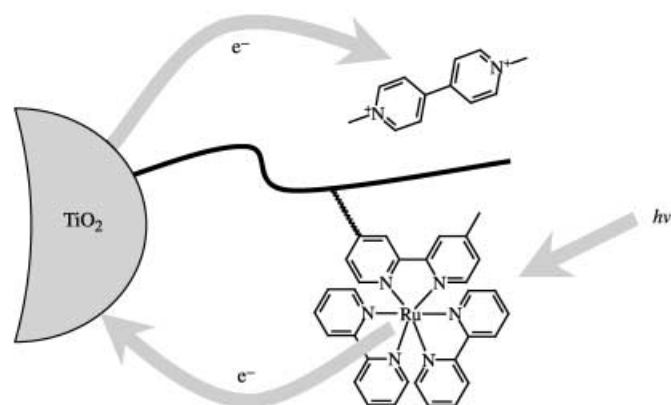
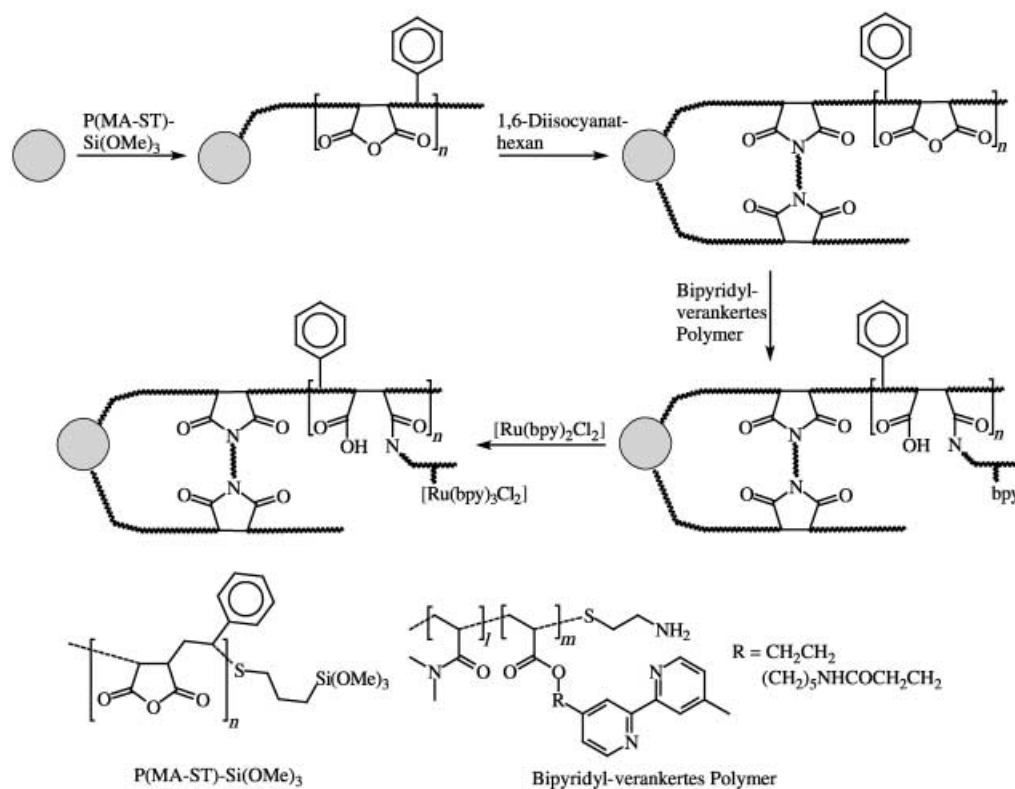


Abbildung 46. Oben: Modifizierung von Titanoxidpartikeln mit polymergebundenen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexen; unten: vorgeschlagener Mechanismus für die Photoreaktion.^[185]

niertem Poly(acrylamid-(2-(4-(4'-methylbipyridyl))ethylacrylat) oder Poly(*N*-isopropylacrylamid-(2-(4-(4'-methylbipyridyl))ethylacrylat) bedeckt (Abbildung 47). Bei 15 °C war eine monodisperse Lösung des letztgenannten Systems 24 Stunden

stabil. Die in dieser Zeit konstante Absorbanz bei 500 nm nahm bei Temperaturerhöhung auf 35 °C ab. Mit dynamischer Lichtstreuung konnte gezeigt werden, dass sich Aggregate von 1.2 bis 1.4 µm Größe gebildet hatten.

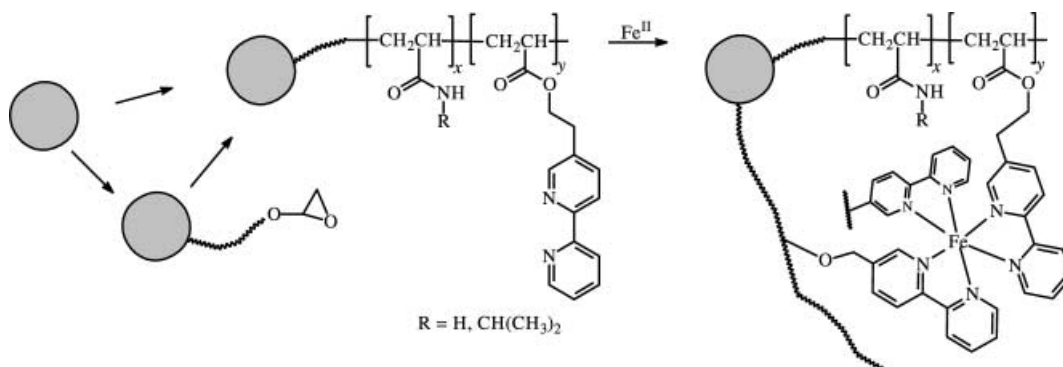


Abbildung 47. Selbstaggregation durch Ligandenaustausch unter den Silicapartikeln bei Temperaturerhöhung.^[186]

3. Makromoleküle mit Terpyridinliganden

3.1. Dendrimere mit Terpyridinliganden

Dendritische Strukturen bilden eine spezielle Klasse von Makromolekülen mit Terpyridineinheiten. Die im Folgenden aufgeführten Beispiele umfassen zwei Kategorien: Dendrimere mit einem Terpyridin-Metallkomplex als Kern und solche mit Terpyridin-Metallkomplexen als Verzweigungsstellen oder Endgruppen.

Metallkomplexe als Kern bilden einen guten Ausgangspunkt für die konvergente Synthese von Dendrimern, ein Ansatz, der bisher allerdings nur selten angewendet wurde. So beschrieben Chow et al. die Synthese und Charakterisierung von Metallo-Dendrimern bis zur vierten Generation, die ein Bis(terpyridin)eisen(II)-Zentrum enthielten und aus Propylen-verknüpften Benzylethereinheiten aufgebaut waren (Abbildung 48).^[187–190] Newkome et al. nutzten dieses Konzept zur Verknüpfung zweier Dendrone nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip (Abbildung 49).^[191, 192] Kimura et al. verknüpften zwei auf 1,3,5-Phenyleneinheiten basierende Dendrone über einen Terpyridin-Rutheniumkomplex. Das Voltammogramm zeigte einen Oxidations- ($E_{1/2} = +1.12$ V gegen SCE) und zwei Reduktionsübergänge ($E_{1/2} = -1.28$ und -1.43 V gegen SCE). Der große Spannungsunterschied ΔE zwischen den Maxima der Oxidations- und Reduktionsübergänge kennzeichnet einen langsameren Elektronentransfer als in den nichtdendritischen Komplexen.

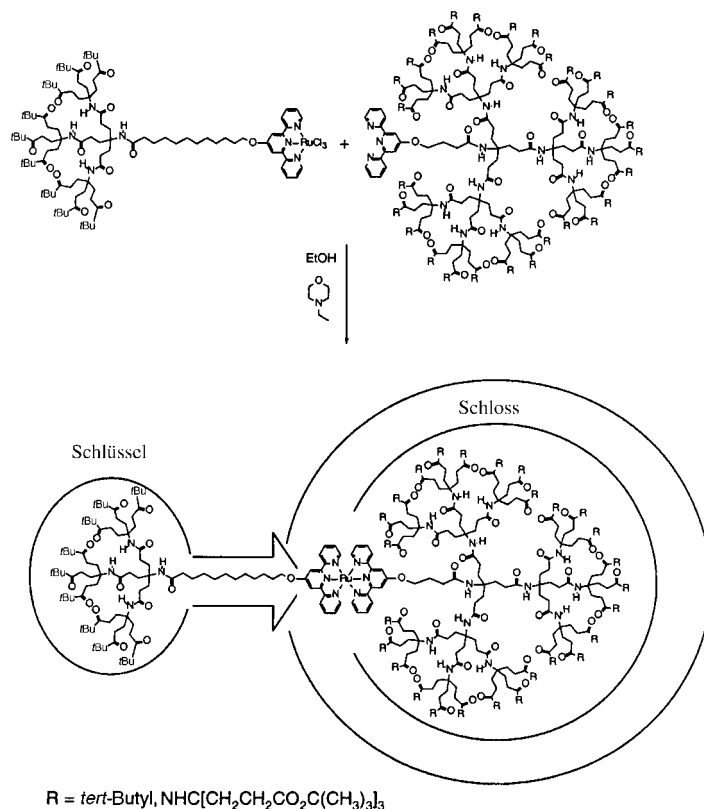


Abbildung 49. Schlüssel-Schloss-System nach Newkome et al.^[191, 192]

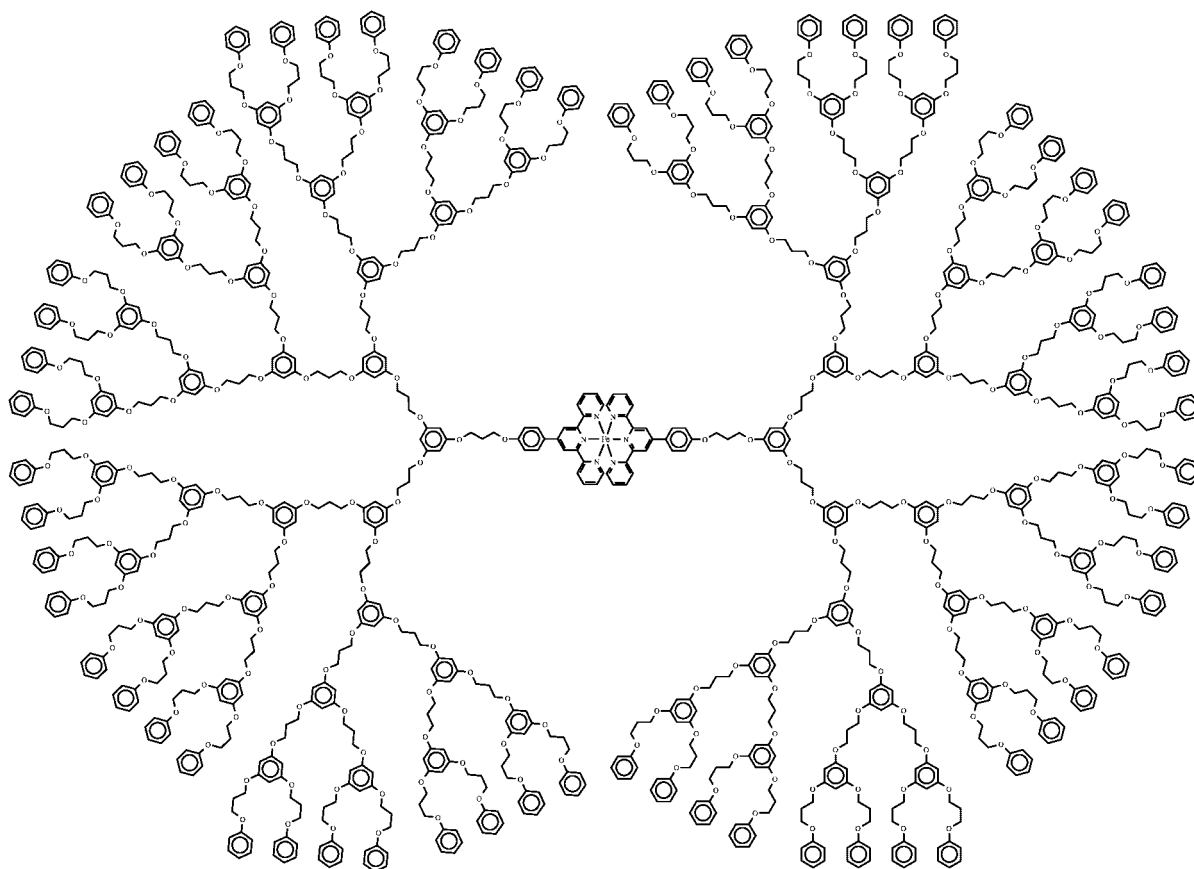


Abbildung 48. Benzylether-verknüpftes Dendrimer mit Fe^{II} -Kern.^[187–190]

Über einen Spezialfall berichten Constable et al., die mit einer konvergenten Strategie ein sternförmiges Molekül mit sechs Bis(terpyridin)Ru^{II}-Komplexen als Endgruppen und einem Tris(bipyridin)Fe^{II}- oder Tris(bipyridin)Co^{II}-Kern synthetisierten. Die drei Dendrone wurden unter Bildung der Bipyridin-Metallkomplexe zusammengefügt und das resultierende Makromolekül NMR-spektroskopisch und MALDI-TOF-massenspektrometrisch charakterisiert. Ein Signal bei $m/z = 6300$ Da im MALDI-TOF-Spektrum des Fe^{II}-haltigen Dendrimers wurde dem Molekulation abzüglich dreier PF₆⁻-Gegenionen zugeordnet. Für das Co^{II}-haltige Dendrimer wurde der Verlust von zwei bis vier Gegenionen beobachtet.

