

Синтез и свойства функционально замещенных дендримеров

И.П.Белецкая, А.В.Чучурюкин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846

Собраны и систематизированы данные по методам получения, строению, свойствам и области применения дендримеров, содержащих сопряженные π -системы, комплексы переходных металлов и металлоорганические фрагменты.

Библиография — 83 ссылки.

Оглавление

I. Введение	699
II. Углеводородные дендримеры, содержащие сопряженные π -системы	699
III. Сопряженные дендримеры, содержащие атомы переходных металлов	701
IV. Дендримеры, содержащие пинцетные лиганды и их комплексы с металлами	704
V. Дендримеры, содержащие координационные комплексы переходных металлов	706
VI. Дендримеры, содержащие комплексы с σ -связью металл–углерод	712
VII. Дендримеры с концевыми ферроценильными группами	713
VIII. Дендримеры, содержащие π -комплексы переходных металлов	714
IX. Дендримеры с металло содержащими фрагментами в центре молекулы	715

I. Введение

В последние годы начала активно развиваться новая область химии — химия дендримерных молекул. Красота этих молекул, напоминающих цветы или звезды, способна поразить воображение художников. Однако не только красота объектов привлекла внимание исследователей к этой области химии, но и возможность их широкого использования, например, в промышленности (в качестве новых дендримерных катализаторов и новых материалов для создания молекулярных электронных устройств и преобразования световой энергии), в медицине и т.д.

Дендример — это олигосоединение (в принципе, полимолекулярное), которое в отличие от полимера, образующегося в результате спонтанно протекающей полимеризации, обычно получают путем многостадийного синтеза. Существуют две различные схемы синтеза дендримеров — дивергентная и конвергентная. При конструировании дендримера с использованием дивергентной схемы берут определенный остов (сердцевину) и к нему постепенно присоединяют разнообразные фрагменты с применением различных методов синтеза. В этом случае молекула как бы слоями наращивается от центра. Конвергентная схема подразумевает

первоначальный синтез ветвей дендримера — дендронов, которые затем «пришиваются» к ядру дендримера, что напоминает укрепление отдельных секций на фундаменте.

Для построения сложных дендримерных молекул из фрагментов используют как методы органической или металлоорганической химии, так и методы координационной химии, применяемые при построении супрамолекулярных конструкций.

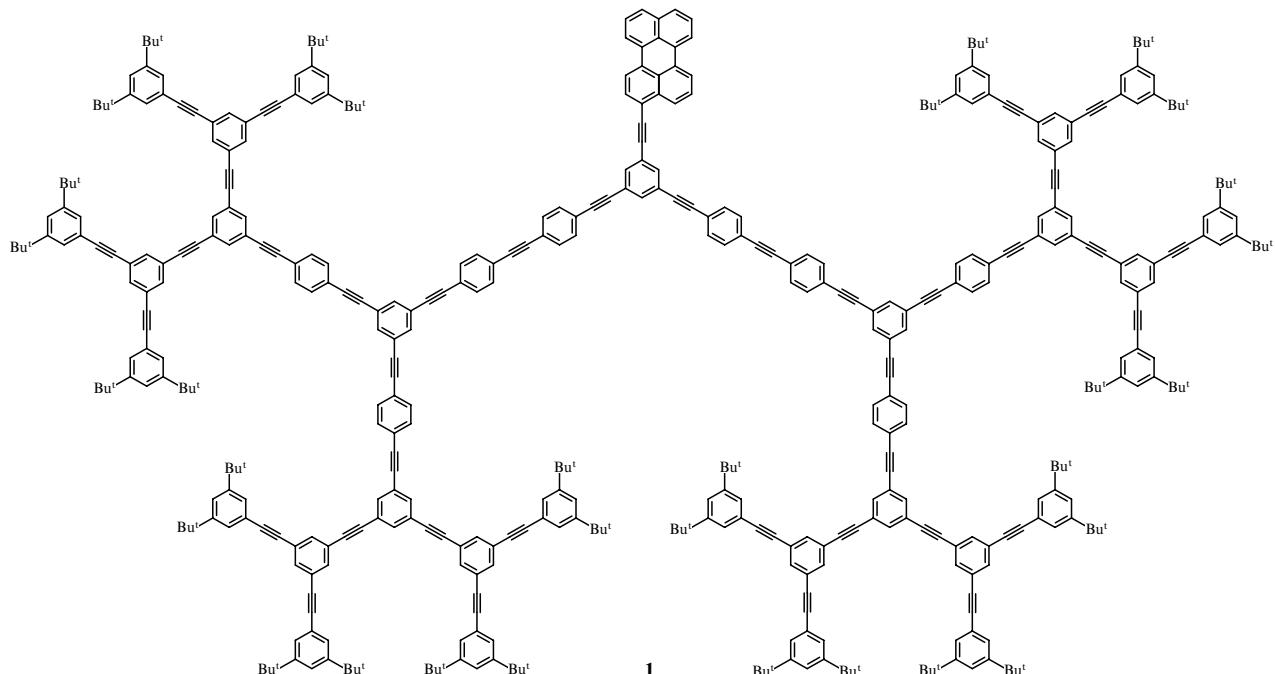
Дендримерам уже посвящено много обзоров,^{1–12} однако количество новых типов молекул все время растет. В этом обзоре мы, руководствуясь собственными интересами, ограничились рассмотрением дендримеров на основе этинильных и ароматических фрагментов, которые получают с применением реакций, катализируемых комплексами переходных металлов, а также дендримеров, содержащих в своем остове или на периферии комплексы переходных металлов, в которых металл связан с лигандом координационной связью или имеет непосредственную связь углерод–металл. Во многих случаях мы, вслед за авторами, рассматривали молекулы нулевого поколения — ядра будущих дендримерных систем первого, второго и последующих поколений. Следует отметить, что разделение материала на главы является достаточно условным, так как многие дендримеры содержат и интересующие нас арилэтильные фрагменты, и атомы переходных металлов. За «бортом» нашего рассмотрения оказались многочисленные кремнийсодержащие дендримеры и многие другие. Пытаясь максимально полно охватить имеющийся материал, мы все время добавляли новые работы, но вскоре поняли, что если не остановимся, то никогда не сможем закончить этот обзор, так как каждый день появляются новые работы.

II. Углеводородные дендримеры, содержащие сопряженные π -системы

Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами палладия, широко используются для синтеза дендримеров,

И.П.Белецкая. Академик, профессор, заведующая лабораторией элементоорганических соединений химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3618, e-mail: beletska@org.chem.msu.su
Область научных интересов: органический синтез, металлокомплексный катализ.

А.В.Чучурюкин. Научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–1139.
Область научных интересов: металлоорганические дендримеры, полиядерные металлоорганические соединения.



содержащих этинильные или *n*-фениленовые фрагменты. Этот тип дендримеров представляет значительный практический интерес, поскольку обеспечивает жесткость структуры и сопряжение между фрагментами, необходимые для направленного переноса энергии и электронов и создания фотоактивных материалов.^{13, 14} Удобным остовом для построения таких дендримеров является 1,3,5-триэтиленилбензол, который хотя и не обеспечивает сопряжения между заместителями,¹⁵ находящимися на периферии, тем не менее способен передавать энергию фотовозбуждения.^{13, 14} Примером дендримера, полученного с участием 1,3,5-триэтиленилбензола, может служить фотоактивный дендример **1**, в котором дендримерные ветви связаны этинильными и *n*-фениленовыми мостиками с общей фокальной точкой[†] дендримера — периленовым фрагментом.¹⁶ Для синтеза этого дендримера использовали кросс-сочетание терминального ацетиlena с трибромбензолом в условиях реакции Соногашира.¹⁷ Исследование фотофизических свойств показало, что при облучении дендримера светом с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения периферийных триэтиленилбензольных групп, интенсивность излучения периленового фрагмента в дендримере более чем на два порядка превосходит интенсивность излучения свободного этинилпирена в аналогичных условиях. При этом эффективность передачи энергии с периферии в фокальную точку дендримера достигает 98%.¹⁶

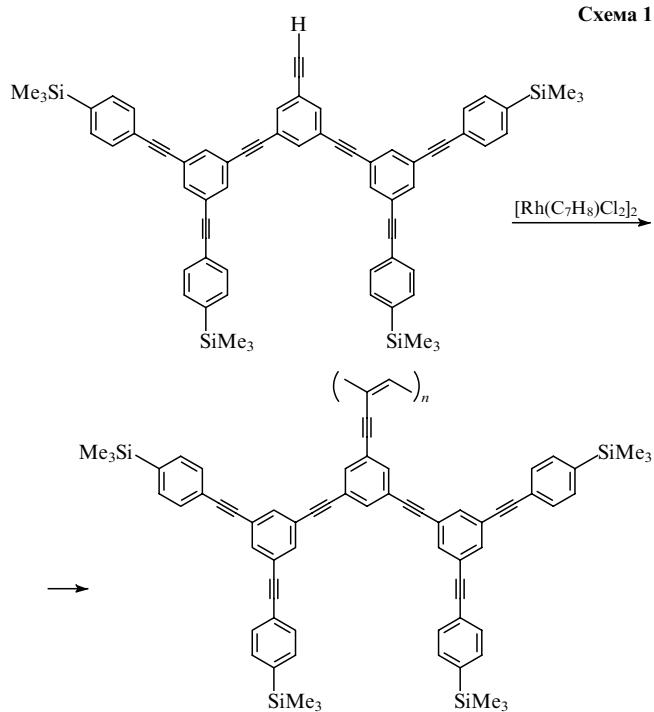
Дальнейшие исследования показали, что для дендримера следующего поколения поглощение света увеличивается, но эффективность транспортировки энергии в фокальную точку падает.¹⁸

Дендримеры **2**, состоящие из 9-фенилкарбазольных фрагментов, соединенных этинильными мостиками, были синтезированы авторами работы¹⁹. Такие дендримеры предполагается использовать для создания органических фотопроводников (соединений, обладающих нелинейными оптическими свойствами), а также фото- и электролюминесцентных материалов.

