

Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Komplexe in dendritischen Polyphenylenschalen: geladene formstabile Nanopartikel**

Monika C. Haberecht, Jan M. Schnorr, Ekaterina V. Andreitchenko, Christopher G. Clark, Jr., Manfred Wagner und Klaus Müllen*

Professor Klaus Hafner zum 80. Geburtstag gewidmet

Polyphenylendendrimere mit Poly(pentaphenylbenzol)^[1,2] als Verzweigungseinheit (PPDs) haben steife, nahezu kegelförmige Arme, die keine Rückfaltung ermöglichen und den Molekülen so eine besondere Formstabilität verleihen.^[3] In Konsequenz wird die räumliche Form der PPDs durch die Geometrie ihres Kerns vorgegeben, sodass allein durch die Verwendung von unterschiedlichen Kernmotiven (Abbildung 1 a–c) vielfältige Dendrimersstrukturen erhalten werden können.^[4]

Zur Synthese möglichst kugelförmiger Strukturen konnten bislang nur vierarmige Tetraederkerne (Tetraphenylmethan, Abbildung 1 c) eingesetzt werden,^[5] da höhere Symmetrien, wie beispielsweise die eines Oktaeders, mit den Mitteln der organischen Synthesechemie nur schwer zu generieren sind. Demgegenüber ermöglicht die metallorganische Chemie die Herstellung von Koordinationsverbindungen mit höheren Symmetrien. Ein Beispiel ist der bekannte Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Komplex ([Ru(bpy)₃], Abbildung 1 d),^[6] der sich bereits als Kern für nicht formstabile Dendrimere bewährt hat.^[7–9] Ziel dieser Studien war es meist, den Einfluss dendritischer Hüllen auf die Eigenschaften des Ruthenium-Chromophors zu untersuchen^[8] oder molekulare Lichtsammelsysteme zu generieren.^[9] Der [Ru(bpy)₃]-Komplex weist darüber hinaus eine nahezu perfekt oktaedrische Geometrie auf^[10] und ist für sich genommen ein formstabile System, was ihn zum idealen oktaedrischen Kern für formstabile Polyphenylendendrimere macht. Letztere werden zu-

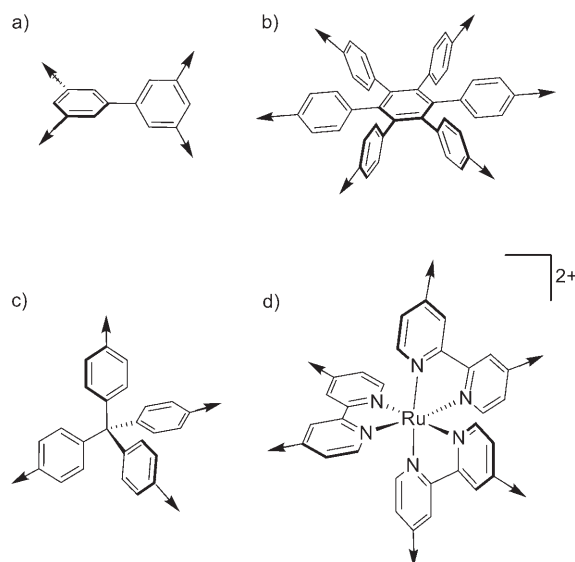


Abbildung 1. PPD-Kerne (die Pfeile deuten die Positionen für Dendrimerswachstum an): a) Biphenyl, b) Hexaphenylbenzol, c) Tetraphenylmethan (Td) und d) [Ru(bpy)₃].

gänglich, wenn dendritische Arme an den sechs Positionen in *para*-Stellung zu den Ringstickstoffatomen des Metallkomplexes angebunden werden (Abbildung 1 d). Neben seinen Struktureigenschaften bietet der [Ru(bpy)₃]-Komplex als PPD-Kern weitere wertvolle Neuerungen: 1) Er versieht das Zentrum des steifen, unpolaren Dendrimers mit zwei positiven Ladungen, wodurch das Molekül den Charakter eines großen, schwach koordinierenden Anions erhält. 2) Eine stufenweise Komplexierung des Rutheniums mit unterschiedlichen 2,2'-Bipyridylliganden (Dendrons) bietet einen einfachen und vielseitigen Zugang zu desymmetrisierten PPDs.