Die zweite Kategorie, sternförmige Makromoleküle mit Terpyridin-Metallkomplexen als Endgruppen, wird gegenwärtig von mehreren Forschungsgruppen untersucht.^[21, 29–31, 194–202] Einige der erhaltenen Strukturen sind bereits in einer Übersicht zusammengefasst,^[20] wir legen daher den Schwerpunkt auf die interessantesten und neuesten Ergebnisse. Constable und Harverson synthetisierten ein sternförmiges Dendrimer mit 18 Ru^{II}-Zentren und entsprechend 36 positiven Ladungen,^[198] das durch Umsetzung von Hexakis(brommethyl)benzol und sechs aus je drei Terpyridin-Rutheniumkomplexen bestehenden Molekülarmen erhalten wurde (Abbildung 50). Von der selben Arbeitsgruppe stammt die „erste Generation“ eines sternförmigen Systems basierend auf Pentaerythrit und vier Terpyridin-(4'-[2-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1,2-carbaboranyl]terpyridin-Ru^{II}-Komplexen^[197] sowie die Charakterisierung dieses achtfach geladenen hochmolekularen Systems mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie. In neueren Arbeiten wurde der Pentaerythrit-Kern für den Aufbau der zweiten Generation eines 16-kernigen metallo-supramolekularen Systems genutzt.^[199]

Maßgeschneiderte isomere Metallo-Dendrimere wurden von Newkome et al. synthetisiert.^[201] Beide in Abbildung 51 gezeigten Dendrimere haben die gleiche Summenformel

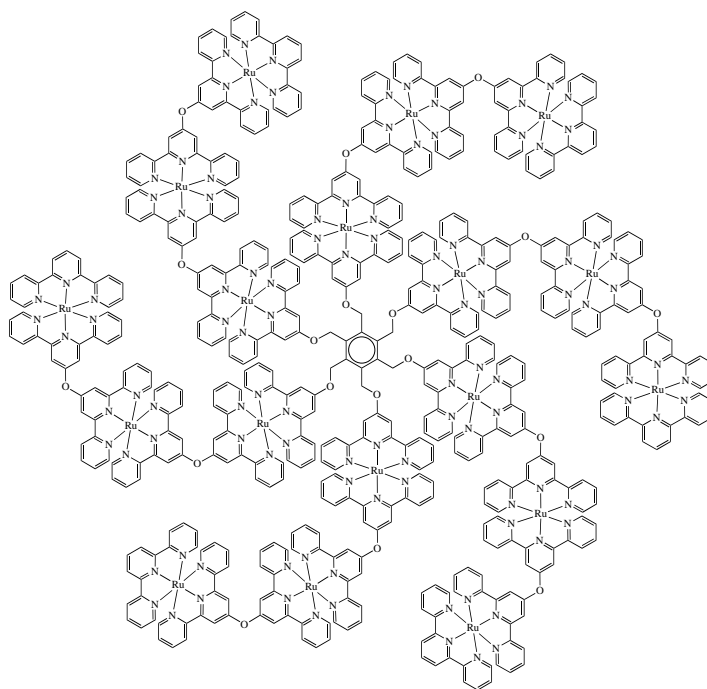


Abbildung 50. Aus 18 Ru^{II}-Zentren aufgebautes, 36-fach positiv geladenes Dendrimer.^[197, 198]

(C₅₉₇H₈₈₀F₄₈N₅₂O₁₃₆P₈Ru₄) bei daher gleicher Masse von 12526 Da. Durch das exakte Design der makromolekularen Architektur wurde nanoskopisch die tetraedrische Struktur des Methanmoleküls nachempfunden. Während IR-, UV/Vis-, NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie sehr ähnliche Ergebnisse für beide Strukturen lieferten, zeigten elektrochemische Untersuchungen, dass sich interne Dichten und leere Bereiche stark unterscheiden. Die Cyclovoltammogramme beider Verbindungen sind ähnlich und weisen zwei quasireversible Wellen bei negativem Potential auf, die Redox-Prozessen an den Terpyridineinheiten zugeordnet werden. Die $E_{1/2}$ -Werte der beiden Übergänge sind für

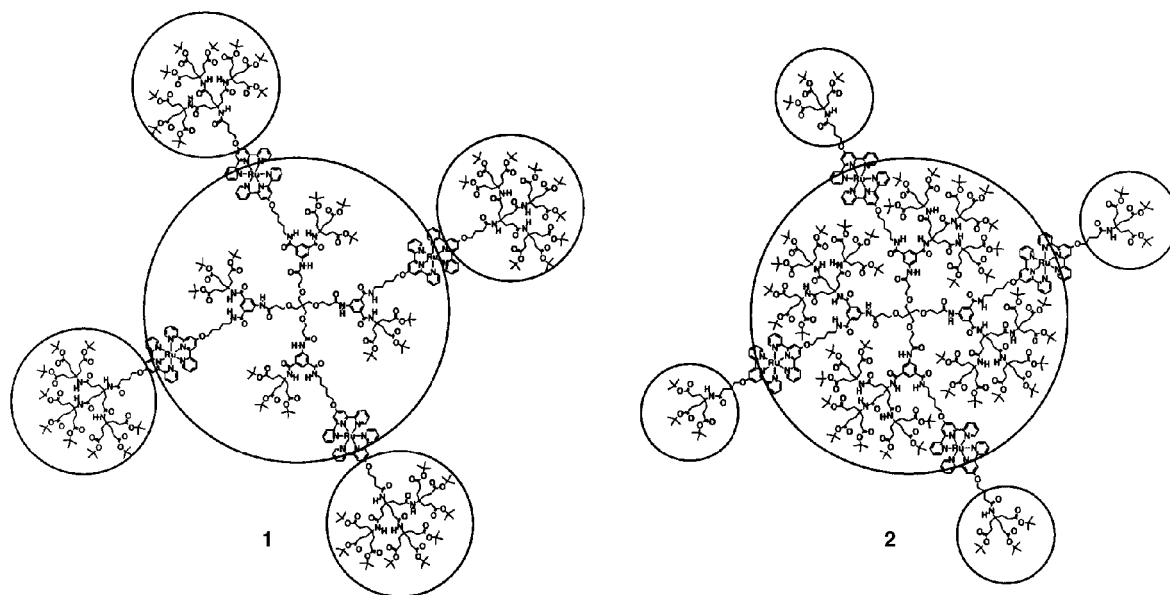


Abbildung 51. Isomere Metallo-Dendrimere nach Newkome et al.^[201]

1 ($E_{1/2} = -1.951$ ($\Delta E_p = 0.097$), -1.751 V ($\Delta E_p = 0.109$)) etwas negativer als für **2** ($E_{1/2} = -1.923$ ($\Delta E_p = 0.121$), -1.720 V ($\Delta E_p = 0.087$)). Der Grund für die schwierigere Reduzierbarkeit von **1**, das einen stärker ausgeprägten dendritischen Charakter in der Peripherie des Moleküls aufweist, könnte die schlechtere Zugänglichkeit für die Gegenionen sein. Darüber hinaus sind die ΔE_p -Werte der beiden Redoxübergänge von **1** und der positivsten Welle von **2** ähnlich, aber niedriger als die der negativsten Welle von **2**. Daraus wurde geschlossen, dass der Elektronentransfer für eine der Terpyridineinheiten in **1** langsamer ist als für die anderen.

Newkome et al. stellten ein neutrales Metallo-Dendrimer mit vier Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Endgruppen vor, das im Unterschied zu allen anderen beschriebenen Metallo-Dendrimern ohne Gegenionen wie Cl^- , BF_4^- oder PF_6^- auskommt.^[202] Acht interne Carboxylatgruppen neutralisieren hier die Ladung der Rutheniumionen. Nach einer Dialyse wurde u. a. NMR-spektroskopisch charakterisiert und dabei nur ein Signal für die Kohlenstoffatome der internen Carboxylatgruppen gefunden. Poly(amidoamin)-Dendrimere bis zur dritten und vierten Generation mit einem Ethylen-diamin-Kern wurden von Kimura et al.^[195] bzw. Abruña et al. beschrieben.^[29–31] Das Dendrimer enthält in der vierten Generation 64 Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe und somit 128 positive Ladungen. Beide Arbeitsgruppen nutzten für die Synthese Peptid-Kupplungen. Abruñas et al. konnten zeigen, dass in CH_2Cl_2 die Grenzflächenreaktion eines Dendrimers mit freien Terpyridinen und einem verbrückenden Liganden wie 1,4-Bis[4,4''-bis(1,1-dimethylethyl)terpyridin-4'-yl]benzol mit einer wässrigen Lösung von Metallionen zu geordneten Filmen auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit führt. STM-Untersuchungen dieser Filme zeigen hexagonale hochgeordnete zweidimensionale Domänen (in diesem Fall dend-8-tpy/ Fe^{2+}) (Abbildung 52).^[31]

Hong und Murfee stießen bei der Entwicklung von Makromolekülen mit verkapselten Silsesquioxanen kürzlich auf Dendrimere bis zur dritten Generation, die um einen Octa-(diphenylphosphino)-funktionalisierten Silsesquioxan-Kern aufgebaut waren.^[203–205] Die dritte Generation des Dendrimers war aus acht Dendronen mit je vier Terpyridinbis(bipyridin)rutheniumkomplexen zusammengesetzt (Abbildung 53). Das Dendrimer wies 64 positive Ladungen auf, die von PF_6^- -Gegenionen neutralisiert wurden. Die Quantenausbeuten lagen je nach Generation bei