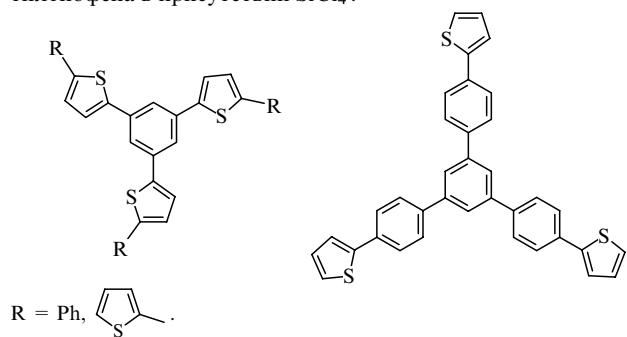
Дендример, содержащий 1,3,5-триэтиленилбензольные фрагменты, был использован в качестве мономера для синтеза полиацетиленового полимера (схема 1).²⁰

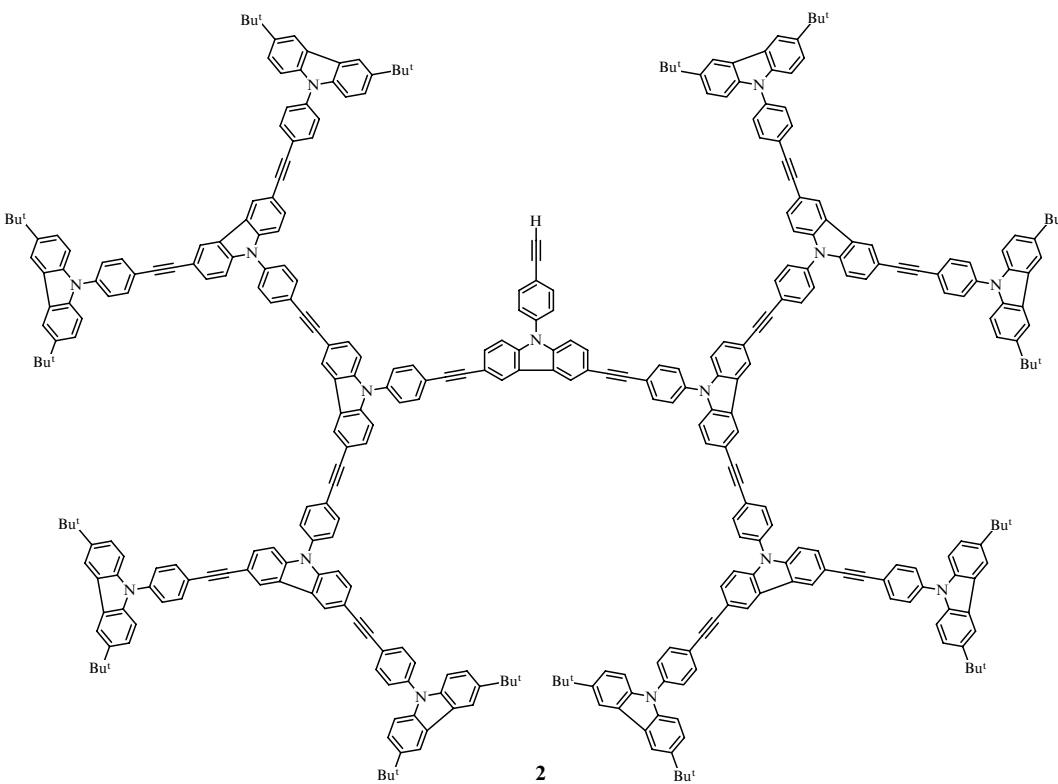
[†] Под фокальной точкой в данном случае понимается конечный пункт передачи энергии фотовозбуждения в молекуле.

Схема 1



Ряд дендримеров нулевого поколения, содержащих тиофеновые группы, был получен тримеризацией производных ацетилтиофена в присутствии SiCl_4 .²¹





Такие соединения могут быть использованы для синтеза дендримеров следующих поколений, органических полимеров, полупроводниковых и жидкокристаллических материалов.

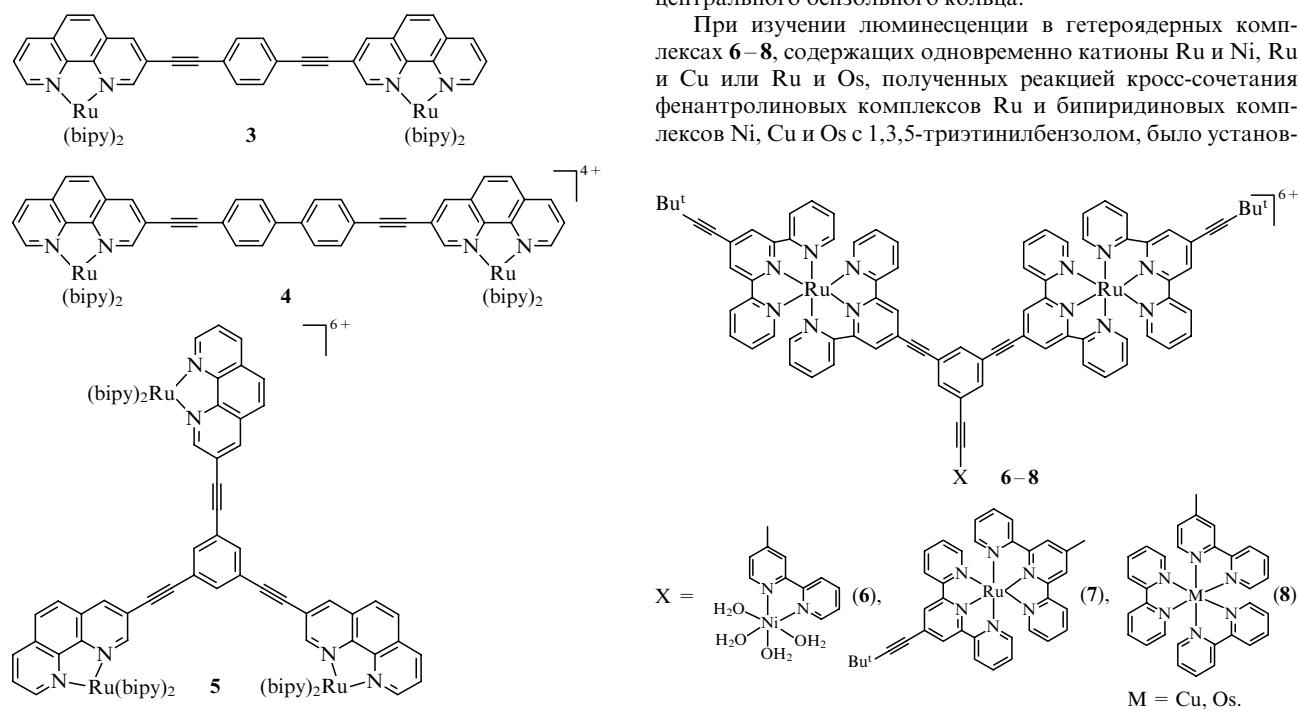
III. Сопряженные дендримеры, содержащие атомы переходных металлов

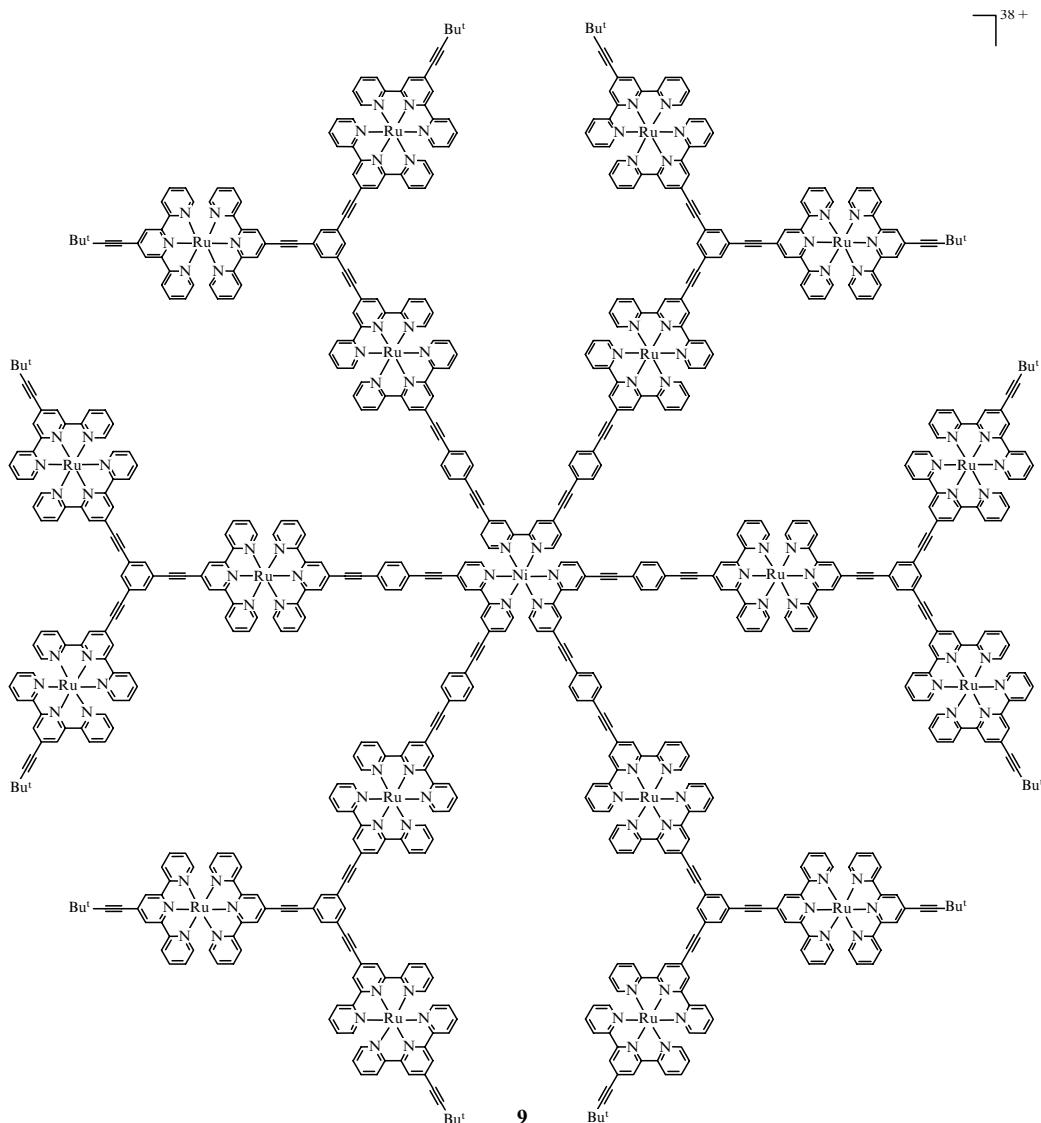
Большой интерес представляют сопряженные системы, содержащие в одной молекуле несколько полидентатных лигандов, координированных с атомами металла. Примером могут служить двух- (**3**, **4**) и трехъядерные (**5**) комплексы рутения с фенантролиновым лигандом, полученные соответственно при кросс-сочетании Ru-комплекса 3-бром-1,10-

фенантролина с 1,4-диэтилбензолом, 4,4'-диэтил-1,1'-бифенилом и 1,3,5-триэтилбензолом.¹⁵

В результате измерения УФ-спектров синтезированных комплексов было установлено, что основные полосы поглощения бипиридиновых лигандов не изменяются. В случае биядерных комплексов на основе 1,4-диэтилбензола (комплекс 3) и 4,4'-диэтил-1,1'-бифенила (комплекс 4) в результате сопряжения фенантролиновых лигандов появляется новая полоса поглощения с меньшей энергией. Спектр трехъядерного комплекса 4 на основе 1,3,5-триэтилбензола в большей степени напоминает спектр моноядерного комплекса, что говорит об отсутствии сопряжения между заместителями, находящимися в положениях 1, 3 и 5 центрального бензольного кольца.