Die etablierte divergente Reaktionssequenz zur Synthese hoher Generationen monodisperser Polyphenylendendrimere basiert auf der [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition einer Triisopropylsilyl(TiPS)-ethinyl-substituierten Cyclopentadienon-Verzweigungseinheit an einen Ethinyl-substituierten Kern oder ein Dendrimer. Das so erhaltene Molekül kann durch Abspaltung der TiPS-Gruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) für weiteres Wachstum aktiviert werden.^[2] Da 2,2'-Bipyridyl (bpy) unter Diels-Alder-Bedingungen keine bekannte Reaktivität zeigt, birgt der hier vorgestellte Ansatz neben dem divergenten Weg zur Herstellung der Dendrimere auch noch die Möglichkeit, erst die bpy-Po-

[*] Dr. M. C. Haberecht, Dipl.-Chem. J. M. Schnorr,^[†] Dr. E. V. Andreitchenko, Dr. C. G. Clark, Jr., Dr. M. Wagner, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-350
E-Mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

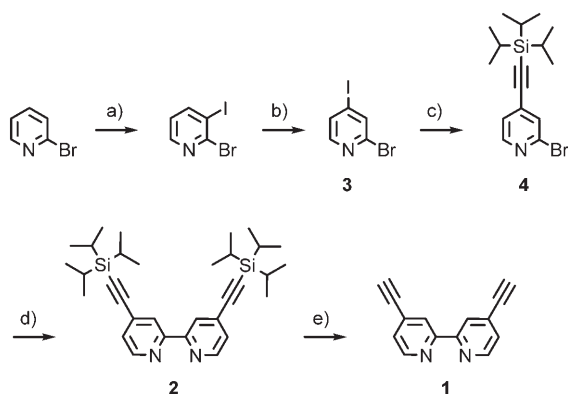
[†] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 625. C.G.C. dankt der Max-Planck-Gesellschaft und der US National Science Foundation (MPS-DRF) für ein International Research Fellowship (Award: DMR-0207086). Die Autoren danken C. Beer für präparative Unterstützung und S. Türk für MALDI-TOF-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

lyphenylenarme zu synthetisieren und dann durch Metallkomplexierung zum Dendrimer zu verknüpfen („konvergente“ Strategie).

Der zentrale Baustein für PPDs mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Kern ist das 4,4'-Bis(ethinyl)-2,2'-bipyridyl (**1**). Da die für **1** beschriebene sechsstufige Synthese durch schlecht lösliche bpy-Derivate verkompliziert wird,^[11] wurde eine neue fünfstufige Synthese entwickelt, in der die 2,2'-Bipyridyleinheit erst im vorletzten Schritt gebildet wird (Schema 1). Ausgehend von



Schema 1. Synthese von **1**: a,b) Lit. [12]; c) TiPS -Acetylen, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , NEt_3 , Toluol, 0°C , 18 h, 67%; d) $[\text{Sn}_2(\text{nBu})_6]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Toluol, 120°C , 7 d, 65%; e) TBAF, THF, RT, 30 min, 89%.

2-Bromopyridin wird 2-Brom-4-iodopyridin (**3**) in zwei Stufen erhalten^[12] und in einer iodselektiven Sonogashira-Hagihara-Kupplung in das 2-Brom-4-(TiPS-ethinyl)pyridin (**4**) überführt. Eine nachfolgende Stille-Kupplung^[13] liefert das Bipyridin **2**, aus dem durch Abspaltung der TiPS-Gruppen mit TBAF das gewünschte Produkt **1** in 26% Ausbeute über alle Stufen erhalten wird.

Zur Synthese der PPDs über die „konvergente“ Strategie wurden ausgehend von **1** die bpy-Dendrons **5–8** hergestellt, wozu die oben vorgestellte Wiederholungssequenz aus Diels-Alder-Cycloadditionen und TiPS-Entschützungen unter Verwendung der Bausteine **10**^[2] und **11**^[14] genutzt wurde (Schema 2). Um die gewünschten Polyphenylendendrimere zu erhalten, wurden **5–8** mit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ ^[15] in DMF bei 140°C umgesetzt, wodurch die Dendrimere **16–18** der ersten ([G1]) bis dritten Generation ([G3]) erhalten wurden (Schema 3). Die Synthese des [G4]-Dendrimers ausgehend vom größten Bipyridin **8** gelang nicht.