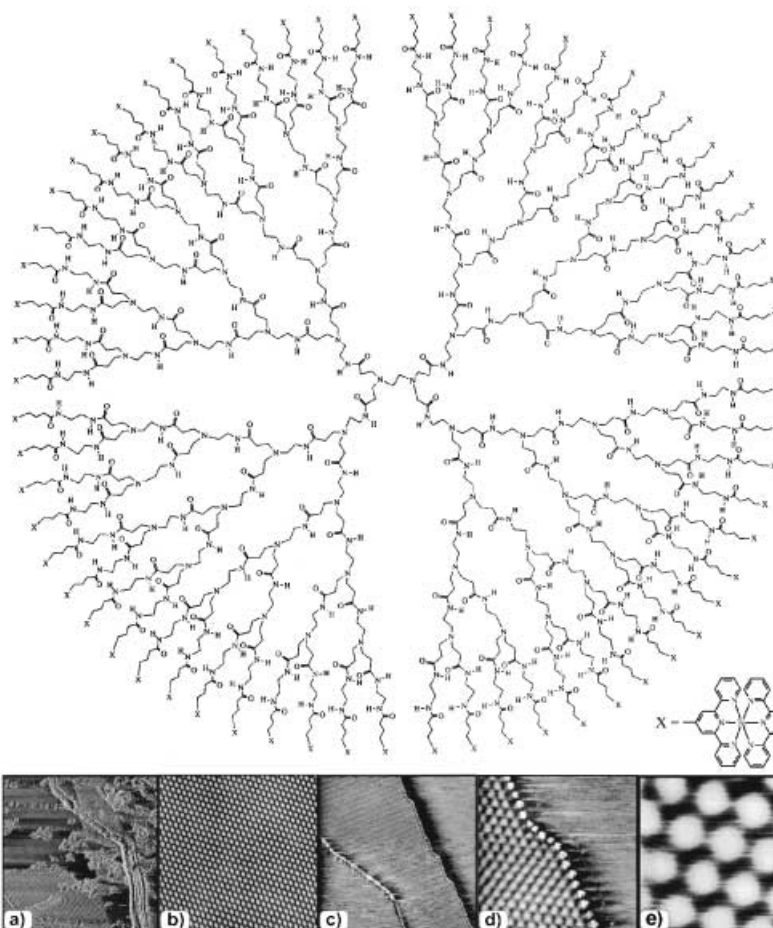


Abbildung 52. Oben: Vierte Generation eines Dendrimers mit seitenständigen Bipyridin- oder Terpyridinkomplexen (X); unten: ungefilterte STM-Abbildungen von dend-8-tpy/ Fe^{2+} : a) 550 nm, b) 200 nm, c) 304 nm, d) 69 nm, e) 26 nm.^[29–31]

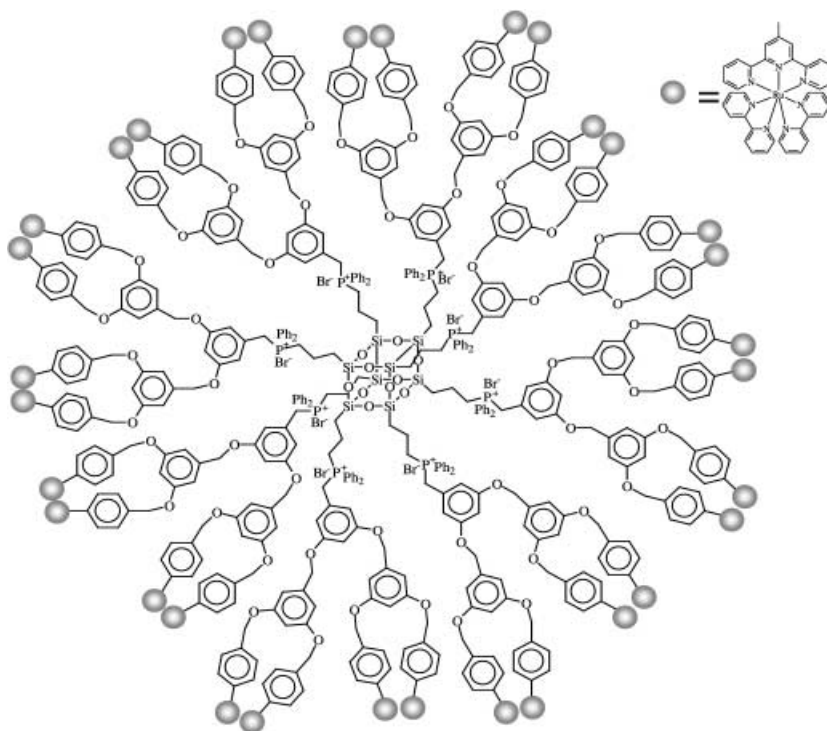


Abbildung 53. Dendrimer der dritten Generation mit Silsesquioxan-Kern.^[203–205]

0.021–0.011, und die Lebensdauern der angeregten Zustände betrugen, ebenfalls generationsabhängig, 605, 890 und 880 ns (bei einer Emissionswellenlänge von 610 nm).

3.2. Polymere mit Terpyridinliganden in der Seitenkette

Unseres Wissens wurde der Einbau von Terpyridinliganden in Polymere erstmalig von Potts und Usifer beschrieben,^[206] die durch freie radikalische Polymerisation die Homopolymere von 4-Vinyl- und 4'-Vinylterpyridin sowie ein Copolymer aus 4'-Vinylterpyridin und Styrol herstellten (Abbildung 54). Die Polymere wurden als weiße Pulver isoliert, deren mittlere Molmassen laut GPC (PS-Standard) bei ca. 60 000 g mol⁻¹ lagen; die Polydispersitäten lagen zwischen 2 und 44. Die Zugabe von Metallionen zu den Polymeren führte zur Bildung von unlöslichen Polymer-Metallkomplexen. Die freien Polymere konnten durch Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure zurückgewonnen werden. Versuche, die Vinylterpyridin-Metallkomplexe zu homopolymerisieren, scheiterten. Copolymere aus [(4'-Vinylterpyridin)(terpyridin)Co^{II}]hexafluorophosphat oder [Bis(4'-vinylterpyridin)Ru^{II}]hexafluorophosphat und Styrol konnten demgegenüber leicht hergestellt werden.^[207]

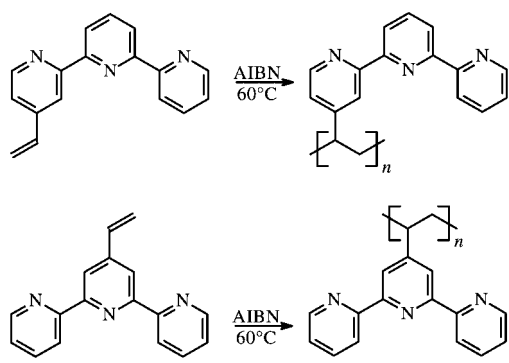


Abbildung 54. Die ersten Terpyridin-haltigen Polymere, erhalten durch radikalische Polymerisation von Vinylterpyridin.^[206]

Ähnliche, allerdings umfangreichere Arbeiten wurden von Hanabusa et al. durchgeführt,^[208, 209] die aus dem Monomer 4'-[4-(2-Acryloyloxyethoxy)phenyl]terpyridin die entsprechenden Copolymere mit Methylmethacrylat oder Styrol herstellten (Abbildung 55). GPC lieferte als mittlere Molmasse für das Styrol- und Methylmethacrylat-Copolymer 6400 bzw. 15 000 g mol⁻¹. Spätere Arbeiten befassen sich mit der Homopolymerisation und Copolymerisation mit Styrol, Vinylacetat und Acrylsäure von 4'-(4-Styrol)terpyridin. Während sich die Homopolymere als unlöslich erwiesen, waren die drei Copolymere wegen des geringen Anteils an Terpyridin (5%)

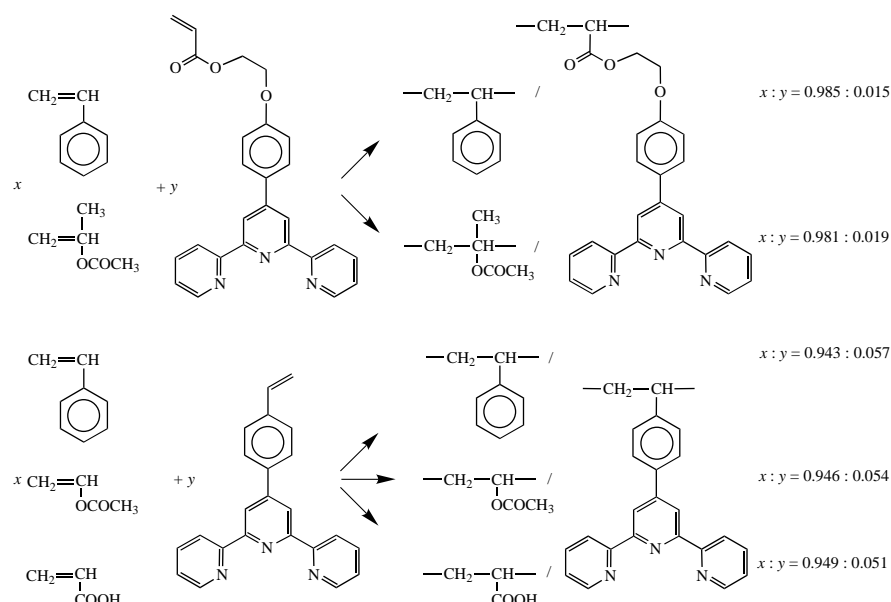


Abbildung 55. Copolymere mit seitenständigen Terpyridinliganden.^[208, 209]

löslich. Von allen Polymeren wurden Metallkomplexe mit CoCl₂, FeCl₂, NiCl₂ und CuCl₂ hergestellt. Des Weiteren untersuchten Kimura und Hanabusa et al. fluoreszierendes Poly(*p*-phenylvinyl) mit Terpyridinliganden in der Seitenkette als Chemosensor für Metallionen.^[210] Die Polymerisation wurde wie in Abbildung 56 dargestellt als Wittig-Reaktion von 2,5-Bis(hexyloxy)benzyl-1,4-dialdehyd mit dem

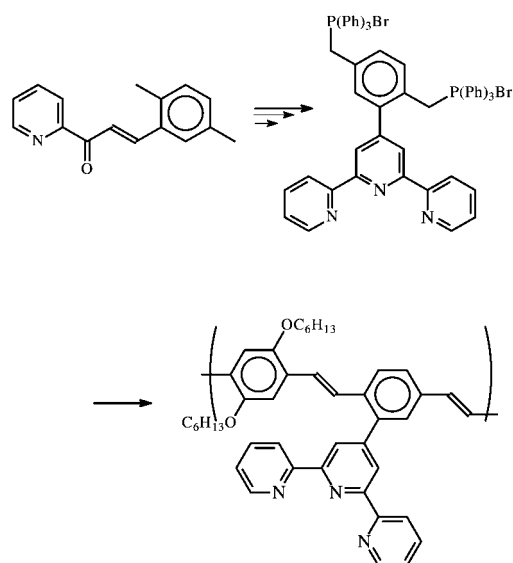


Abbildung 56. Konjugierte Polymere zur Verwendung als fluoreszierende Chemosensoren, hergestellt durch eine Wittig-Reaktion.^[210]

Terpyridylphosphoniumsalz ausgeführt. Laut GPC betrug die Molmasse des Polymers 4000 g mol⁻¹. Die Fluoreszenz der Polymerkomplexe wurde in Abhängigkeit von den Metallionen untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei 524 nm Fe^{II}-, Fe^{III}-, Ni^{II}-, Cu^{II}-, Cr^{II}-, Mn^{II}- und Co^{II}-Ionen die Fluoreszenz vollständig löschen, während Pd^{II}-, Sn^{II}-, Al^{III}- und Ru^{II}-Ionen eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums bewirken.

Ebenfalls über Poly(*p*-phenylenvinylene) mit seitenständigen Terpyridinliganden berichteten kürzlich Chan et al.,^[65] die anders als Kimura et al.^[210] keine Wittig-Reaktion, sondern eine Heck-Reaktion zur Copolymerisation von 1,4-Divinylbenzol, 1,4-Didodecanoxy-2,5-diiodbenzol und einem Iod-substituierten Terpyridinrutheniumkomplex in unterschiedlichen Verhältnissen anwendeten (Abbildung 57). Die Polymere wiesen bei Raumtemperatur Photo- und Elektrolumineszenz auf. Auf ein ITO-Substrat aufgebracht zeigen sie Photoleitfähigkeiten in der Größenordnung von $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Aus diesen Polymeren hergestellte LEDs benötigen eine Turn-on-Spannung von 5 V mit einer Rekifikation von mehr als 10^3 bei 15 V. Die maximale Leuchtstärke liegt bei 360cd m^{-2} .