При изучении люминесценции в гетероядерных комплексах **6–8**, содержащих одновременно катионы Ru и Ni, Ru и Cu или Ru и Os, полученных реакцией кросс-сочетания фенантролиновых комплексов Ru и бипиридиновых комплексов Ni, Cu и Os с 1,3,5-триэтиленилбензолом, было установ-

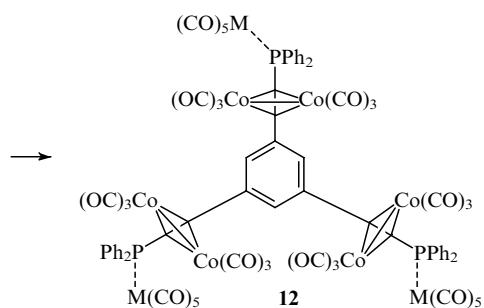
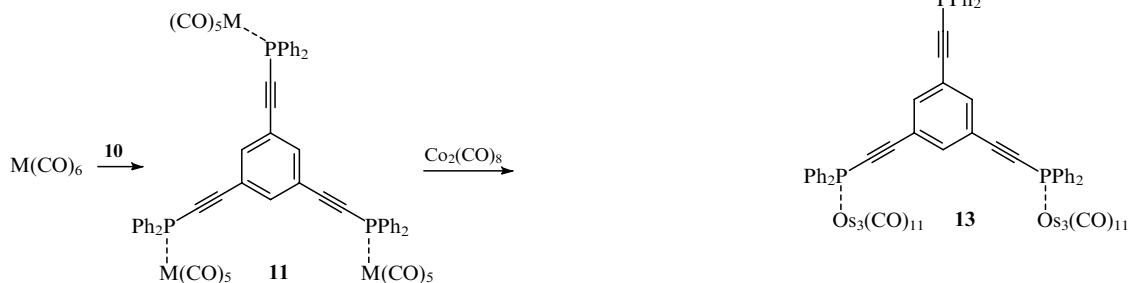




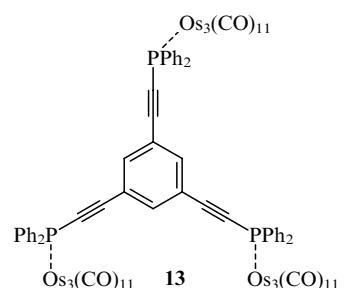
лено, что такие комплексы способны передавать энергию фотовозбуждения.¹³

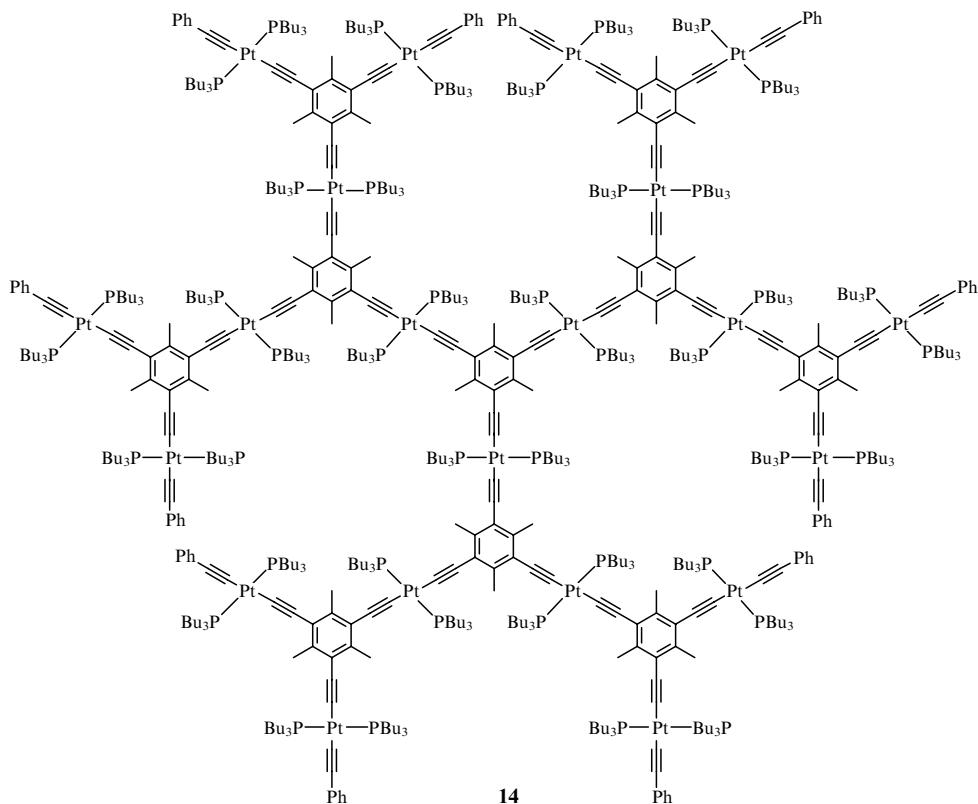
Так, фрагмент 7 был использован для построения более сложной молекулы 9,¹⁴ в которой центральной частью архитектурного ансамбля является бипиридиновый комплекс Ni. Отметим, что синтез довольно сложных молекул на основе фрагментов 6–8 удается осуществить с выходом 67–78%.

На основе 1,3,5-триэтиленилбензола был синтезирован тридентатный фосфиновый лиганд 1,3,5-(Ph₂PC≡C)₃C₆H₃ (10). Для его синтеза 1,3,5-триэтиленилбензол металлизировали тремя эквивалентами *n*-бутиллития и образующееся литиевое производное вводили в реакцию с дифенилхлорфосфином.²² Фосфиновый лиганд 10 сначала вводили в реакцию с карбонилами молибдена или вольфрама M(CO)₆ (M = Mo, W), а затем образовавшиеся комплексы 11 обрабатывали карбонилом кобальта Co₂(CO)₈.²² В результате этих реакций было получено соединение 12.



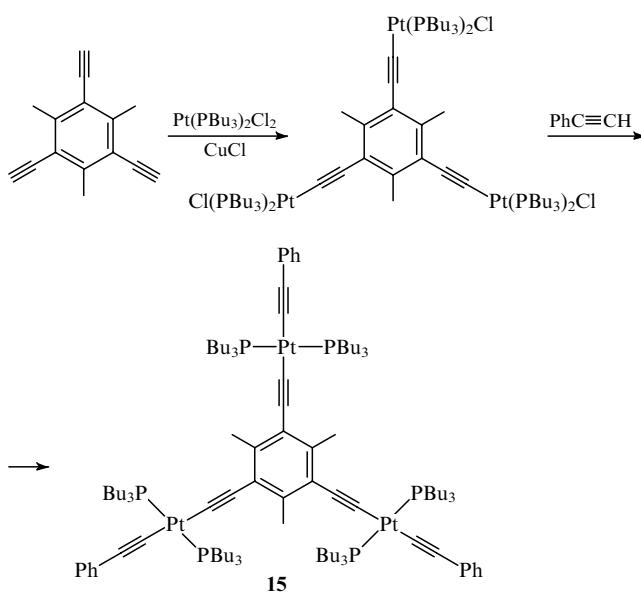
Аналогично получали осмиеевый комплекс 13. В последнем комплексе фосфиновый лиганд 10 координирован тремя кластерами Os₃(CO)₁₁.





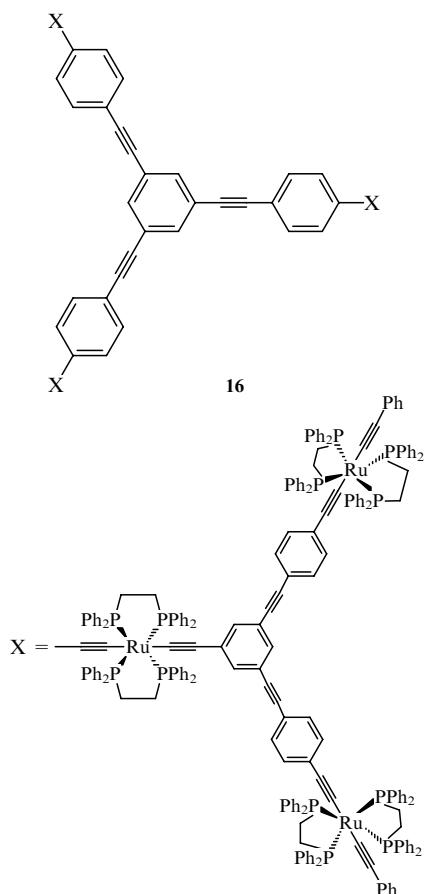
Другим типом дендримерных сопряженных систем являются истинные металлоорганические соединения. Примером может служить комплекс платины **14** с триэтилмезитиленовыми лигандами, полученными кросс-сочетанием трииодомезитиленов с триметилсилилацетиленом с последующим десилилированием.²³

Триэтилмезитилен был введен в реакцию с $\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ в присутствии CuCl и превращен далее в комплекс **15** реакцией с фенилацетиленом. Если вместо фенилацетилена использовать триэтилмезитилен, то можно получить дендримеры первого и второго поколения.²³



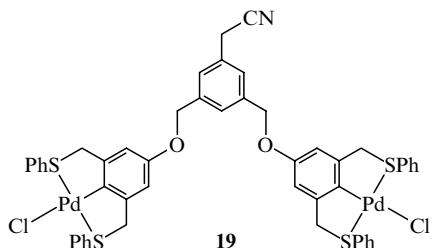
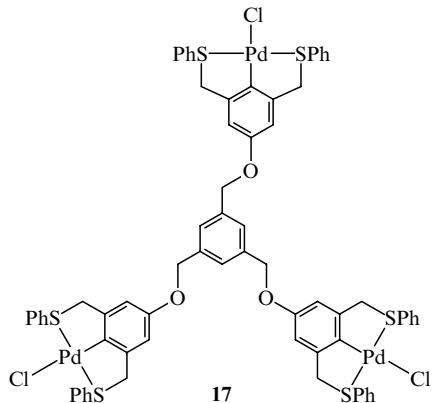
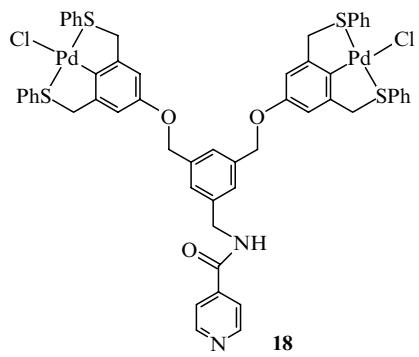
Рутенийорганический дендример **16** был получен с использованием конвергентной стратегии синтеза.²⁴ Показано, что включение в сопряженную π -систему атомов

рутения значительно усиливает нелинейные оптические свойства материала и двухфотонное поглощение. Эти свойства усиливаются также при увеличении размера дендримера.