Ausgangspunkt für die divergente Dendrimer-synthese war das [G1]-TiPS-ethinyl-funktionalisierte Bipyridin **12**, dessen Umsetzung mit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ in DMF bei 140°C das [G1]- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Dendrimer **19** lieferte (Schema 4). Zum weiteren Dendrimerwachstum bis hin zum [G3]-Dendrimer **23** wurde erneut eine iterative Sequenz aus Diels-Alder-Cycloadditionen mit dem Cyclopentadienon **11** und TiPS-Entschützungen genutzt, wobei sich der Metallkomplex stabil gegenüber den drastischen Reaktionsbedingungen zeigte. Die Synthese eines [G4]-Dendrimers blieb wie auch schon bei der konvergenten Strategie erfolglos. Beide Synthesewege zeigen somit die gleiche Einschränkung für weiteres Dendrimerwachstum.

Größe, Form und Polyphenylendichte des [G3]- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Dendrimers **18** wurden mit denen der verwandten [G3]-Verbindung mit Tetraphenylmethankern (Td)^[4] verglichen (Abbildung 2). Der durch Diffusions-NMR-Spektro-

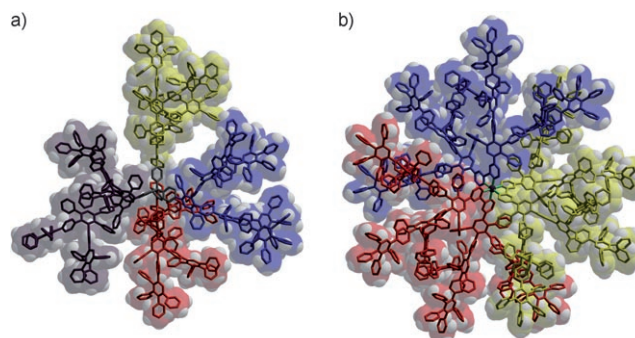


Abbildung 2. [G3]-PPDs mit a) Td-Kern^[4] und b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Kern **18**.

skopie bestimmte Radius von **18** (2.5 nm) ist etwas größer als der der Td-Verbindung (2.2 nm),^[4] was auf eine Verkleinerung der Räume zwischen den einzelnen Dendrimerarmen bei **18** hindeutet. Während das tetraedrische Dendrimer 144 Phenylringe in seinem hydrodynamischen Volumen verteilt, sind es beim $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Dendrimer **18** 216. Diese erhöhte Polyphenylendichte ist im Einklang mit unserem Ergebnis, dass diejenige Dichte an funktionellen Gruppen an