In einem anderen Ansatz wurde Dihydroxyterpyridin mit einem Bis(isocyanat)-funktionalisierten Präpolymer zu einem AB-Multiblockcopolymer umgesetzt (Abbildung 58).^[211] Die Zugabe von Cobalt(II)-acetat zu einer Lösung des Polymers in Chloroform führte zu einem sofortigen intensiven Farbumschlag nach rotbraun, und aus der öligten Flüssigkeit bildete sich bei der Komplexbildung ein gummiartiges Material.

3.3. Polymere mit Terpyridinliganden in der Polymerhauptkette

Polymere mit einem Terpyridin-Metallkomplex in der Polymerhauptkette sind sehr selten. Constable präsentierte 1995 in einer kleinen Übersicht sein metallo-supramolekulares Konzept zur maßgeschneiderten Herstellung von Oligomeren und Polymeren mit programmierten Eigenschaften durch Koordination an Metallionen.^[212] Obwohl in diesem Beitrag kein auf koordinativen Bindungen beruhendes Polymer beschrieben wurde, liefern die vorgestellten Strukturen erste Eindrücke vom Potenzial dieser Strategie, synthetische Polymere mit neuartigen physikalischen Eigenschaften zu erzeugen. Von einigen Arbeitsgruppen wurden auch starre Systeme im Hinblick auf weitreichende Wechselwirkungen wie Elektronen- und Energietransfer oder die magnetische Kopplung von Übergangsmetallionen untersucht.^[213] Auch in diesen Beispielen wurden keine Polymere beschrieben, aber die Struktureinheiten könnten wegen ihrer Bis(terpyridin)-

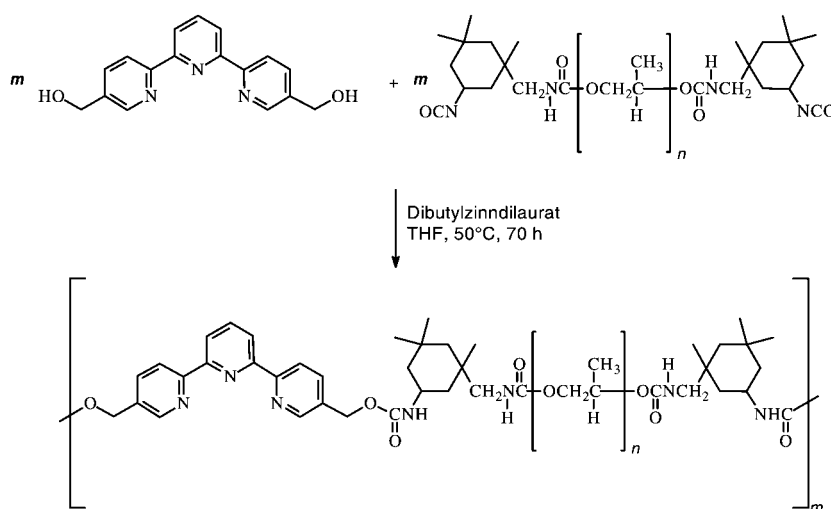


Abbildung 58. Copolymerisation von Dihydroxyterpyridin mit einem Bis(isocyanat)-funktionalisierten Präpolymer.

Funktionen als äußerst interessante Bausteine für nichtkovalente Polymere infrage kommen.

Die Arbeitsgruppen um Harriman und Ziessel versuchten, auf molekularer Ebene photoaktive Drähte herzustellen.^[214–221] Sie berichteten über steife ditope Liganden und Oligomere auf Terpyridinbasis, die über Alkinbrücken mit bis zu vier Ethineinheiten verknüpft wurden.^[214] Diese Polyalkine sind zu einem sehr schnellen Elektronenaustausch zwischen den photoaktiven Enden befähigt (Abbildung 59). Die Le-

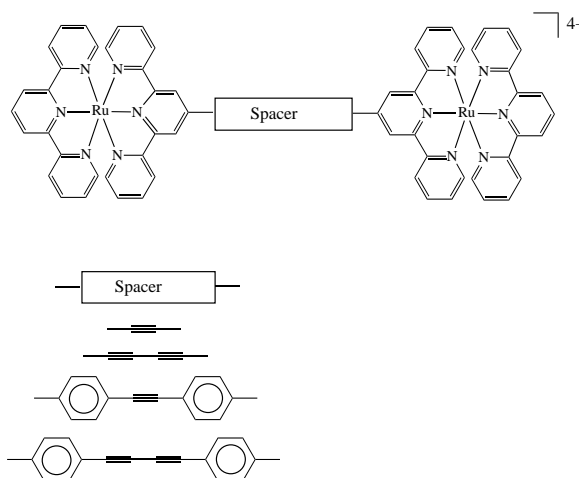


Abbildung 59. Steife molekulare Drähte nach Ziessel et al.^[214–221]

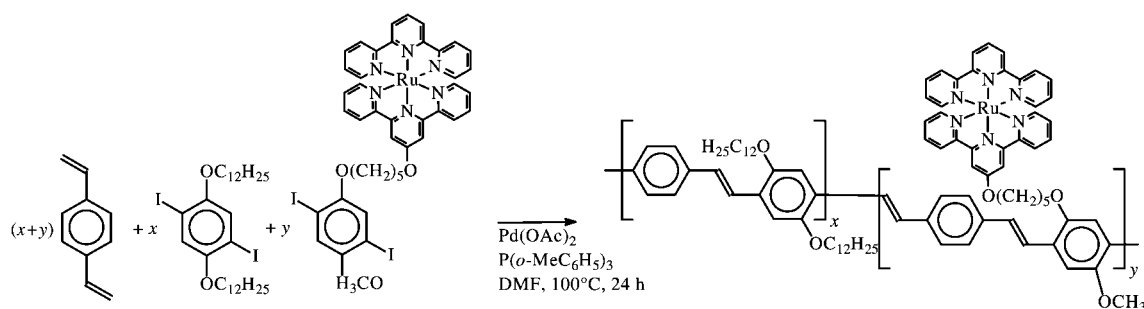


Abbildung 57. Lichtemittierende Polymere mit Terpyridinkomplexen in der Seitenkette.^[65]

Lebensdauer des Triplettzustands ist gegenüber unsubstituierten Terpyridin-Rutheniumkomplexen um den Faktor 3000 größer. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich die Alkinbrücken mit Metallzentren über eine konjugierte Hauptkette zu molekularen Filmen elektropolymerisieren. Ein Nachteil der steifen verbrückten Systeme ist, dass ihre Löslichkeit mit steigender Zahl an Acetylenbrücken sinkt. Um dieses Problem zu lösen, führten Ziessel et al. Ethinylphenylen-verbrückte Bis(terpyridin)-Liganden mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen in den 2,5-Positionen ein (Abbildung 60).^[218] Mit steigender Zahl an Wiederholungseinheiten wurde die Absorptionsbande mit der niedrigsten Energie bathochrom verschoben; die gleiche Korrelation wurde für die Emission beobachtet ($n=1$: 434 nm, $n=5$: 472 nm). Dies belegt, dass sich mit zunehmender Zahl an Wiederholungseinheiten die Konjugation entlang der Molekülachse verstärkt.

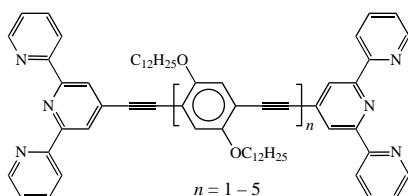


Abbildung 60. Die Löslichkeit steifer Liganden kann durch Einführung von Alkyl-Spacern erhöht werden.^[218]

Auch die Arbeitsgruppen um Sauvage, Barigelletti und Balzani untersuchten steife ditope Liganden für den Aufbau von eindimensionalen molekularen Anordnungen und ihren Lumineszenz- und Elektronentransfereigenschaften.^[222–226] Als Liganden verwendeten sie zwei über eine Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit verbundene 4'-(*p*-Phenyl)terpyridine.^[224] Durch diese Anordnung konnte der Metall-Metall-

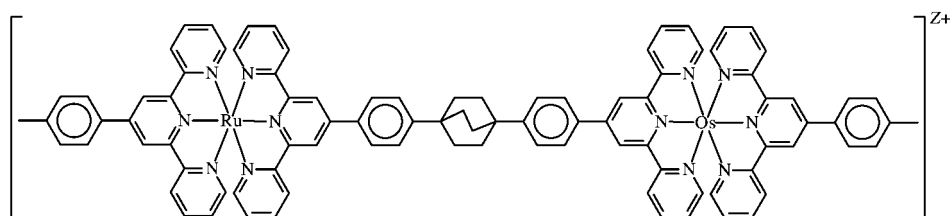


Abbildung 61. Zwei unterschiedliche Metallionen sind in diesem photoaktiven Molekül in einem Abstand von 2,4 nm fixiert.^[222–226]

Abstand kontrolliert und auf genau 2,4 nm eingestellt werden. Bemerkenswert ist bei diesen Systemen, dass zwei unterschiedliche Metallionen in einem Molekül vorliegen. In Lösung war die Lebensdauer des angeregten Zustands des Rutheniumions zu kurz, um einen Energie- oder Elektronentransfer zu ermöglichen ($\tau = 1.1$ ns). In fester Matrix bei 77 K jedoch ist die Lebensdauer des angeregten Zustands lang genug ($\tau = 10.5$ μ s), sodass ein Energietransfer vom Ru-Komplex zum Os-Komplex mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 4.4×10^6 s⁻¹ stattfindet (Abbildung 61). In einer früheren Arbeit wurde anstelle von Bicyclo[2.2.2]octan ein Porphyrin verwendet.^[223] Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Komplexeigenschaften konnten auch hier Polymere mit unterschiedlichen Metallionen synthetisiert werden. Darüber hinaus ermöglicht dieser Ansatz eine Kombination der photophysikalischen Eigenschaften von Porphyrin- und Terpyridinmetallkomplexen.

Bis(terpyridin)-Übergangsmetall-Oligomere mit bis zu drei Metallzentren wurden von Colbran und Storrier synthetisiert.^[227] Durch Kupplung der Anilinfunktion in dem heteroleptischen 4'-(4-Anilinterpyridin)terpyridinruthenium(II)-Komplex mit 4'-(4-Chlorcarboxyphenyl)terpyridin wurde ein Amid-verbrückter Ligand mit einer koordinierten und einer nichtkoordinierten Terpyridineinheit erhalten (Abbildung 62). Mithilfe dieses Liganden wurden durch Zugabe von Co^{II}-, Fe^{II}- oder Ru^{II}-Ionen Dimere zugänglich, die sich NMR-spektroskopisch gut untersuchen ließen (insbesondere die paramagnetischen Co^{II}-Spezies). Es konnte gezeigt werden, dass in Komplexen mit paramagnetischen Ionen die Signale

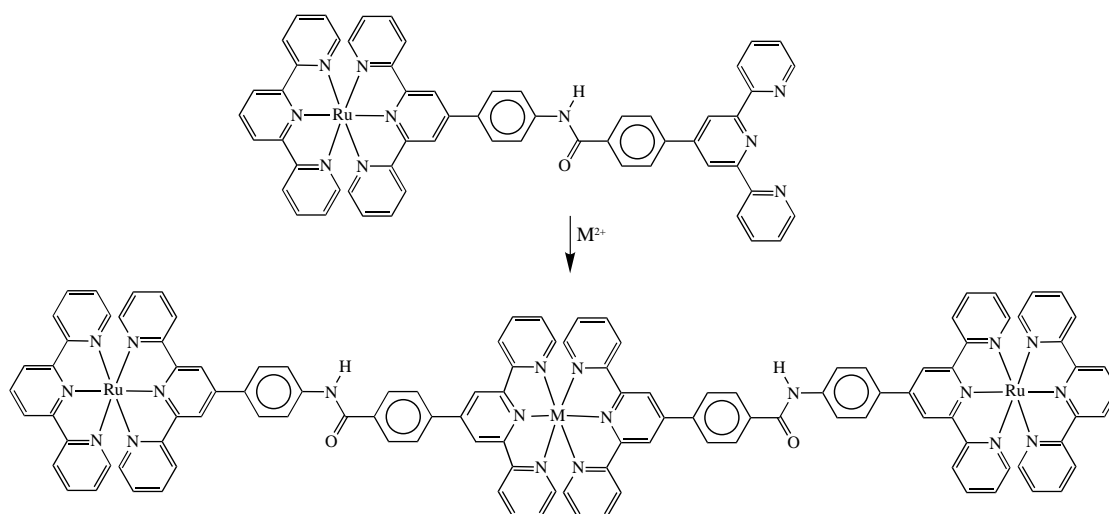


Abbildung 62. Lineare Moleküle mit drei Metallzentren nach Storrier und Colbran.^[227]

für die Protonen des Terpyridingerüsts zwischen 15 und 90 ppm tieffeldverschoben sind. Die unkomplexierte Spezies ist als Baustein für metallo-supramolekulare Polymere interessant (Abbildung 63).^[228, 229] Ausgehend von 4'-(4-Anilin)-terpyridin wurden auf zwei unterschiedliche Weisen Polymere