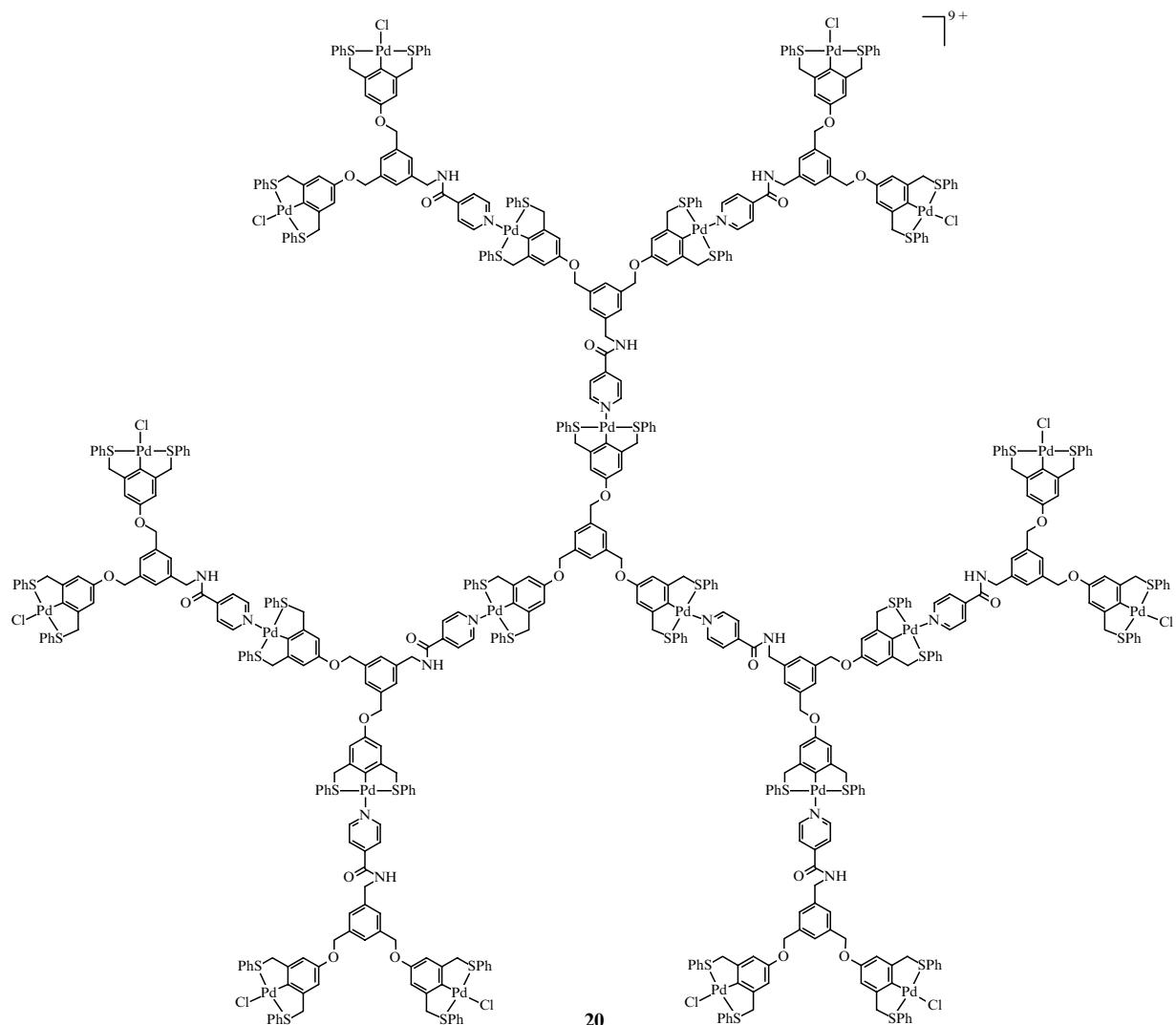
IV. Дендримеры, содержащие пинцетные лиганды и их комплексы с металлами

Наличие пинцетных лигандов на периферии дендримеров нулевого поколения позволяет легко проводить их металлизацию с образованием металлациклов. Так, комплексы **17–19** с пинцетными SCS-лигандами были использованы в качестве строительных блоков при синтезе ряда более сложных дендримеров.^{25,26} Например, пиридиновая группа в соединении **18** или цианогруппа в соединении **19** координируется атомом палладия с образованием катионных комплексов. Полученный на основе комплексов **17** и **18** дендример



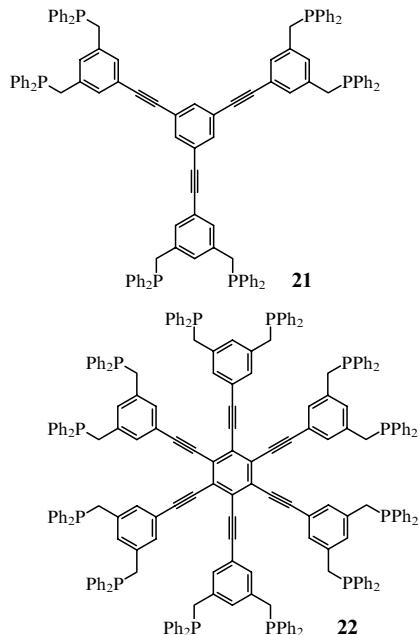
20 является металлоорганическим соединением, в котором дендримерная структура образовалась за счет координационных связей. Следует отметить, что пинцетная группа в данном случае включается в структуру дендримера в качестве соединительного звена.

Наличие SCS-пинцетного лиганда сильно ограничивает возможность использования комплексов других (не Pd) пере-

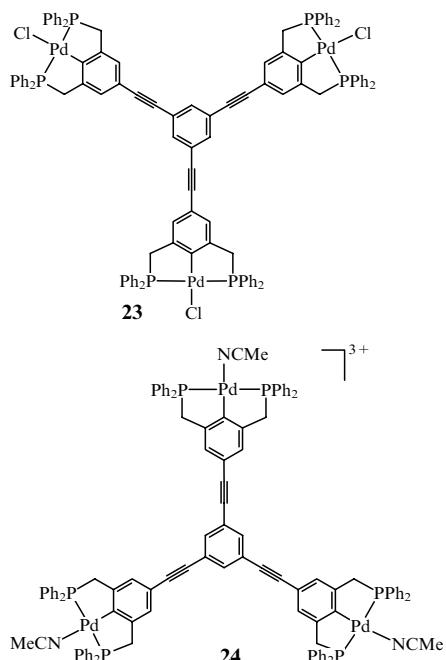


ходных металлов, так как в этом случае возможно только циклопалладирование. Замена SCS-лиганда на PCP-лиганд сделала возможным циклометаллирование с использованием как Pd-комплексов, так и комплексов других переходных металлов.

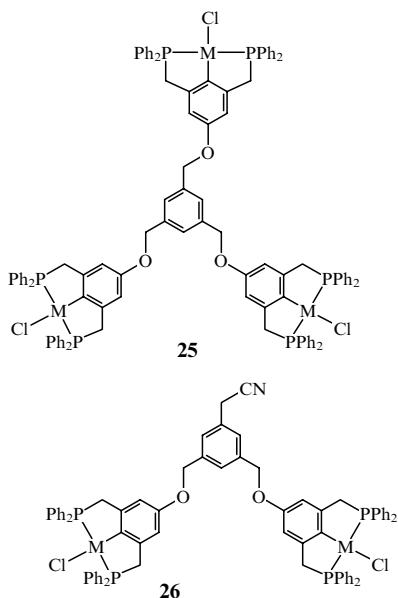
Нами была предпринята попытка синтезировать дендримеры нулевого поколения на основе триэтинил- (**21**) и гексаэтинилбензола (**22**).^{27,28}



Циклопалладирование триэтинилбензольного производного **21** увенчалось успехом. Соответствующий трехъядерный палладиевый комплекс **23** был получен с выходом 90%. Однако попытка циклопалладирования лиганда **22** с целью получения гексаядерного комплекса не привела к успеху (в реакции образуется смесь соединений). Мы предполагаем, что причиной неудачи в этом случае является высокая степень сопряжения в молекуле, препятствующая введению шести электроноакцепторных заместителей. Другой трехъядерный палладиевый комплекс **24**, также полученный циклопалладированием лиганда **21**, является хорошим катализатором для реакции Хека.²⁹

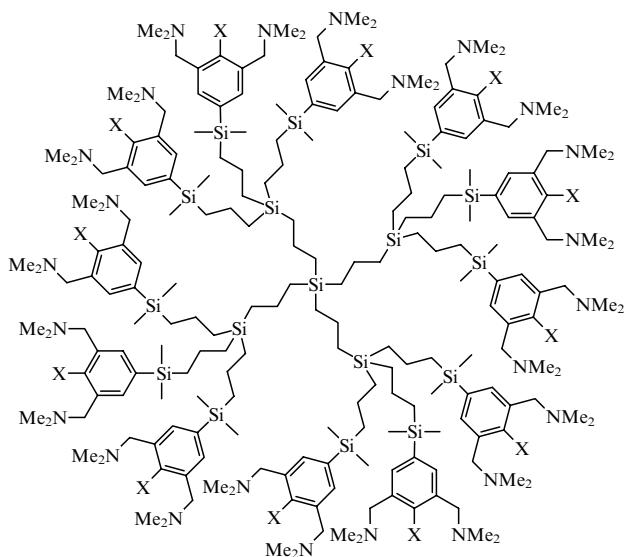


Применение комплексов других переходных металлов (например, Ni- и Pt-комплексов **25** и **26**) с PCP-пинцетными лигандами описано в работе³⁰.



M = Ni, Pd, Pt.

В работе³¹ предложен метод введения пинцетных NCN- и CN-лигандов — 1-[3,5-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃] и 1-(4-Me₂NCH₂C₆H₄) — на периферию кремнийорганических дендримеров нулевого (G_0) и первого (G_1) поколений. Для этого соответствующие бромзамещенные производные — 1-Br-3,5-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃ или 1-Br-4-Me₂NCH₂C₆H₄ — были лигнированы и введены в реакцию с кремнийорганическим дендримером, содержащим на периферии диметилхлорсилильные группы. Таким образом были получены кремнийорганические дендримеры G_0 —SiMe₂—C₆H₃(CH₂NMe₂)₂—1,3, G_0 —SiMe₂—C₆H₄(CH₂NMe₂)₄, G_1 —SiMe₂—C₆H₃(CH₂NMe₂)₂—1,3 и G_1 —SiMe₂—C₆H₄(CH₂NMe₂)₄. Синтезированные дендримеры и модельные соединения были металлизированы Bu⁴Li и далее дейтерированы. Соединение G_0 —SiMe₂—C₆H₂(CH₂NMe₂)₂—1,3-Li-2 (**27**, X = Li) было превращено в платиновое производное действием 12 эквивалентов PtCl₂(SEt₂)₂.



X = H, Li, D.

Исследована катализитическая активность комплексов никеля на основе кремнийорганических дендримеров, содержащих на периферии NCN-пинцетные лиганды, в реакции

присоединения CCl_4 к алканам по Карашу.³² Из кинетических данных следует, что катализическая активность дендримеров нулевого и первого поколений ниже катализической активности мономерного катализатора на 20 и 30% соответственно. Вместе с тем достоинством использования дендримеров является полное отделение катализатора от продукта после окончания реакции фильтрованием через мембранны.³²

Дендример **28**, содержащий циклоплатинированные фрагменты с пинцетными группами, был использован в качестве сенсора для определения SO_2 .^{33, 34} Согласно проведенным расчетам, молекула **28** является плоской. В отличие от кремнийорганических дендримеров данное соединение обладает низкой растворимостью в обычных органических растворителях, что, возможно, связано с его строением. Из более ранней работы³³ известно, что комплексы платины и никеля с NCN -пинцетными лигандами обратимо связывают SO_2 с образованием соединения, имеющего структуру четырехгранной пирамиды. При этом растворимость образующегося комплекса значительно выше, чем растворимость исходного соединения. Дендример **28** (в растворе или в твердом состоянии) мгновенно реагирует с газообразным SO_2 , давая соответствующие продукты присоединения, что сопровождается появлением оранжевой окраски.

Образование аддукта **29** было подтверждено данными ЯМР H^1 и УФ-спектроскопии. Реакция присоединения SO_2 является обратимой. Десорбция SO_2 происходит при нагревании аддукта до 40°C или в вакууме.