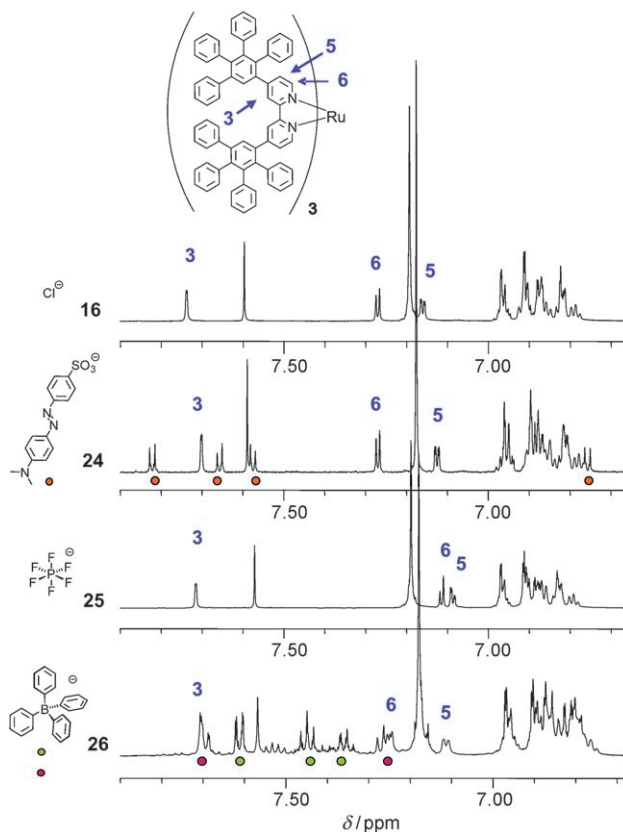
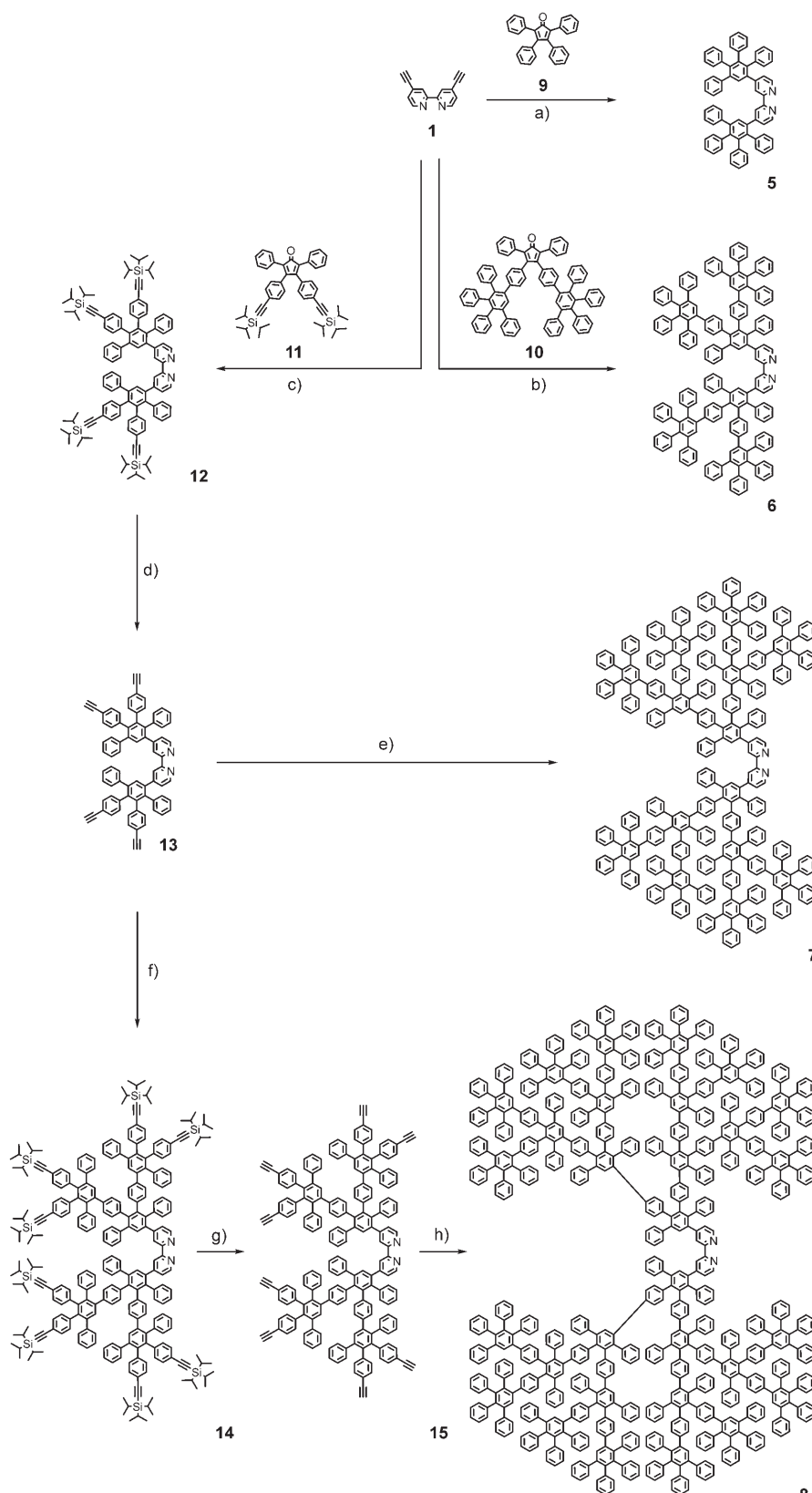