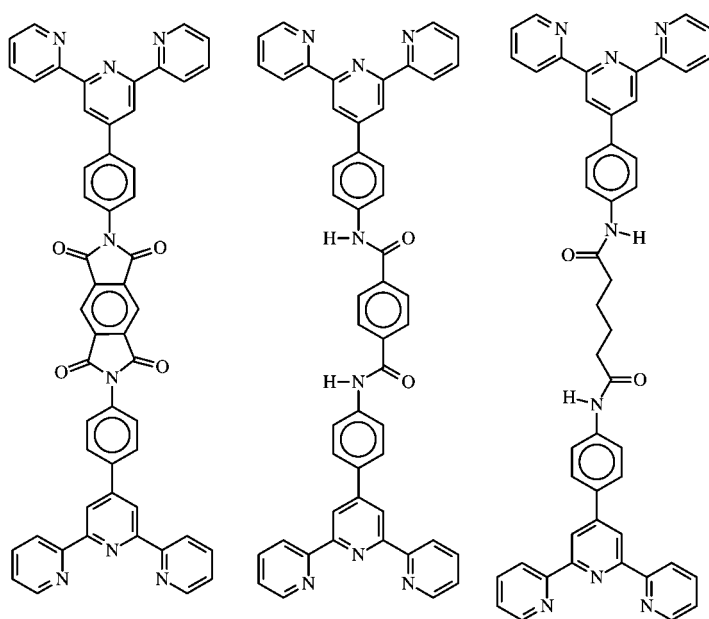


Abbildung 63. Organische Liganden als geeignete Monomere für übergangsmetallbasierte nichtkovalente Polymerisationen.^[228, 229]

synthetisiert: a) durch Kupplung zweier Terpyridineinheiten mit difunktionellen organische Reagentien (z.B. Pyromellithdianhydrid, Terephthalsäurechlorid oder Adipinsäurechlorid) und anschließende Zugabe von Metallionen; b) durch Bildung der monomeren Metallkomplexe des 4'-(4-Anilin)terpyridin und anschließende Umsetzung mit den unter a) aufgeführten difunktionellen organischen Reagentien. Die Polymerisation nach Ansatz b) wurde abgebrochen und aus den Endgruppen eine mittlere Molmasse von 18 kDa entsprechend einem Polymerisationsgrad von 17 errechnet.

Die mit dem Ansatz a) erhaltenen Polymere wiesen ähnliche Eigenschaften auf.

Möhwald und Kurth et al. charakterisierten ein Koordinationspolymer aus 1,4-Bis(terpyrid-4'-yl)benzol (Abbildung 64; eine Verbindung, die von Constable et al.^[230] erstmals beschrieben wurde) und Eisen(II)-Ionen mithilfe der Analytischen Ultrazentrifugation.^[231] Anhand der Svedberg-Gleichung bestimmten sie eine mittlere Molmasse von mindestens 14900 g mol⁻¹ entsprechend 25 Wiederholungseinheiten. Diese Angabe kann jedoch wegen Unsicherheiten bei der Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens nur als grobe Schätzung betrachtet werden.^[232] Kurth et al. berichten über Experimente zur schichtweisen Selbstorganisation dieses Polymers. Die erhaltenen Monoschichten wurden durch Röntgenreflektivitätsmessungen sowie mit Röntgenphotoelektronen- und Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie untersucht.^[233] Der getrocknete Polymerfilm wies eine Schichtdicke von 18 ± 3 Å entsprechend einer Monoschicht auf (für Untersuchungen mit monomeren Terpyridin-Metallkomplexen siehe Lit. [234–238]). Die Herstellung dünner anisotroper Filme gelang kürzlich durch Verknüpfung dieses Polymers mit amphiphilem Dihexadecylphosphat über elektrostatische Wechselwirkungen. Der resultierende Polyelektrolyt-Amphiphil-Komplex bildet stabile Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche und lässt sich mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik leicht auf feste Substrate übertragen. Die mittlere Schichtdicke wurde hier zu 2.8 ± 0.2 nm bestimmt. Diese Strategie eröffnet einen Zugang zu metallo-supramolekularen Materialien mit maßgeschneiderten Strukturen und Funktionen. Mohler et al. verwendeten diesen Liganden zum kontrollierten stufenweisen Aufbau von steifen Stäbchen durch Selbstorganisation.^[240] Sie synthetisierten lineare Oligomere mit sieben Metallzentren (und schöpften damit das Potenzial der Rutheniumchemie umfassend aus; Abbildung 65). Eine Lösung dieser siebenkernigen Komplexe in Acetonitril konnte mit ESI-Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Eine ganze Serie von Poly(*p*-phenylenvinylene) und aromatischen Polyimiden (Abbildung 66) wurde von

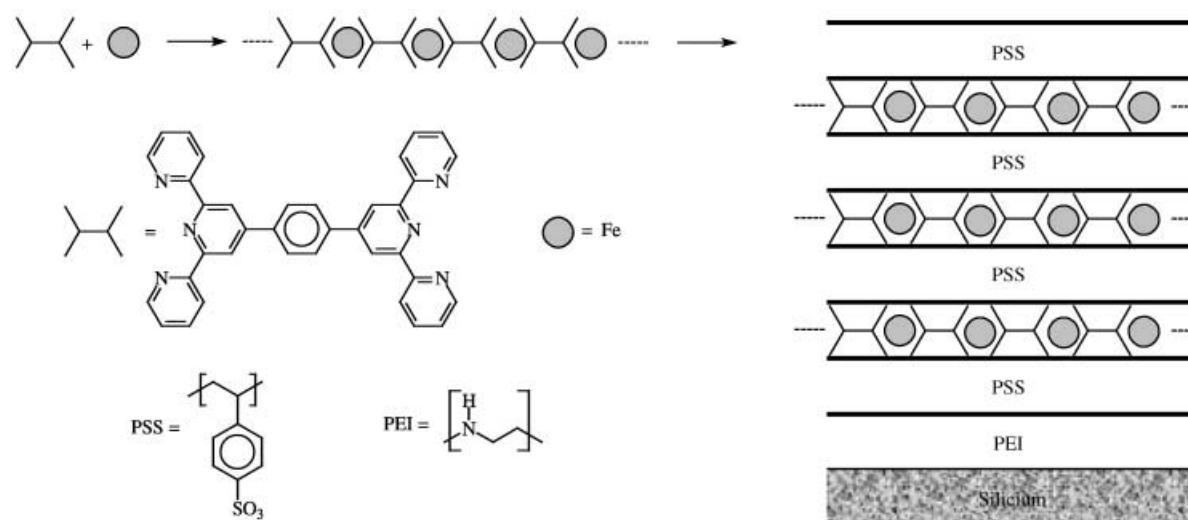
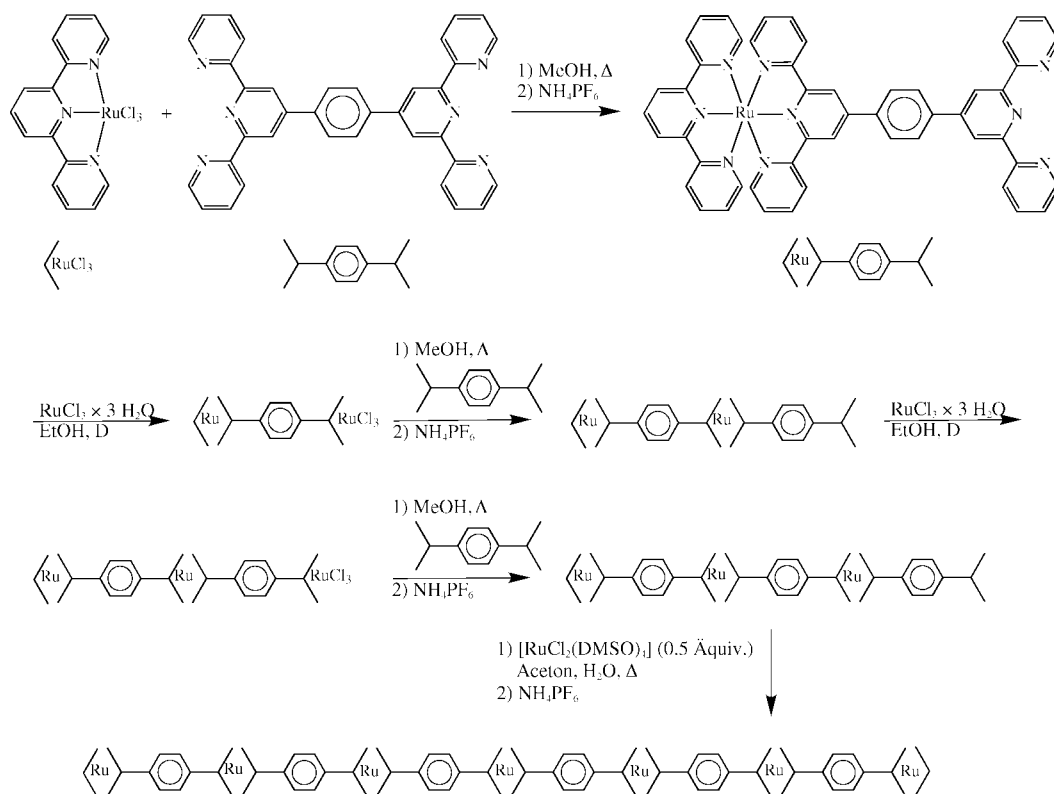
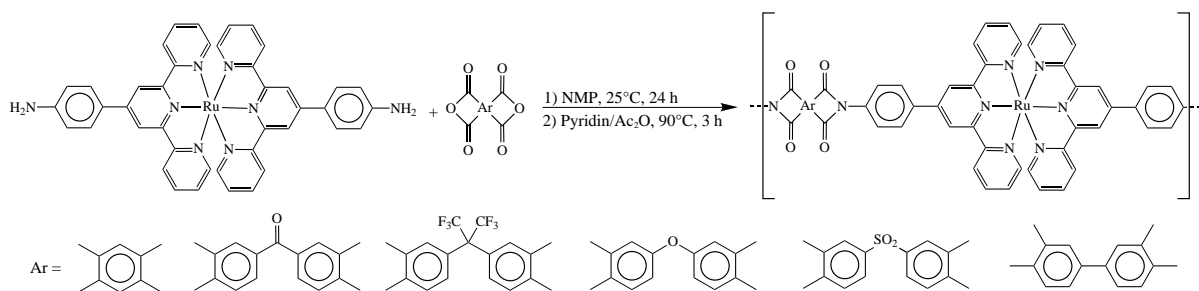


Abbildung 64. Lineare metallo-supramolekulare Koordinationspolyelektrolyte zum Aufbau eines Übergitters durch schichtweise Selbstorganisation.^[233]

Abbildung 65. Aufbau von definierten linearen Stäben mit sieben Metallzentren.^[240]Abbildung 66. Aromatische Polyimide zur Anwendung in LEDs.^[241–243]

Chan et al. synthetisiert und charakterisiert.^[241–244] Poly-(*p*-phenylenvinylene) mit Terpyridin-Rutheniumkomplexen in der Polymerhauptkette wurden aus 1,4-Divinylbenzol, 1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzol und Bis[(4'-(4-iodphenyl)terpyridin)]Ru^{II} in einer Heck-Reaktion in unterschiedlichen molaren Verhältnissen erhalten.^[241] Die makroskopischen Eigenschaften, z.B. die Löslichkeit, hingen stark von der Zusammensetzung ab. Die Polyimide wurden durch Copolymerisation von Bis[4'-(4-aminophenyl)terpyridin]ruthenium(II)-hexafluorophosphatkomplexen mit aromatischen Dianhydriden synthetisiert.^[242] Die Elektronen- und Lochleitfähigkeit der Polyimide betrug ca. $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Es konnten LEDs mit einer externen Quanteneffizienz von 0.1 % und einer maximalen Lumineszenz von 120 cd m^{-2} hergestellt werden. Die bislang umfassendsten Untersuchungen zu Koordinationspolymeren auf der Basis von Terpyridin-Metallkomplexen stammen von Kelch und Rehahn,^[245, 246] die ihre Liganden zur Verbesserung der Löslichkeit mit zwei *n*-Hexyl-Substi-

tuenten funktionalisierten (Abbildung 67). Aus Terminierungsexperimenten in Kombination mit NMR-Untersuchungen wurden ein Polymerisationsgrad von >30 bestimmt, entsprechend einer mittleren Molmasse von 36000 g mol^{-1} , und die Werte viskosimetrisch verifiziert. Die intrinsische Viskosität η betrug ca. 300 mL g^{-1} , ein Wert, der in etwa auch für Poly(*p*-phenylene) bestimmt wurde.