V. Дендримеры, содержащие координационные комплексы переходных металлов

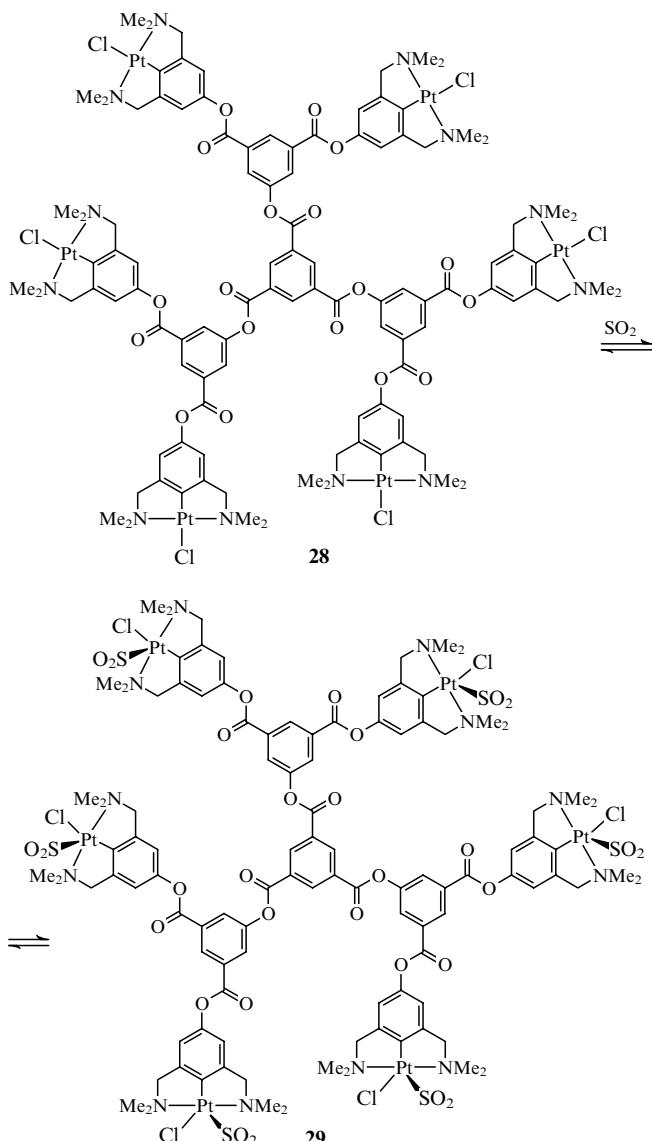
1. Дендримеры, содержащие координационные комплексы с фосфиновыми лигандами

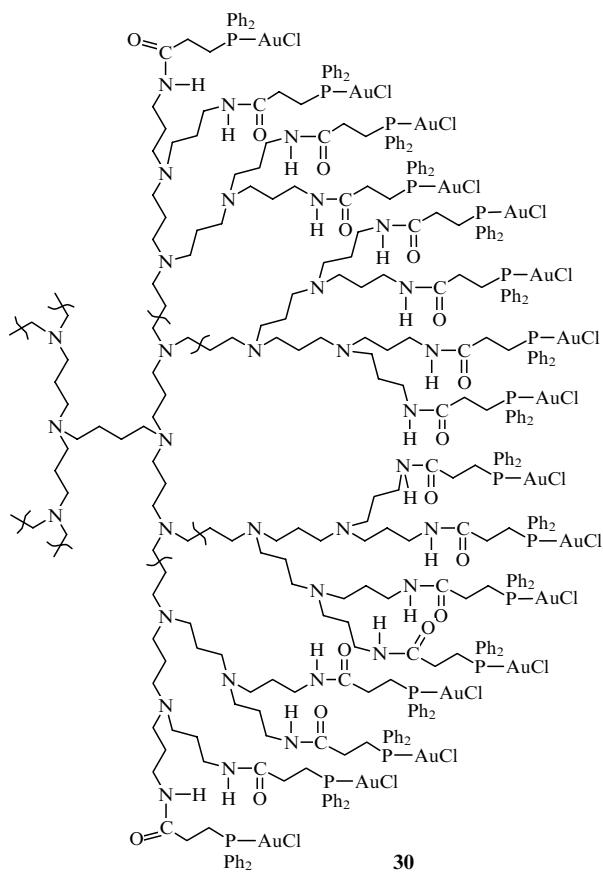
Поиск новых катализитических систем стимулировал создание новых лигандов, в том числе на основе дендримерных молекул с различными электронными и пространственными свойствами. Ождалось, что использование дендримерных лигандов наряду с гетерогенизацией катализатора и использованием бифазных систем поможет решить проблему регенерации катализатора. Кроме того, прививка катализатора на поверхность дендримера может способствовать улучшению региоселективности в результате закрепления конформации катализатора вследствие стерических затруднений, создаваемых дендримером.³⁵ Однако согласно данным, накопленным к настоящему времени, дендримерные комплексы проявляют меньшую активность, чем их моноядерные аналоги.³⁵ Причиной тому могут быть стерические препятствия, а также другие проблемы, связанные с большим размером дендримера. Кроме того, возможна потеря активности катализатора из-за стабилизации комплекса различными функциональными группами, присутствующими в дендримере.³⁵

Третичные фосфины способны образовывать комплексные соединения почти со всеми переходными металлами, причем многие из этих комплексов являются эффективными катализаторами различных реакций. Поэтому не удивительно, что наибольшее количество публикаций посвящено дендримерам, содержащим именно фосфиновые комплексы переходных металлов. В работе³⁵ описан синтез комплексов рутения с фосфинсодержащими дендримерными лигандами и изучена их катализитическая активность. Однако реакционная способность синтезированных дендримерных комплексов оказалась ниже реакционной способности исходных моноядерных комплексов $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$. В отличие от моноядерных комплексов дендримеры не вступали в реакцию с хлороформом, а с олефинами давали нерастворимые соединения, которые не удалось охарактеризовать, однако они медленно реагировали с CO с образованием соответствующих карбонилов. Предварительные исследования показали хорошую катализитическую активность дендримерных рутениевых комплексов в реакции гидрирования кетонов³⁵.

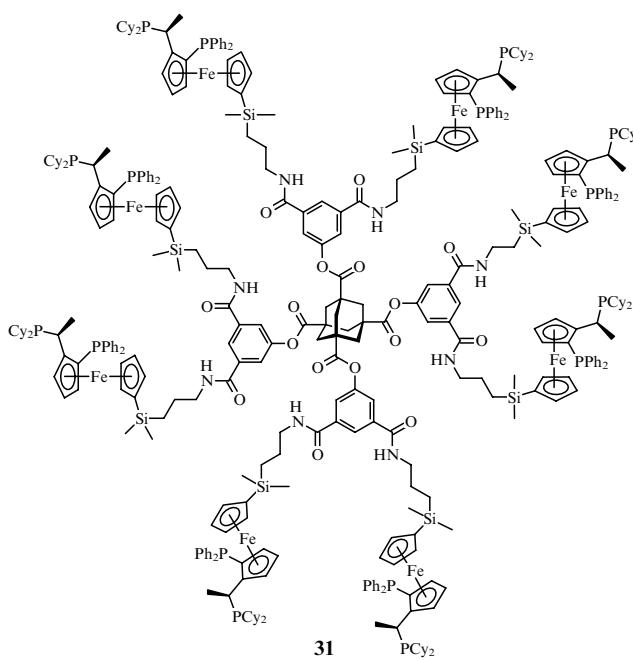
В работе³⁶ описан синтез дендримеров, содержащих на периферии бидентатные фосфиновые лиганды ($-\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_2\text{PPH}_2)_2$), а также получение на их основе платиновых, палладиевых и родиевых комплексов. Дендримерные платиновые и палладиевые комплексы были метилированы по реакции с MeMgBr и карбонилированы действием CO .

В работах^{37,38} описано получение дендримерных поливиниловых аминов, содержащих терминальные дифенилалкилфосфиновые группы, которые являются идеальными лигандами для комплексообразования с переходными металлами в низших степенях окисления. Ниже приведена структура (правая половина) одного из таких соединений — полиядерного комплекса золота(I) с дендримером четвертого поколения, содержащим 32 терминальные дифенилфосфиновые группы (комплекс **30**).³⁷





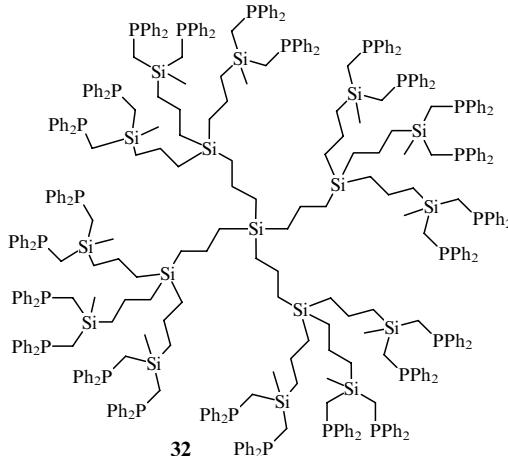
Рентгеноструктурный анализ, выполненный для аналогичных моно- и биядерных комплексов золота(I), показал наличие межмолекулярных $\text{NH}\cdots\text{O}$ водородных связей в кристаллической структуре. Предполагается, что аналогичные внутримолекулярные водородные связи имеются и в комплексе Au с дендримерными лигандами. Такие полиядерные комплексы золота(I) представляют новый тип металлокомплексов, содержащих полимеры с определенной, вероятно сферической, структурой, содержащей в качестве несущих матриц дендримерные молекулы. Они могут быть использованы в катализе и медицине (для биохимической диагностики и в качестве противовоспалительных и противоопухолевых препаратов).³⁷



Особый интерес вызывают дендримерные молекулы, содержащие хиальные ферrocенильные фосфиновые лиганды. Так, на основе хлоридов бензол-1,3,5-трикарбоновой и адамантан-1,3,5,7-тетракарбоновой кислот³⁹ и силицированных ферrocенилдифосфиновых производных $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{PPh}_2)(\text{CHMePCy}_2)]\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ были синтезированы дендримеры нулевого (соединение 31) и первого поколений, содержащие до восьми хиальных дифосфиновых лигандов в молекуле.

Изучение катализических свойств родиевых комплексов, полученных реакцией $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (COD — 1,5-циклооктадиен) с этими дендримерными лигандами, проводилось на примере реакции асимметрического гидрирования диметилового эфира итаконовой кислоты. Энантиомер диметилового эфира 2-метилбутан-1,4-диовой кислоты был получен с *ee* 98%, что всего на 1% ниже, чем при использовании моноядерного комплекса.⁴⁰ Такой результат является замечательным достижением, поскольку в этом случае катализатор может быть полностью отделен от продуктов реакции с помощью мембранный технологии.