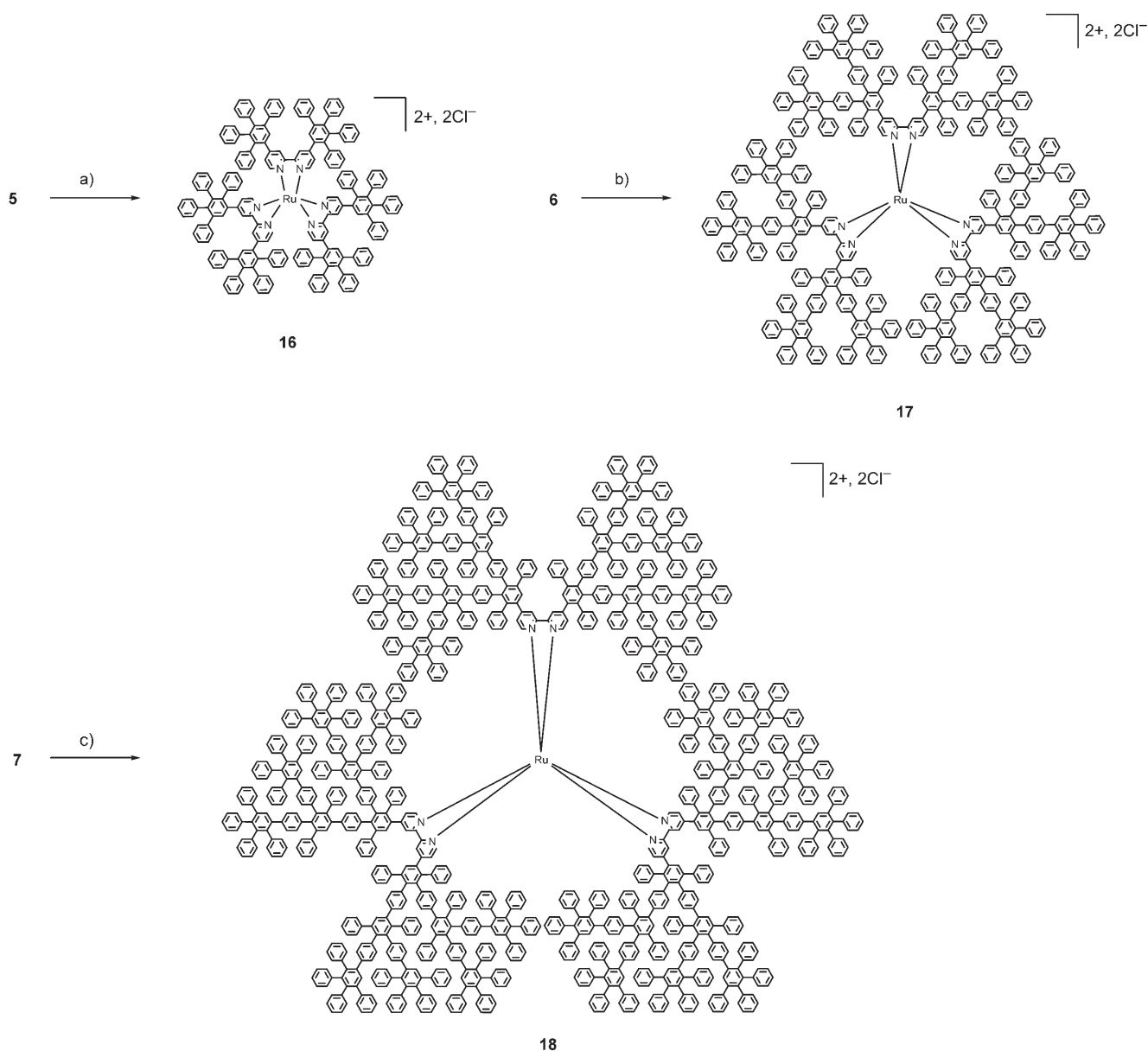
Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren (700 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) der [G1]-Dendrimere **16**, **24**, **25** und **26**.



Schema 2. Synthese von 5–8: a) **9**, *o*-Xylol, 140 °C, 20 h, 97%; b) **10**, *o*-Xylol, 140 °C, 2 d, 90%; c) **11**, *o*-Xylol, 140 °C, 20 h, 48%; d) TBAF, THF, RT, 1 h, 98%; e) **10**, *o*-Dichlorobenzol, 175 °C, 3 d, 45%; f) **11**, *o*-Xylol, 140 °C, 2 d, 90%; g) TBAF, THF, RT, 1 h, 98%; h) **10**, *o*-Dichlorobenzol, 175 °C, 3 d, 32%.

der Dendrimeroberfläche, die ein weiteres definiertes Wachstum verhindert, bei den [Ru(bpy)₃]-Dendrimern bereits in der dritten Generation erreicht wird, während die tetraedrischen Dendrimere bis zur vierten Generation synthetisiert werden können.