Die oben beschriebenen Ansätze zur Synthese von löslichen nichtkovalenten Polymeren durch Einführung langkettiger Alkylsubstituenten haben den Nachteil, dass umständlich herzustellende Bausteine und aufwändige Kupplungsprozeduren zum Einsatz kommen. In einem alternativen Ansatz konnte kürzlich gezeigt werden, dass 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin in Gegenwart von KOH und DMSO in sehr guten Ausbeuten mit Hydroxy- und Sulfanyl-funktionalisierten Makromolekülen zu den entsprechenden Oxo- bzw. Thioethern umgesetzt werden kann. Als ein erstes Beispiel wurde ein α -Carboxy- ω -hydroxy-funktionalisiertes Poly(oxytetra-

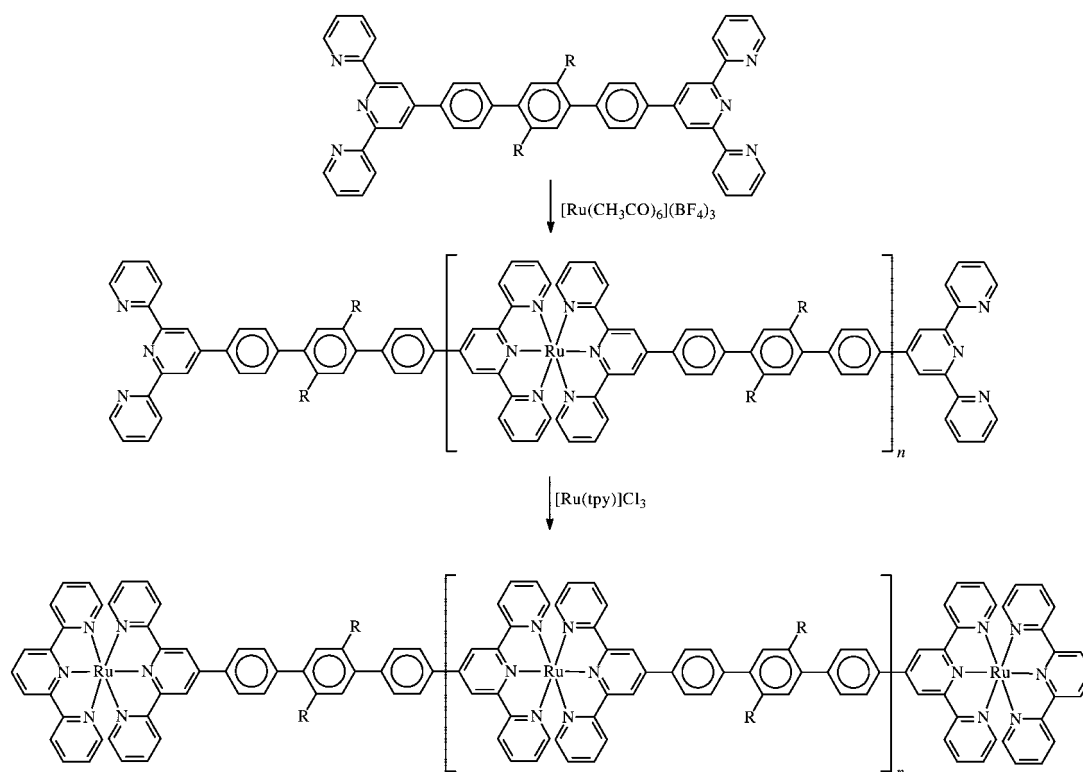


Abbildung 67. Steife, stäbchenartige Polymere auf Basis von Terpyridin- Ru^{II} -Komplexen.^[245, 246]

methylen)-Präpolymer mit genau einem Terpyridinliganden als Endgruppe modifiziert (Abbildung 68).^[247, 248] Die gleiche Strategie wurde auf die Modifizierung anderer, bisfunktio-

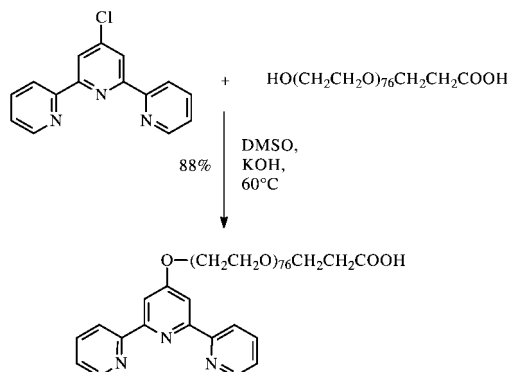


Abbildung 68. Synthese eines α,ω -funktionalisierten Polymers.

nisierter Telechele, z.B. solcher auf Basis von Poly(oxytetramethylen) oder Poly(ethylenoxid)-Präpolymeren, angewendet (Abbildung 69).^[249–251] In all diesen Fällen erwies sich die MALDI-TOF-Massenspektrometrie als ausgezeichnete Methode zur Charakterisierung der Makromoleküle. Wie in Abbildung 70 dargestellt, kann die vollständige Bisfunktionalisierung von Poly(oxytetramethylen) mit einer mittleren Molmasse \bar{M}_w von 8000 Da mit MALDI-TOF-MS leicht nachgewiesen werden. Der Unterschied in den Molekulargewichten zwischen dem Präpolymer (oben) und dem Produkt (unten) korreliert exakt mit der Addition von zwei Terpyridinliganden an das Präpolymer. Zusätzliche NMR-, UV/Vis- und GPC-Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis. Diese

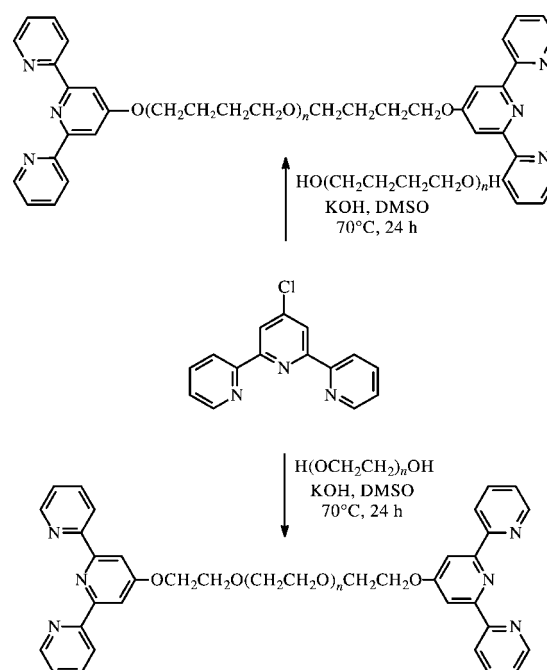


Abbildung 69. Bausteine zur Komplexierung von Metallen.

Modifizierungsstrategie kann leicht auf Polystyrol, Polymethacrylat oder Polysiloxan übertragen werden.

Die Zugabe von oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallionen zu den Terpyridin-modifizierten Präpolymeren führt zur spontanen Selbstorganisation der Terpyridine und somit zu einer Verkettung der Präpolymere (im Prinzip eine Polyaddition) unter Bildung eines hochmolekularen Polymers (Abbildung 71). Die Komplexierung ist z.B. durch pH-Än-

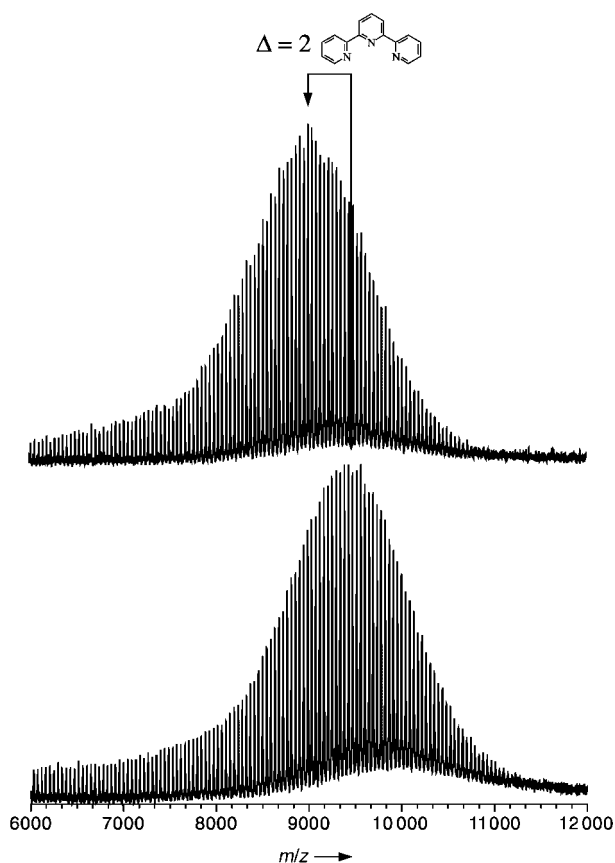


Abbildung 70. MALDI-TOF-Massenspektren von α,ω -Bis(hydroxy)poly(ethylenoxid)₈₀₀₀ (oben) und α,ω -Bis(terpyrid-4'-yl)poly(ethylenoxid)₈₀₀₀ (unten; $\bar{M}_n = 9380 \text{ g mol}^{-1}$); der Unterschied in den Signalmaxima entspricht exakt der Masse zweier Terpyridineinheiten.