Дендримеры 32, имеющие на периферии дифенилфосфинометильные лиганды, были синтезированы из кремнийорганических дендримеров $\text{G}_x-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2$ ($x = 0, 1$) реакцией с $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}\cdot\text{TMEDA}$ (TMEDA — N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин).⁴¹

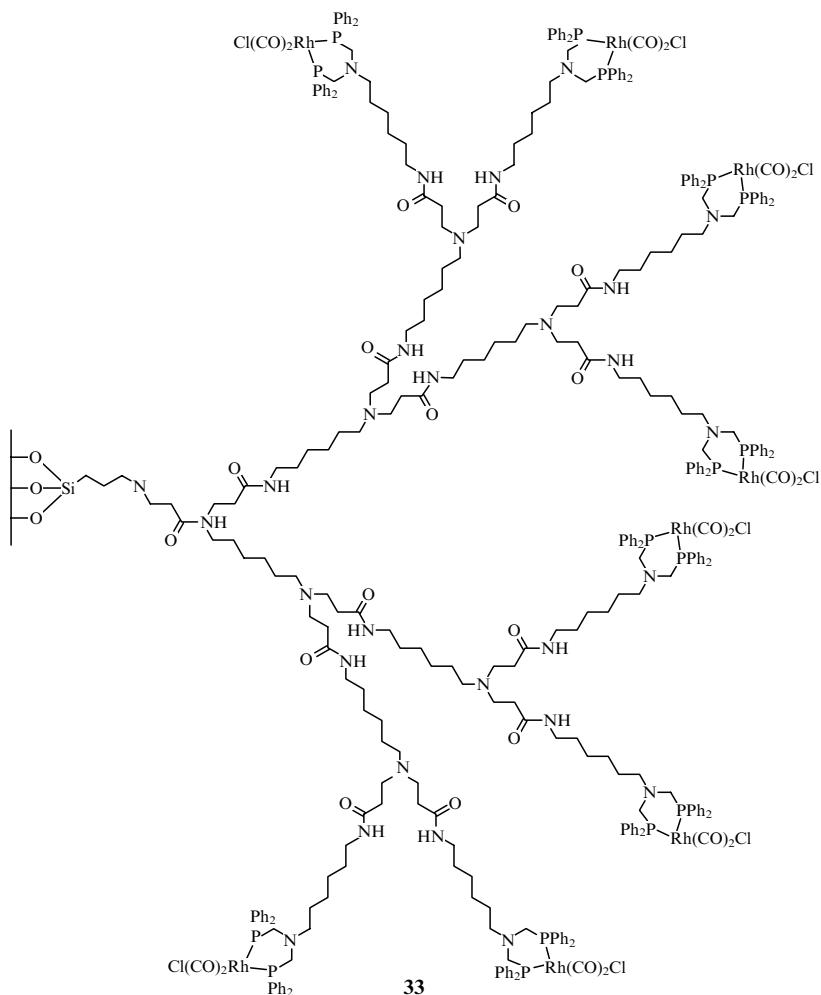


При взаимодействии $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ и дендримера 32 образуется палладиевый комплекс, который может использоваться в качестве катализатора алкилирования аллилтрифторацетата натрия метилдиэтилмалоновым эфиром в серийных экспериментах и в проточном мембранным реакторе. В серийных экспериментах катализатор проявил очень высокую активность. При соотношении субстрат : катализатор = 2000 : 1 (см.[§]) через 30 мин выход продукта превысил 80%. Однако в проточном мембранным реакторе при том же соотношении компонентов первоначально высокая активность катализатора постепенно снижалась практически до нуля после пропускания через реактор объема реакционной смеси, равного 15 объемам реактора. При этом в реакционной смеси, выходящей из реактора, катализатор обнаружен не был. Авторы объясняют снижение катализитической активности разложением палладиевого комплекса.

В работах^{42,43} осуществлен синтез привитых на силикагель полиаминоаминных дендримеров, содержащих на периферии дифенилфосфинометильные группы. На их основе были получены соответствующие родиевые комплексы 33. Такие дендримерные комплексы представляют интерес в качестве рециклируемых катализаторов в реакции гидроформилирования алканов и, в частности, могут быть использо-

[‡] Моноядерные катализаторы (производные ферrocена) используются в промышленном производстве пестицидов.⁴⁰

[§] В пересчете на 1 моль катализически активных групп.



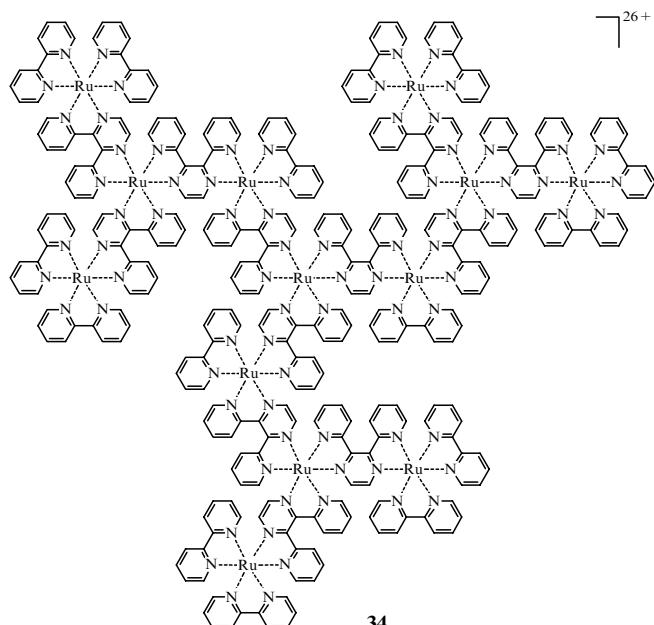
ванны для синтеза лекарственных препаратов типа ибупрофена и напроксена.⁴² При исследовании катализической активности таких дендримерных катализаторов установлено, что она увеличивается при увеличении длины углеродной цепи между амидными и аминными атомами азота от двух до шести атомов углерода и далее не меняется. Такое увеличение катализической активности, вероятно, связано с уменьшением стерических препятствий на поверхности дендримера.

Реакции гидроформилирования стирола и винилацетата с использованием этих катализаторов протекали с выходом, близким к количественному, и высокой региоселективностью. Катализаторы сохраняли достаточно высокую катализическую активность в течение, по крайней мере, четырех циклов. Однако медленное вымывание[¶] родия из иммобилизованного на силикагеле дендримера все же имело место.

2. Дендримеры на основе комплексов металлов с полипиридиновыми лигандами

Выше мы рассмотрели методы получения металлокомплексов дендримеров, в основе которых лежит создание новых связей углерод–углерод или углерод–гетероатом. Альтернативным методом построения металлокомплексов дендримеров является координация полидентатных органических

лигандов вокруг атомов металла.⁴⁴ Таким путем был синтезирован, например, дендример **34**, содержащий катионы рутения, координированные 2,3-бис(2-пиридинил)пиразином.⁴⁴



В таких дендримерах координационные комплексы переходных металлов выполняют одновременно и функцию разветвлений, и функцию соединительных блоков. В ходе синтеза этих дендримеров используется стратегия «комп-

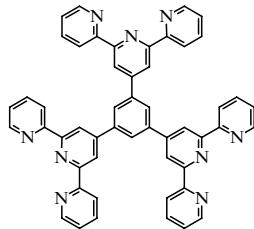
[¶] Отметим, что родий не вымывается с катализатора при промывке чистым растворителем, однако вымывается при наличии в растворе CO или смеси CO и H₂. Вероятно, это происходит в результате обмена дендримерных фосфиновых лигандов в родиевых комплексах на CO.

лекс-металл/комплекс-лиганд», согласно которой комплекс со свободными хелатирующими группами («комплекс-лиганд») хелатирует второй комплекс с лабильными лигандами («комплекс-металл»). Такая стратегия позволяет осуществлять пошаговый контроль за процессом наращивания дендримера и вводить на каждой стадии строительные блоки, содержащие различные металлы или лиганды.

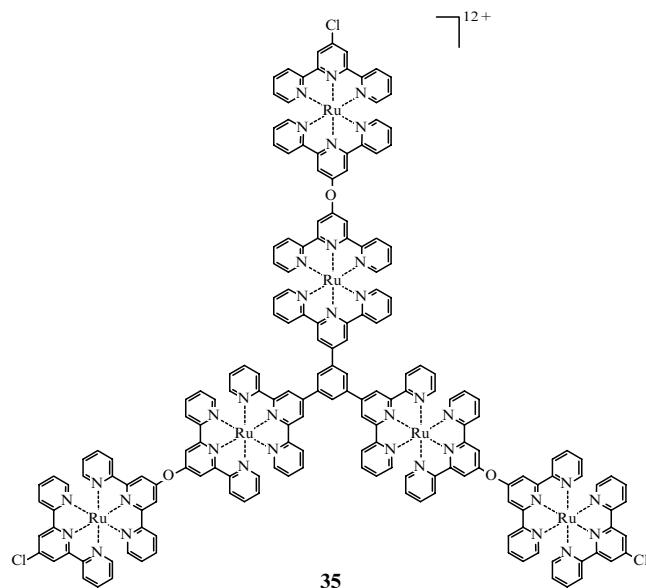
Дендримеры, состоящие из комплексов различной химической природы, могут обладать специфическими химическими свойствами, например, градиентом переноса электронов. Так, благодаря своим замечательным фотофизическими и электрохимическими свойствам комплексы рутения(II) и осмия(II) с полипиридиновыми лигандами послужили идеальными компонентами для синтеза люминесцентных материалов, а также материалов, способных преобразовывать световую энергию.⁴⁴

Большое число дендримерных соединений было синтезировано на основе 2,3- и 2,5-бис(2-пиридинил)пиразина (2,3- и 2,5-dpp) в качестве связывающих лигандов и 2,2'-бипиридина в качестве терминального лиганда.⁴⁴ Данные комплексы содержат несколько хромофорных групп и большое количество окислительно-восстановительных центров.

В ряде работ в качестве лиганда для синтеза металло содержащих фрагментов дендримеров был использован 2,2':6',2"-терпиридин (терпу) и его производные. В работе⁴⁵ описан синтез 1,3,5-трис(2,2':6',2"-терпиридин-4'-ил)бензола



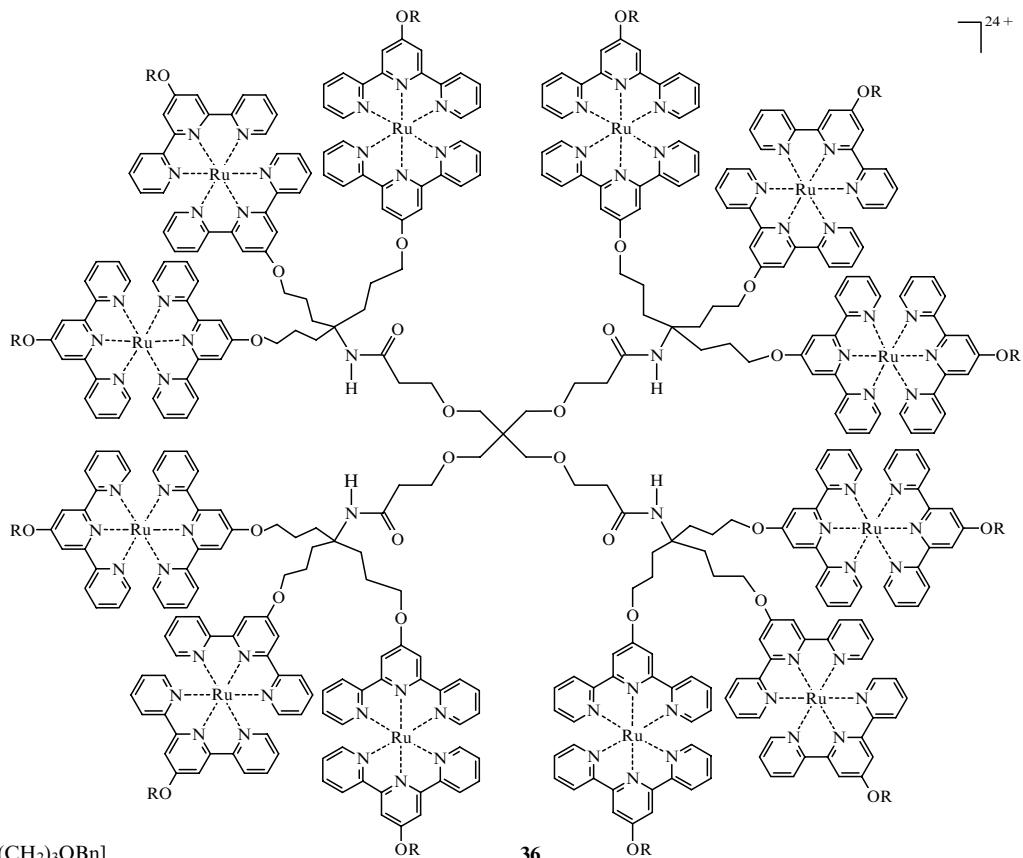
и трехъядерного⁴⁵ и гексаядерного (35)⁴⁶ комплексов рутения на его основе.