Abgesehen von der erhöhten Dichte an funktionellen Gruppen unterscheiden sich die Dendrimere mit [Ru(bpy)₃]-Kern von früher beschriebenen PPDs durch die positive Ladung des Metallkomplexes in ihrem Zentrum. Die TiPS-geschützten Verbindungen **19**, **21** und **23** sind in Kohlenwasserstoffen löslich, was vermuten lässt, dass die Löslichkeitseigenschaften ausschließlich von der Dendrimerhülle vorgegeben werden und dass die positive Ladung und die Chlorid-Gegenionen im Innern des Dendrimers abgeschirmt werden. Am Beispiel des [G1]-Dendrimers **16** wurde der Austausch der Chloridionen durch Behandlung mit den Natriumsalzen der Anionen Methylorange, Ammoniumhexafluorophosphat und Tetraphenylborat untersucht. Aus diesen Umsetzungen resultierten die neuen Salze **24**, **25** und **26** (Abbildung 3). Deren ¹H-NMR-Spektren belegen, dass sich die chemischen Verschiebungen der bpy-Resonanzen durch den Anionenaustausch verändern, während die Polyphenylenresonanzen weitgehend unbeeinflusst bleiben. Der Befund, dass die 5- und 6-Protonen des Bipyridins am stärksten betroffen sind, lässt vermuten, dass sie den Anionen räumlich nahe sind, wenn stärkere Wechselwirkungen möglich sind (z.B. beim Chlorid). Der Fall des Tetraphenylborats liegt anders; die Komplexität des NMR-Spektrums lässt eine Wechselwirkung des Anions mit Phenylringen des Dendrimers vermuten. Zukünftige Arbeiten konzentrieren sich auf die Kombination dieser nanometergroßen Dikationen mit Anionen ähnlicher Form und Größe, um so große Dendrimersalze zu konstruieren. Solche makromolekularen Salze eröffnen neue Möglichkeiten für die gezielte Selbstorganisation komplexer, supramolekularer Architekturen.^[16]