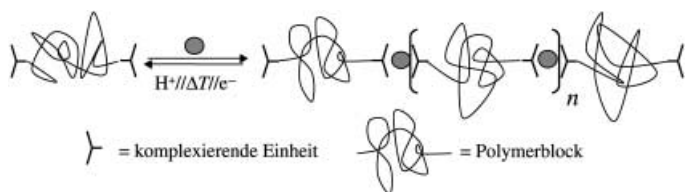


Abbildung 71. Schematische Darstellung der nichtkovalenten Polymerisation.

derungen,^[252] elektrochemisch^[253] oder thermisch^[237] reversibel und damit „schaltbar“. Die Bildung der Komplexe kann durch unterschiedliche Messtechniken wie UV/Vis- und NMR-Spektroskopie oder Titrationsmikrokalorimetrie verfolgt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Forschungserfolge im Bereich Bipyridin- und Terpyridinliganden und ihrer Metallkomplexe sind in den vergangenen Jahren deutlich hervorgetreten. Der wissenschaftliche Fokus hat sich dabei von der Analytik (der Komplexbildung von Metallionen) hin zur Entwicklung neuer Materialien und supramolekularer Polymere verschoben. Die Forschungen stehen immer noch am Anfang, und erfolgversprechende Resultate wurden erst in den vergangenen beiden Jahren

erhalten; jedoch ist zu erwarten, dass solche Materialien Anwendungen in den Nanowissenschaften, den Life-Sciences und im Bereich maßgeschneiderte Polymere mit einstellbaren Eigenschaften stark beeinflussen werden. Erste Beispiele dafür liefern die temperatur- und scherkraftempfindlichen Sternpolymere der Arbeitsgruppe um Fraser, die thermoreversiblen Hydrogele von Chujo et al. und das oszillierende System von Yoshida et al. Als weitere aussichtsreiche Ansätze sind die Verwendung von Bipyridin-Metallkomplexen für LEDs (Rubner et al.), die Stabilisierung von Nanopartikeln durch Koordination von Bipyridinen an Oberflächen (Chujo et al.) und metallo-supramolekulare Polymere auf der Basis von Terpyridin-Metallkomplexen (Arbeitsgruppen um Kurth, Rehahn, Ziessel und Schubert) einzustufen. Ein großer Vorteil dieser Polymersysteme gegenüber wasserstoffverbrückten supramolekularen Polymeren ist die hohe Stabilität der koordinativen Bindung. Ein weiterer Vorzug ist die Möglichkeit zur gezielten Einstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften durch Variation der Metallionen. Die kommenden Entwicklungen in der Synthese und Funktionalisierung geeigneter Metallbindungsstellen, die Vorteile der kontrollierten und lebenden Polymerisationstechniken und der Fortschritt der modernen Analysengeräte werden diesen Trend auch in Zukunft vorantreiben.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 266, SFB 486, Normalverfahren und Heisenberg-Programm). Wir danken Prof. Dr. Dieter Schubert, Universität Frankfurt, für seine Hilfe bei der Erstellung dieses Manuskripts und hilfreiche Vorschläge.

Eingegangen am 5. April 2001 [A 465]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.
- [2] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *28*, 1009–1020.
- [3] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [6] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874–878.
- [7] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 49–53.
- [8] U. S. Schubert in *Tailored Polymers & Applications* (Hrsg.: Y. Yagci, M. K. Mishra, O. Nuyken, K. Ito, G. Wnek), VSP, Utrecht, **2000**, S. 63–85.
- [9] M. Rehahn, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 201–224.
- [10] H. Nishihara, T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, K. Aramaki, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 752–754.
- [11] P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Mannes, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.
- [12] R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 123–231.
- [13] F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077–1078.
- [14] F. Blau, *Monatsh. Chem.* **1889**, *10*, 375–380.
- [15] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244.
- [16] S. G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1931**, 20–30.
- [17] S. G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649–1655.

- [18] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, 12, 135–215.
- [19] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 69–121.
- [20] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1689–1746.
- [21] V. Marvaud, D. Astruc, *Chem. Commun.* **1997**, 21, 773–774.
- [22] G. R. Newkome, A. K. Patri, L. A. Godínez, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1445–1451.
- [23] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1460–1463.
- [24] J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 706–712.
- [25] M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.* **1999**, 63–69.
- [26] F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6290–6298.
- [27] E. C. Constable, P. Harverson, M. Oberholzer, *Chem. Commun.* **1996**, 1821–1822.
- [28] E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Chimia* **1999**, 53, 187–191.
- [29] G. D. Storrier, K. Takada, H. D. Abruña, *Langmuir* **1999**, 15, 872–884.
- [30] K. Takada, G. D. Storrier, M. Morán, H. D. Abruña, *Langmuir* **1999**, 15, 7333–7339.
- [31] D. J. Diaz, G. D. Storrier, S. Bernhard, K. Takada, H. D. Abruña, *Langmuir* **1999**, 15, 7351–7354.
- [32] S. Achar, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 847–849.
- [33] S. Achar, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1895–1896.
- [34] S. Achar, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, 15, 43–50.
- [35] G.-X. Liu, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, 15, 5257–5259.
- [36] S. Achar, C. E. Immoos, M. G. Hill, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2314–2320.
- [37] M. Kaneko, S. Nemoto, A. Yamada, Y. Kurimura, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 44, L289–L290.
- [38] M. Kaneko, A. Yamada, Y. Kurimura, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 45, L73–L74.
- [39] M. Kaneko, M. Ochiai, K. Kinoshita, Jr., A. Yamada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 1011–1019.
- [40] Y. Kurimura, N. Shinokaki, F. Ito, Y. Uratani, K. Shigehara, E. Tsuchida, M. Kaneko, A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 380–383.
- [41] M. Kaneko, A. Yamada, E. Tsuchida, Y. Kurimura, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, 20, 593–597.
- [42] X. H. Hou, M. Kaneko, A. Yamada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1986**, 24, 2749–2756.
- [43] M. Kaneko, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1987**, 3, 357–365.
- [44] M. Kaneko, H. Nakamura, *Macromolecules* **1987**, 20, 2265–2267.
- [45] F. Zhao, J. Zhang, X. H. Hou, T. Abe, M. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 277–281.
- [46] M. Kaneko, A. Yamada, E. Tsuchida, Y. Kurimura, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1061–1062.
- [47] M. Furue, K. Sumi, S. Nozakura, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, 20, 291–295.
- [48] K. Sumi, M. Furue, S. I. Nozakura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 3779–3788.
- [49] S. N. Gupta, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 1609–1622.
- [50] J. M. Kelly, C. Long, C. M. O’Connell, J. G. Vos, A. H. A. Tinnemans, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2818–2824.
- [51] C.-H. Fischer, *J. Photochem.* **1984**, 24, 415–418.
- [52] C. G. Pitt, Y. Bao, H. H. Seltzman, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1986**, 24, 13–16.
- [53] Y. T. Bao, H. H. Seltzman, C. G. Pitt, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1985**, 81–83.
- [54] Y. T. Bao, C. G. Pitt, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1990**, 28, 741–758.
- [55] J. N. Younathan, S. F. McClanahan, T. J. Meyer, *Macromolecules* **1989**, 22, 1048–1054.
- [56] W. E. Jones, Jr., S. M. Baxter, G. F. Strouse, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7363–7373.
- [57] K. A. Maxwell, L. M. Dupray, T. J. Meyer, J. M. DeSimone, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, 38, 329–330.
- [58] L. M. Dupray, M. Devenney, D. R. Striplin, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10243–10244.
- [59] D. A. Friesen, T. Kajita, E. Danielson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2756–2762.
- [60] J. Olmsted III, S. F. McClanahan, E. Danielson, J. N. Younathan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3297–3301.
- [61] L. M. Dupray, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6299–6307.
- [62] M. Sykora, K. A. Maxwell, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3596–3597.
- [63] M. Sykora, T. J. Meyer, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1186–1189.
- [64] A. A. Farah, W. J. Pietro, *Polym. Bull.* **1999**, 43, 135–142.
- [65] C. T. Wong, W. K. Chan, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 455–459.
- [66] G. R. Newkome, A. Yoneda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 575–581.
- [67] G. R. Newkome, A. Yoneda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 451–456.
- [68] Z. Q. Lei, X. G. Han, Y. L. Hu, R. M. Wang, Y. P. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 1068–1074.
- [69] Z. Lei, X. Han, Y. Zhang, R. Wang, Y. Cao, Y. Wang, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **1999**, 38, 159–165.
- [70] Z. Lei, *React. Funct. Polym.* **1999**, 39, 239–244.
- [71] Z. Lei, *React. Funct. Polym.* **2000**, 43, 139–143.
- [72] X. Han, B. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, S. Liu, *Chin. J. Polym. Sci.* **1987**, 4, 303–308.
- [73] D. L. Trumbo, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1987**, 25, 847–856.
- [74] A. L. Lewis, J. D. Miller, *Polymer* **1993**, 34, 2453–2457.
- [75] A. L. Lewis, J. D. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1029–1030.
- [76] A. L. Lewis, J. D. Miller, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 897–902.
- [77] A. L. Lewis, J. D. Miller, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 729–734.
- [78] A. L. Lewis, J. D. Miller, *Polymer* **1995**, 36, 331–339.
- [79] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* **1993**, 26, 6315–6319.
- [80] Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* **1993**, 26, 6320–6323.
- [81] R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 175–178.
- [82] R. Yoshida, E. Kokufuta, T. Yamaguchi, *Chaos* **1999**, 9, 260–266.
- [83] R. Yoshida, T. Yamaguchi, E. Kokufuta, *J. Artif. Organs* **1999**, 2, 135–140.
- [84] R. J. Field, M. Burger, *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, Wiley, New York, **1985**.
- [85] T. Taniguchi, M. Kuroki, T. Miyashita, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 717–722.
- [86] T. Taniguchi, T. Miyashita, *Chem. Lett.* **1997**, 295–296.
- [87] T. Taniguchi, Y. Fukasawa, T. Miyashita, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1920–1924.
- [88] A. Aoki, T. Miyashita, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 473, 125–131.
- [89] T. Miyashita, J. Chen, M. Yuasa, M. Mitsuishi, *Polym. J.* **1999**, 31, 1121–1126.
- [90] G. G. Talanova, L. Zhong, R. A. Bartsch, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 849–856.
- [91] M. Antonietti, S. Lohmann, C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, *Makromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 283–289.
- [92] M. A. Camacho, A. K. Kar, W. E. Lindsell, C. Murray, P. N. Preston, B. S. Wherrett, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1251–1256.
- [93] T. Yamamoto, T. Maruyama, T. Ikeda, M. Sisido, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1306–1307.
- [94] T. Yamamoto, Z.-h. Zhou, T. Kanbara, T. Maruyama, *Chem. Lett.* **1990**, 223–224.
- [95] T. Yamamoto, C. Mori, H. Wakayama, Z.-h. Zhou, T. Maruyama, R. Ohki, T. Kanbara, *Chem. Lett.* **1991**, 1483–1486.
- [96] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 1153–1205.
- [97] T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules* **1993**, 26, 4055–4057.
- [98] T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.-h. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, V. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4832–4845.