Дендримерный комплекс 36, содержащий 12 атомов рутения, был получен в результате реакции 12 эквивалентов (терпу)RuCl₃ с дендримерным лигандом на основе поламида.

При взаимодействии одного эквивалента 1,3,5-трибромметил-2,4,6- trimетилбензола с тремя эквивалентами рутениевого комплекса 37 образуется дендримерный комплекс 38 с шестью атомами рутения (схема 2).⁴⁸

Аналогично реакцией одного эквивалента гексабромметилбензола с шестью эквивалентами соединения 39 получен дендримерный комплекс 40, содержащий 18 атомов рутения (схема 3).⁴⁹ Исследование электрохимических свойств соединения 40 показало, что все рутениевые центры являются независимыми и не проявляют заметного взаимного влияния.



R = (CH₂)₃C[(CH₂)₃OBn].

Схема 2

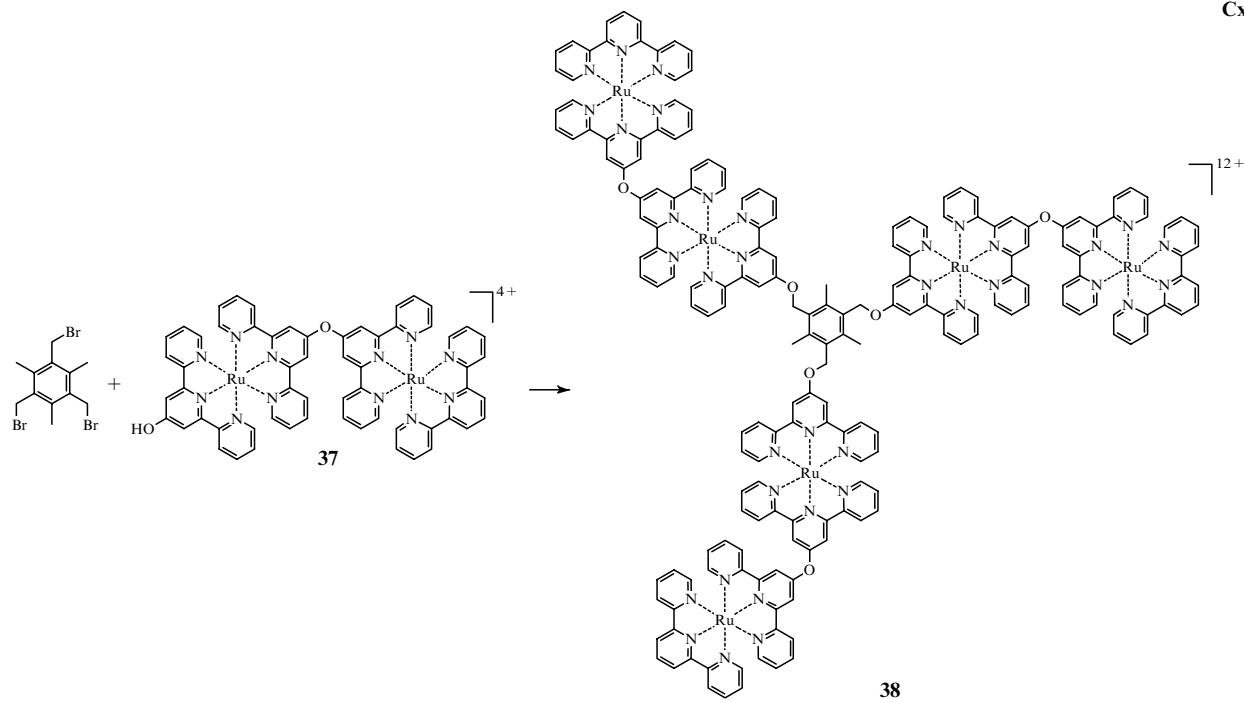
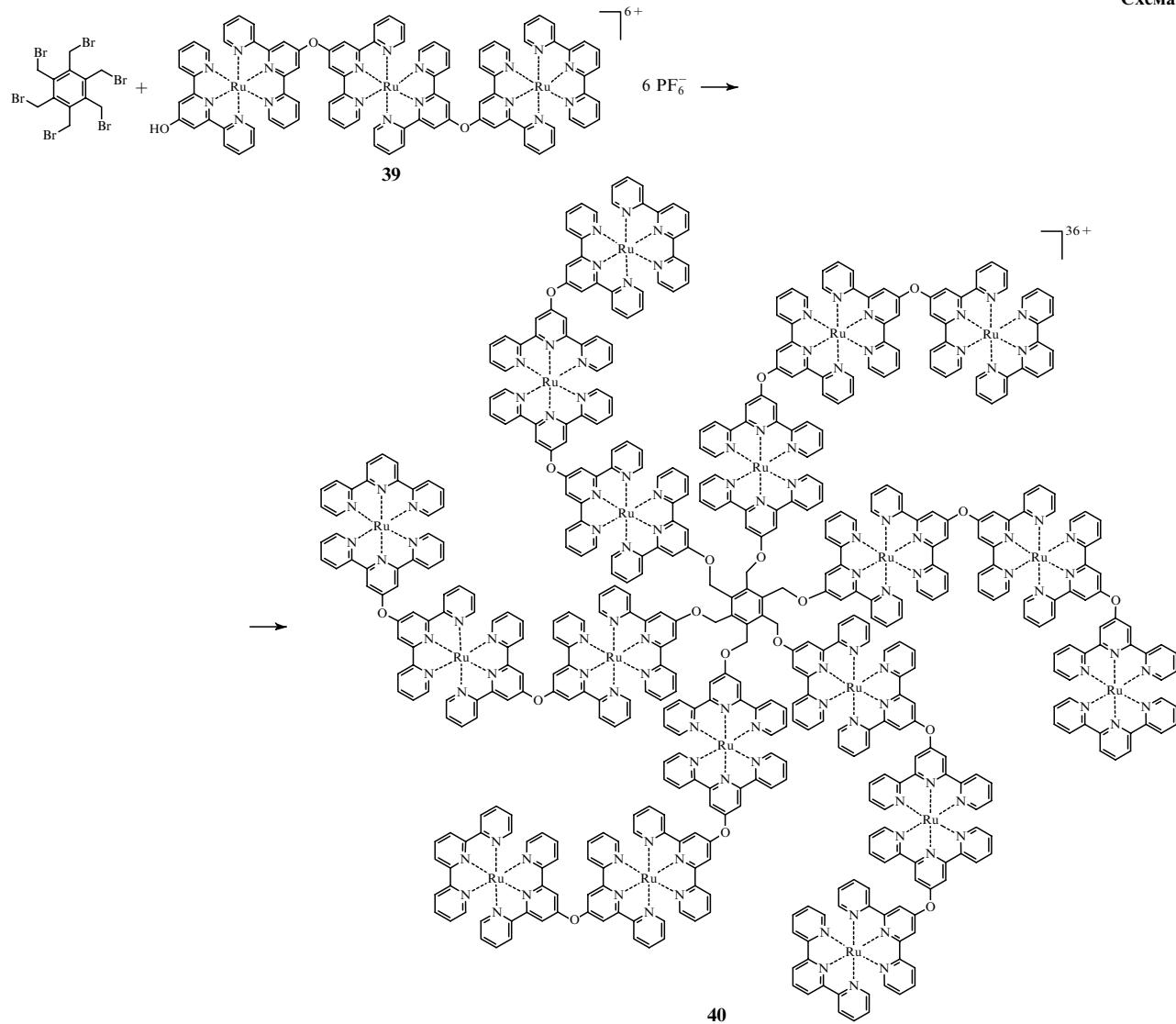
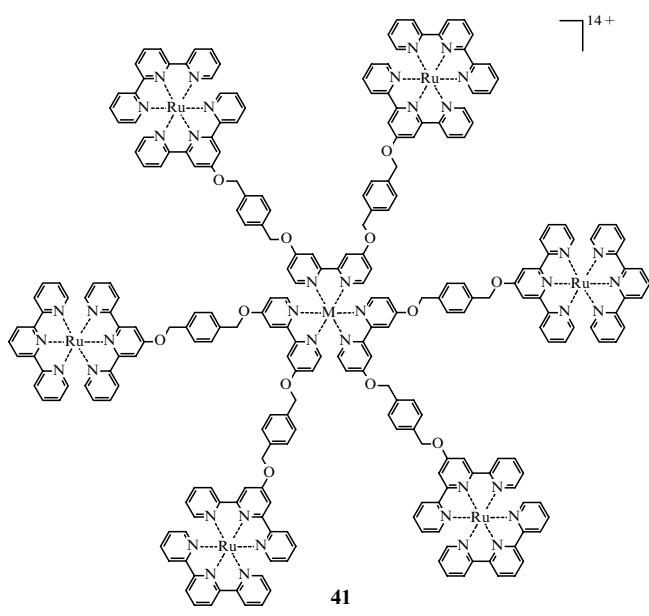


Схема 3



На основе полипиридиновых лигандов синтезированы дендримеры **41**, содержащие атомы рутения на периферии и атомы железа или кобальта в центре молекулы.⁵⁰

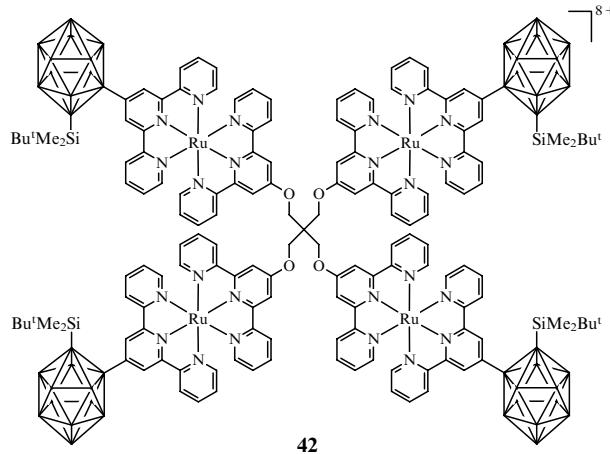


$M = Fe, Co.$

Центральный фрагмент в дендримере **41** был получен реакцией комплексообразования замещенного бипиридинового лиганда с ионами железа(II) или кобальта(II).⁵⁰ Образовавшийся комплекс вводили в реакцию с терпиридиновым комплексом рутения. Исследование электрохимических свойств дендримеров показало возможность протекания обратимого окислительно-восстановительного процесса $Ru(II) \rightleftharpoons Ru(III)$ при $+0.81$ В, однако обнаружить какие-

либо признаки окислительно-восстановительного процесса с участием ионов железа или кобальта в центре дендримера не удалось.⁵⁰

Введение четырех объемных карборановых групп на периферию рутенийсодержащего дендримера на основе пентаэритрита⁵¹ (комплекс **42**) привело к конформационным ограничениям подвижности, что было подтверждено магнитной неэквивалентностью четырех метиленовых групп в центре дендримера и двух метильных групп на периферии, но не отразилось на электрохимических свойствах полипиридиновых комплексов рутения типа **42**.