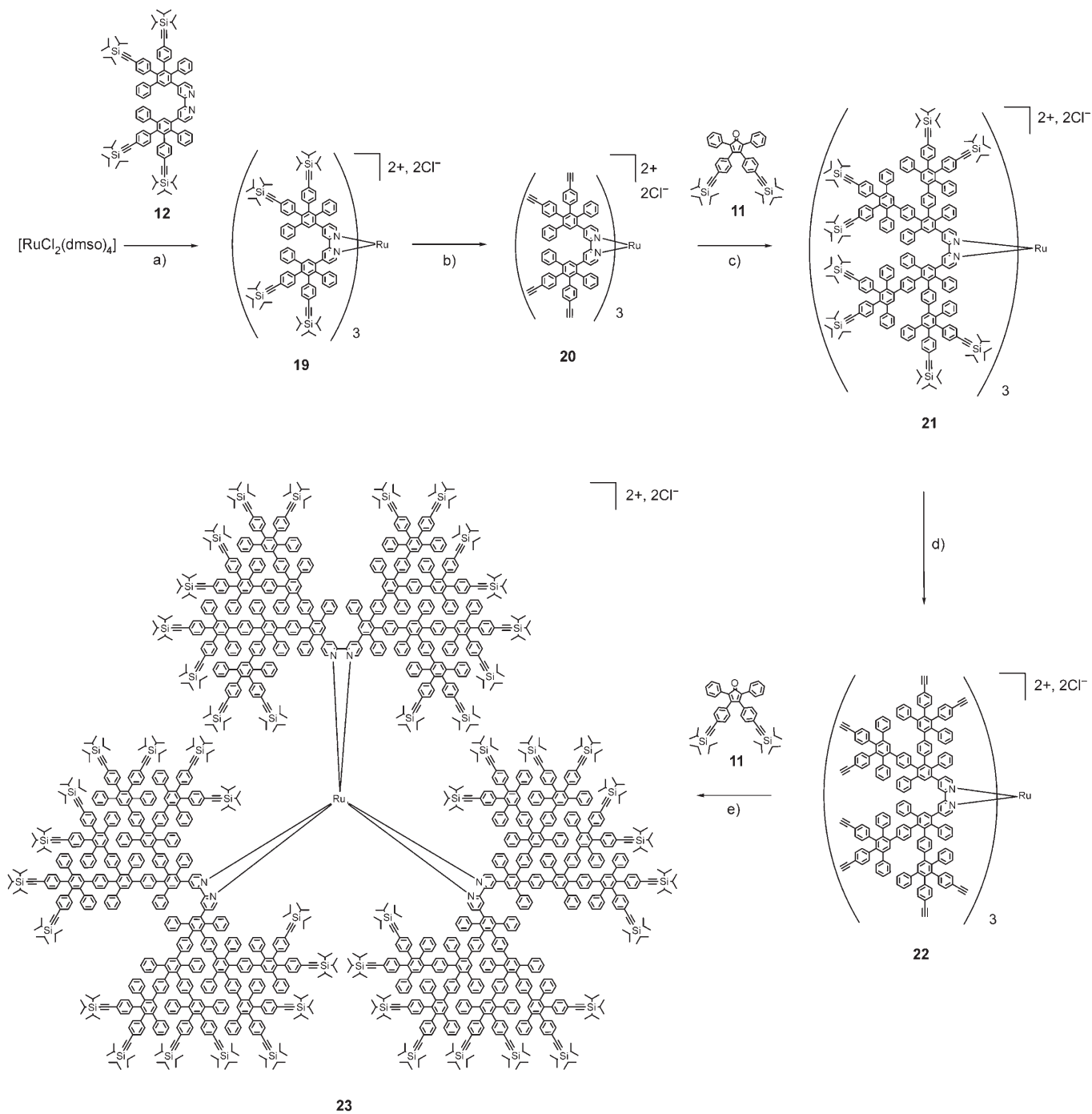


Schema 3. „Konvergente“ Synthesen der PPDs **16–18** mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Kern: a,b,c) $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, DMF, 140 °C, 3 d. a) 55 %, b) 23 %, c) 44 %.

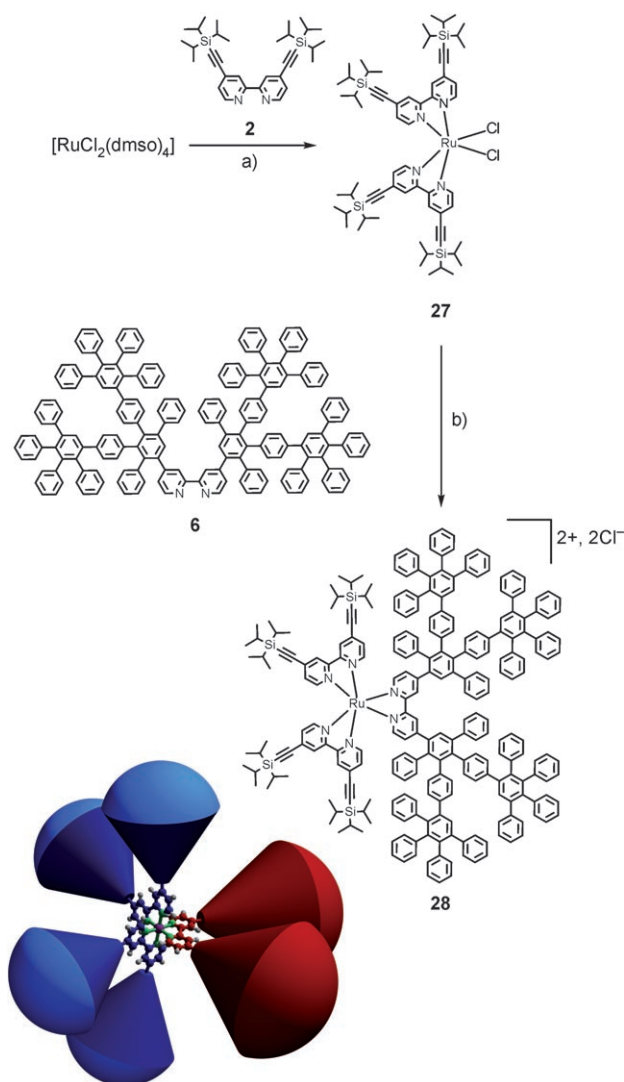
Zwei weitere Strategien, um auf das supramolekulare Verhalten geladener PPDs einzuwirken, beruhen auf der Modifizierung ihrer Form und der Inhomogenisierung ihrer Oberfläche. Beides lässt sich durch eine Desymmetrisierung des Dendrimerkerns verwirklichen, indem dieser stufenweise mit unterschiedlichen Liganden komplexiert wird. Da die Desymmetrisierung von PPDs bisher nur über statistische Ansätze möglich war,^[17] wurde das entsprechende Anwendungspotenzial der stufenweisen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Komplexbildung untersucht, indem erst aus **2** und $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ der Dichlorokomplex **27** synthetisiert und nachfolgend mit dem $[\text{G2}]$ -Dendron **6** umgesetzt wurde (Schema 5). Das resultierende Makromolekül **28** konnte in 34 % Ausbeute über beide Stufen erhalten werden, was die Einfachheit dieser Desymmetrisierungsstrategie belegt. Darauf aufbauende Arbeiten,

die sich mit der gezielten Synthese von Hantelstrukturen und amphiphilen Systemen beschäftigen, sind in Arbeit.