- [99] T. Yamamoto, Y. Yoneda, K. Kizu, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 549–556.
- [100] T. Maruyama, T. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 238, 9–13.
- [101] T. Maruyama, T. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3806–3810.
- [102] N. Hayashida, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1153–1162.
- [103] T. Yamamoto, Y. Yoneda, T. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1652–1654.
- [104] Y. Sato, M. Kagotani, T. Yamamoto, Y. Souma, *Appl. Catal. A* **1999**, 185, 219–226.
- [105] R. E. Sassoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6133–6134.
- [106] B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12–21.
- [107] L. X. Chen, W. J. H. Jager, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4341–4351.
- [108] L. X. Chen, W. J. H. Jager, D. J. Gosztola, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1950–1960.
- [109] Z. Peng, A. R. Gharavi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4622–4632.
- [110] Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3777–3778.
- [111] D. A. M. Egbe, E. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2683–2688.
- [112] U. W. Grummt, E. Birckner, E. Klemm, D. A. M. Egbe, B. Heise, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 112–126.
- [113] K. D. Ley, C. E. Whittle, M. D. Bartberger, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3423–3424.
- [114] K. D. Ley, K. A. Walters, K. S. Schanze, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1585–1586.
- [115] K. D. Ley, K. S. Schanze, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 287–307.
- [116] R. C. Evers, G. J. Moore, *J. Polym. Sci. A* **1986**, 24, 1863–1877.
- [117] S. C. Yu, X. Gong, W. K. Chan, *Macromolecules* **1998**, 31, 5639–5646.
- [118] P. K. Ng, C. T. Wong, S. Hou, W. K. Chan, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 1212–1213.
- [119] L. S. Tan, J. L. Burkett, S. R. Simko, M. D. Alexander, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 16–20.
- [120] S. C. Yu, S. Hou, W. K. Chan, *Macromolecules* **2000**, 33, 3259–3273.
- [121] S. C. Yu, W. K. Chan, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, 38, 123–124.
- [122] K. Hanabusa, J. I. Higashi, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Macromol. Chem. Phys. Suppl.* **1989**, 190, 1–8.
- [123] J.-K. Lee, D. Yoo, M. F. Rubner, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1710–1712.
- [124] A. Wu, D. Yoo, J.-K. Lee, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4883–4891.
- [125] S. Pappalardo, F. Bottino, P. Finocchiaro, A. Mamo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1987**, 25, 1793–1801.
- [126] A. Mamo, P. Finocchiaro, F. Bottino, S. Pappalardo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1990**, 28, 2237–2247.
- [127] K. Zhang, G. S. Kumar, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1213–1220.
- [128] K. Zhang, G. S. Kumar, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1293–1305.
- [129] K. Zhang, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 3115–3127.
- [130] Y. P. Wang, D. C. Neckers, *React. Polym. Ion Exch. Sorbents* **1985**, 3, 181–189.
- [131] Y. P. Wang, D. C. Neckers, *React. Polym. Ion Exch. Sorbents* **1985**, 3, 191–198.
- [132] K. Kurita, R. L. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 3125–3150.
- [133] K. Kurita, R. L. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 3151–3160.
- [134] K. Kurita, R. L. Williams, *Coat. Plast. Prepr. Pap. Meet.* **1973**, 1, 177–183.
- [135] X. Sun, Y. Yang, F. Lu, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 833–841.
- [136] C.-T. Chen, T.-S. Hsu, R.-J. Jeng, H.-C. Yeh, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, 38, 498–503.
- [137] A. Majumdar, M. Biswas, *Polym. Bull.* **1991**, 26, 145–150.
- [138] A. Majumdar, M. Biswas, *Polym. Bull.* **1991**, 26, 151–157.
- [139] S. Tokura, T. Yasuda, Y. Segawa, M. Kira, *Chem. Lett.* **1997**, 1163–1164.
- [140] C. Y. Liu, H. P. Zeng, Y. Segawa, R. Kira, *Opt. Commun.* **1999**, 162, 53–56.
- [141] S. Ching, C. M. Elliott, *Langmuir* **1999**, 15, 1491–1497.
- [142] M. E. Williams, L. J. Lyons, J. W. Long, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7584–7591.
- [143] Y. Chujo, A. Naka, M. Krämer, K. Sada, T. Saegusa, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 32, 1213–1223.
- [144] G.-i. Konishi, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **1999**, 43, 9–12.
- [145] K. Naka, M. Yaguchi, Y. Chujo, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 849–851.
- [146] J. J. S. Lamba, J. E. McAlvin, B. P. Peters, C. L. Fraser, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, 38, 193–194.
- [147] J. J. S. Lamba, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1801–1802.
- [148] J. E. McAlvin, C. L. Fraser, *Macromolecules* **1999**, 32, 1341–1347.
- [149] J. E. McAlvin, C. L. Fraser, *Macromolecules* **1999**, 32, 6925–6932.
- [150] U. S. Schubert, M. Heller, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5252–5259.
- [151] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, G. Hochwimmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8643–8644.
- [152] G. Hochwimmer, O. Nuyken, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 309–313.
- [153] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Nuyken, G. Hochwimmer, *J. Inclusion Phenom.* **1999**, 35, 23–34.
- [154] U. S. Schubert, O. Nuyken, G. Hochwimmer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, 193–194.
- [155] U. S. Schubert, G. Hochwimmer, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 1068–1069.
- [156] U. S. Schubert, G. Hochwimmer, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 340–341.
- [157] X. F. Wu, C. L. Fraser, *Macromolecules* **2000**, 33, 4053–4060.
- [158] U. S. Schubert, G. Hochwimmer, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 41, 433–434.
- [159] P. S. Corbin, J. E. McAlvin, M. P. Webb, S. Shenoy, C. L. Fraser, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 41, 1199–1200.
- [160] P. S. Corbin, M. P. Webb, J. E. McAlvin, C. L. Fraser, *Biomacromolecules* **2001**, 2, 223–232.
- [161] U. S. Schubert, G. Hochwimmer, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 274–280.
- [162] C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, *Macromolecules* **1993**, 26, 7372–7374.
- [163] C. D. Eisenbach, W. Degelmann, A. Gödel, J. Heinlein, M. Terskan-Reinhold, U. S. Schubert, *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 565–572.
- [164] C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinhold, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1077–1091.
- [165] A. Goeldel, U. S. Schubert, C. D. Eisenbach, *J. Microsc.* **1997**, 1, 67–74.
- [166] C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinhold, U. S. Schubert, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1998**, 51, 422; C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinhold, U. S. Schubert, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1998**, 51, 424–428.
- [167] U. S. Schubert, J. L. Kersten, A. E. Pemp, C. D. Eisenbach, G. R. Newkome, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2573–2581.
- [168] U. S. Schubert, G. R. Newkome, A. Goeldel, A. Pemp, J. L. Kersten, C. D. Eisenbach, *Heterocycles* **1998**, 48, 2141–2148.
- [169] C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinhold, U. S. Schubert, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 780–785.
- [170] U. S. Schubert, C. D. Eisenbach, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 222–223.
- [171] C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, G. R. Baker, G. R. Newkome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 69–70.
- [172] C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinhold, U. S. Schubert in *Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 10* (Hrsg.: J. C. Salamone), CRC, Boca Raton, **1996**, S. 8162–8172.
- [173] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 970–973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 920–922.
- [174] C. Hamers, O. Kocian, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1366–1369.
- [175] R. B. Merrifield, *Science* **1965**, 150, 178–185.
- [176] R. J. Card, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7733–7734.
- [177] R. J. Card, D. C. Neckers, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2345–2349.
- [178] S. Tamagaki, R. J. Card, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6635–6639.
- [179] R. J. Card, C. E. Liesner, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1095–1098.

- [180] R. S. Drago, E. D. Nyberg, A. G. E. A'mma, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2461–2466.
- [181] H. Nishide, N. Shimidzu, E. Tsuchida, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 4161–4169.
- [182] P. Bosch, C. Campá, J. Camps, J. Font, P. de March, A. Virgili, *An. Quim. Ser. C* **1985**, 81, 162–165.
- [183] J. L. Bourdelande, C. Campá, J. Font, P. de March, *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 197–202.
- [184] N. Ueyama, H. Zaima, H. Okada, A. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89, 19–23.
- [185] K. Yoshinaga, I. Toyofuku, K. Yamashita, H. Kanehara, K. Ohkubo, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 481–484.
- [186] K. Yoshinaga, Y. Sasao, *Chem. Lett.* **1997**, 1111–1112.
- [187] H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, C. C. Mak, M.-K. Ng, *Tetrahedron* **1996**, 52, 4277–4290.
- [188] H.-F. Chow, I. V.-K. Chan, C. C. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8633–8636.
- [189] H. F. Chow, I. Y. K. Chan, D. T. W. Chan, R. W. M. Kwok, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1085–1091.
- [190] R. L. C. Lau, T. W. D. Chan, I. Y. K. Chan, H. F. Chow, *Eur. Mass Spectrom.* **1995**, 1, 371–380.
- [191] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, R. Günther, G. R. Baker, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1995**, 36, 609–610.
- [192] G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2023–2026.
- [193] M. Kimura, T. Shiba, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *Chem. Commun.* **2000**, 11–12.
- [194] E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073–1080.
- [195] M. Kimura, K. Mizuno, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 98–102.
- [196] G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925–927.
- [197] D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 7, 1823–1824.
- [198] E. C. Constable, P. Harverson, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252, 9–11.
- [199] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Cattalini, D. Phillips, *New J. Chem.* **1998**, 193–200.
- [200] G. R. Newkome, E. He, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1237–1244.
- [201] G. R. Newkome, E. He, L. A. Godínez, *Macromolecules* **1998**, 31, 4382–4386.
- [202] G. R. Newkome, E. He, L. A. Godínez, G. R. Baker, *Chem. Commun.* **1999**, 27–28.
- [203] H. J. Murfee, B. Hong, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 41, 431–432.
- [204] B. Hong, T. P. S. Thoms, H. J. Murfee, M. J. Lebrun, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6146–6147.
- [205] H. J. Murfee, B. Hong, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 412–413.
- [206] K. T. Potts, D. A. Usifer, *Macromolecules* **1988**, 21, 1985–1991.
- [207] K. T. Potts, K. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3961–3967.
- [208] K. Hanabusa, K. Nakano, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 391–396.
- [209] K. Hanabusa, A. Nakamura, T. Koyama, H. Shirai, *Makromol. Chem.* **1992**, 1309–1319.
- [210] M. Kimura, T. Horai, K. Hanabusa, H. Shirai, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 459–462.
- [211] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, C. H. Weidl, *Des. Monomers Polym.* **1999**, 2, 185–189.
- [212] E. C. Constable, *Macromol. Symp.* **1995**, 8, 503–524.
- [213] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863–1933.
- [214] A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **1996**, 7, 1707–1716.
- [215] V. Grossshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1211–1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1100–1102.
- [216] V. Grossshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1997**, 62, 1491–1500.
- [217] M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1804–1807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1717–1720.
- [218] A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3126–3134.
- [219] A. C. Benniston, V. Grossshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1956–1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1884–1885.
- [220] V. Grossshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2921–2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2705–2708.
- [221] R. Ziessel, *Synthesis* **1999**, 11, 1839–1865.
- [222] J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434–435.
- [223] J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5679–5690.
- [224] F. Barigelletti, L. Flamigni, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, *New J. Chem.* **1995**, 19, 793–798.
- [225] J.-P. Collin, P. Gaviña, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1–14.
- [226] F. Barigelletti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarstrom, J. P. Sauvage, J. P. Collin, *Chem. Commun.* **1998**, 7, 2333–2334.
- [227] G. D. Storrier, S. B. Colbran, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 76–84.
- [228] G. D. Storrier, S. B. Colbran, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 21, 2185–2186.
- [229] G. D. Storrier, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3011–3028.
- [230] „Supramolecular Chemistry“: E. C. Constable, A. M. W. Cargill-Thompson, D. A. Tochter, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, 371, 219–233.
- [231] 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.
- [232] C. Tziatzios, H. Durchschlag, C. H. Weidl, C. Eschbaumer, W. Mächtle, P. Schuck, U. S. Schubert, D. Schubert, *ACS Symp. Ser.* **2002**, 811, 185–200.
- [233] D. G. Kurth, R. Osterhout, *Langmuir* **1999**, 15, 4842–4846.
- [234] T. Salditt, Q. An, A. Plech, C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **1998**, 2731–2732.
- [235] T. Salditt, Q. An, A. Plech, J. Peisl, C. Eschbaumer, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Thin Solid Films* **1999**, 354, 208–214.
- [236] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, Q. An, T. Salditt, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 414–415.
- [237] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, Q. An, T. Salditt, *J. Inclusion Phenom.* **1999**, 32, 35–43.
- [238] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, C. H. Weidl, A. B. Vix, T. Salditt, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, 84, 455–456.
- [239] D. G. Kurth, P. Lehmann, M. Schütte, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, 97, 5704–5707.
- [240] T. E. Janini, J. L. Fattore, D. L. Mohler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 260–263.
- [241] W. Y. Ng, W. K. Chan, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 716–719.
- [242] W. Y. Ng, X. Gong, W. K. Chan, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1165–1170.
- [243] W. K. Chan, X. Gong, W. Y. Ng, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2919–2921.
- [244] P. K. Ng, W. Y. Ng, X. Gong, W. K. Chan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 488, 581–586.
- [245] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules* **1999**, 32, 5818–5828.
- [246] S. Kelch, M. Rehahn, *Chem. Commun.* **1999**, 1123–1124.
- [247] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1999**, 40, 1070–1071.
- [248] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Macromol. Symp.* **2001**, 163, 177–187.
- [249] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 41, 542–543.
- [250] U. S. Schubert, O. Hien, C. Eschbaumer, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1156–1161.
- [251] C. H. Weidl, A. A. Precup, C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, 84, 649–650.
- [252] R. Farina, R. Hogg, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 170–172.
- [253] G. Hochwimmer, Dissertation, Technische Universität München, **1999**.