Diese Arbeit beschreibt erstmals die Synthese formstabiler Polyphenylendrimere mit einem oktaedrischen Kern, die einen positiv geladenen Übergangsmetallkomplex in ihrem Zentrum tragen. Die Strukturen können mit hoher Perfektion durch eine divergente, aber auch durch eine partiell konvergente Synthese bis zur dritten Generation erhalten werden. Sie weisen eine deutlich höhere Dichte an aromatischen Ringen als verwandte Tetraederstrukturen auf, wobei für Dendrimere der ersten Generation dennoch ein effizienter Gegenionenaustausch über das Polyphenylgerückgrat gelingt. Die aufgezeigten Möglichkeiten, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Dendrimere mit unterschiedlichen Anionen zu kombinieren sowie unterschiedliche Dendrimerrme über



Schema 4. Divergente Synthesen der PPDs **19–22** mit [Ru(bpy)₃]-Kern: a) DMF, 140 °C, 4 d, 48%; b) TBAF, THF, RT, 1 h, 82%; c) **11**, Ethylenglycol, *o*-Xylol, 140 °C, 3 d, 55%; d) TBAF, THF, RT, 1 h, 60%; e) **11**, Ethylenglycol, *o*-Xylol, 140 °C, 4 d, 81%.



Scheme 5. Synthese und räumliche Darstellung des desymmetrisierten Dendrimers **28**: a) DMF, 140 °C, 3 d, 64%; b) EtOH/ CHCl_3 , 90 °C, 6 d, 46%.

stufenweise Metallkomplexierung anzubringen, bieten Zugang zu neuartigen Dendrimersalzen und -formen, die vor allem für das weitere Studium des supramolekularen Verhaltens von Polyphenylenstrukturen interessant sind.

Eingegangen am 14. September 2007
Online veröffentlicht am 23. Januar 2008

Stichwörter: Dendrimere · Koordinationschemie · Ruthenium · Supramolekulare Chemie · Synthesemethoden

- [1] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207.
- [2] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 631.
- [3] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Pötschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. Lindner, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 109.
- [4] U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, 34, 187.
- [5] T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, *J. Polym. Sci. Part B* **1997**, 35, 2913.
- [6] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2892; E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073; E. C. Constable, O. Eich, C. E. Housecroft, D. C. Rees, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 158.
- [7] L. De Cola, P. Belser, A. von Zelewsky, F. Vögtle, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 775; B. Buschhaus, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1148; Y.-R. Hong, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9019; T. H. Ghaddar, J. F. Wishart, J. P. Kirby, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12832.
- [8] J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 706; F. Vögtle, M. Plevvoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6290; N. D. McClenaghan, R. Pas-salacqua, F. Loiseau, S. Campagna, B. Verheyde, A. Hameur-laine, W. Dehaen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5356.
- [9] M. Plevvoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.* **1999**, 23, 63; X. Zhou, D. S. Tyson, F. N. Castellano, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4301.
- [10] D. P. Rillema, D. S. Jones, H. A. Levy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 849.
- [11] G. Maerker, F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2745; J. L. Sessler, C. T. Brown, R. Wang, T. Hirose, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 135; R. Ziessel, F. Suffert, M.-T. Youinou, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6535.
- [12] X. F. Duan, X. H. Li, F. Y. Li, C. H. Huang, *Synthesis* **2004**, 2614.
- [13] X. L. Bai, X. D. Liu, M. Wang, C. Q. Kang, L. X. Gao, *Synthesis* **2005**, 458.
- [14] U. M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1999**, 2293.
- [15] I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 204.
- [16] C. G. Clark Jr., R. J. Wenzel, E. V. Andreitchenko, W. Steffen, R. Zenobi, K. Müllen, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1300; C. G. Clark, Jr., R. J. Wenzel, E. V. Andreitchenko, W. Steffen, R. Zenobi, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3292; B. Schade, K. Ludwig, C. Böttcher, U. Hartnagel, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4393.
- [17] G. Mihov, I. Schepplmann, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8029; T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hof-kens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8101.