Дендример **43**, содержащий в молекуле четыре рутенийсодержащих комплекса с бипиридиновыми лигандами, описан в работе⁵². Спектры ЯМР этого дендримера имеют слишком сложный вид, поэтому для подтверждения его структуры использовали УФ-спектроскопию, MALDI-TOF-масс-спектрометрию и циклическую вольтамперометрию.

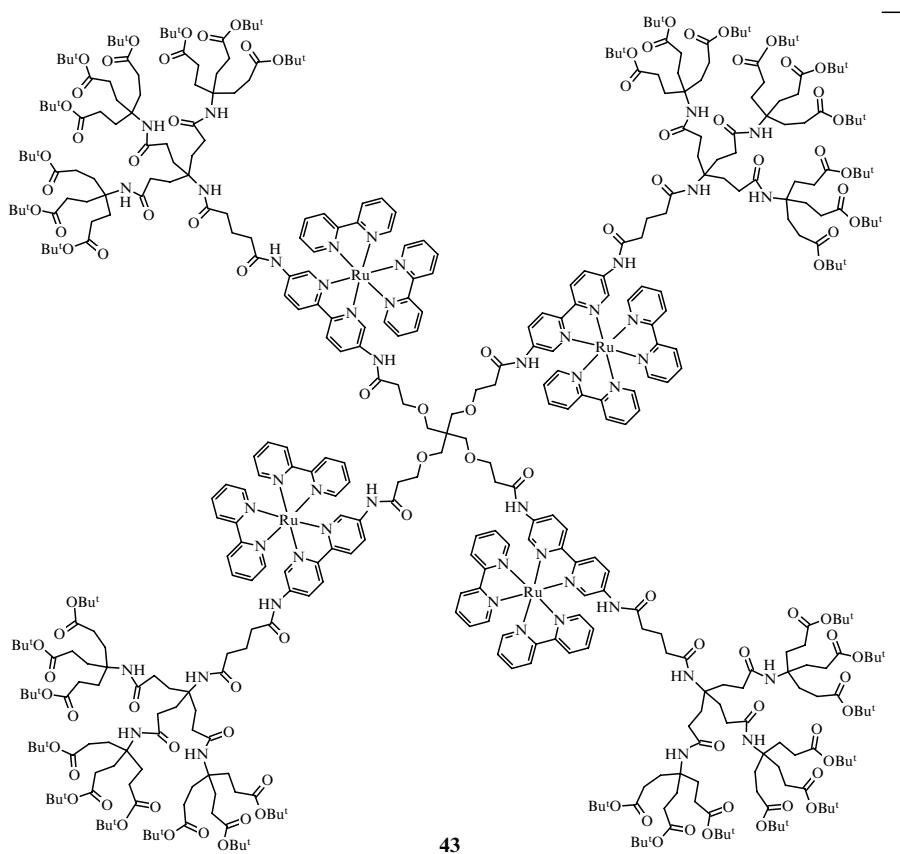
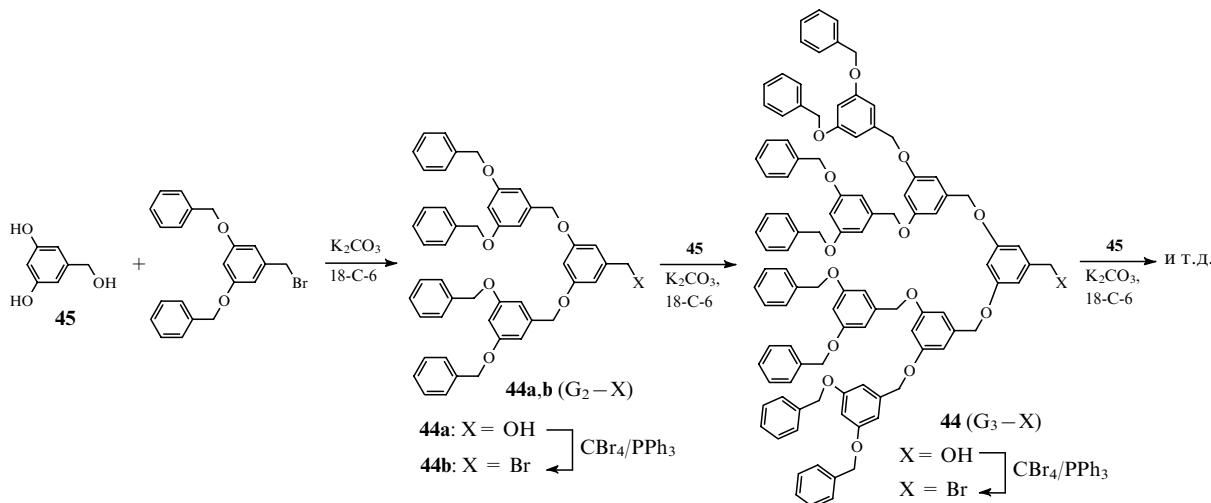


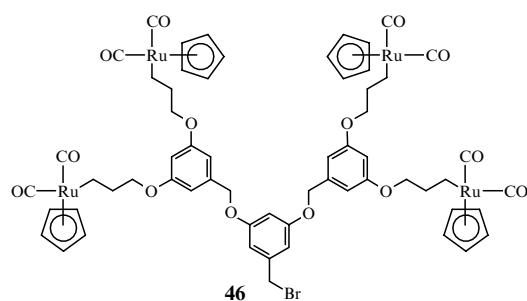
Схема 4



VI. Дендримеры, содержащие комплексы с σ -связью металл–углерод

С использованием конвергентной стратегии синтеза были получены дендримеры **44**, содержащие на периферии 3,5-дигидроксибензильные группы (схема 4).⁵³ В качестве мономера использовали 3,5-дигидроксибензиловый спирт (**45**). Авторы⁵³ отмечают, что преимуществом конвергентного метода является возможность точного контроля за количеством и положением функциональных групп в конечном продукте. На каждой стадии синтеза промежуточные продукты были выделены, очищены и охарактеризованы. Так как все промежуточные и конечные продукты хорошо растворимы, контроль за полнотой протекания реакции осуществляли с помощью спектроскопии ЯМР. Таким образом, все возможные дефекты при синтезе ветвей дендримера могли быть выявлены до их присоединения к центральной части дендримера.

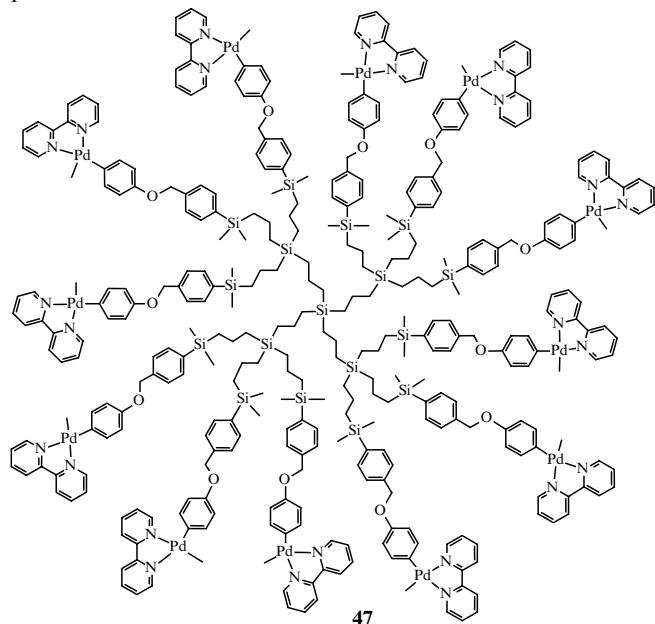
Аналогичным путем в работе⁵⁴ были синтезированы рутенийорганические соединения **46**. Полученные металло-содержащие дендримеры оказались достаточно стабильными, что сделало возможным синтез больших дендримерных структур, содержащих π - и σ -связи Ru–C.



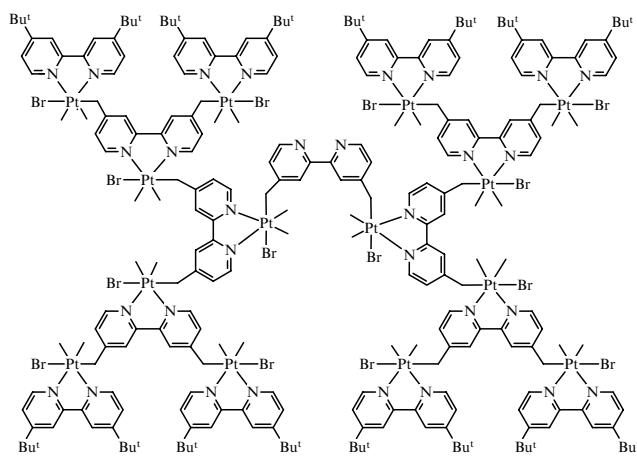
Так, были синтезированы дендримеры третьего и четвертого поколений, содержащие до 48 атомов рутения в молекуле.⁵⁴ Все полученные рутенийорганические дендримеры хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Кремнийорганический дендример первого поколения, содержащий на периферии 12 палладийорганических групп, был синтезирован окислительным присоединением комплекса $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{dba}/\text{TMEDA}]$ (dba — дигидрилдикаетон) к дендримеру, содержащему иодареновые группы. Последующая реакция металло-содержащего дендримера с MeLi и бипиридином⁵⁵ привела к дендримеру **47**. Исследована реакция окислительного присоединения бензилбромида к Pd-содержащему дендримеру **47**. Изучены устойчивость вновь

образовавшегося дендримера, содержащего органические производные Pd(IV), а также основные направления его разложения.



Синтез платинаорганических дендримеров типа **48** описан в работе⁵⁶. В основу синтеза положена реакция присоединения бензилгалогенидов RX к $[\text{PtMe}_2(\text{NN})]$ (NN — диминовый лиганд, например 2,2'-бипиридин). Реакция протекает с количественным выходом, однако синтез дендримеров большого размера затруднен, так как растворимость продуктов уменьшается по мере увеличения размера молекулы. Полноту протекания реакции контролировали по изменению окраски от оранжево-красной (комpleксы Pt^{II}) до светло-желтой (комpleксы Pt^{IV}). Наращивание молекулы продолжали до тех пор, пока спектроскопия ЯМР не показала наличие дефектов в структуре. Платинаорганический дендример большего размера удалось получить, модифицировав лиганды введением *трем*-бутильных групп, повышающих растворимость дендримеров.⁵⁷ При этом была применена конвергентная схема синтеза. В качестве мономеров использовали комплекс $[\text{Pt}_2^{IV} \text{Me}_4(\mu\text{-SMe}_2)_2]$ и 4,4'-бис(бромметил)-2,2'-бипиридин. Последним полученным соединением оказался дендример **48**, содержащий 14 атомов платины в молекуле. Попытка получить дендример следующего поколения, содержащий 30 атомов платины, окончилась неудачей.

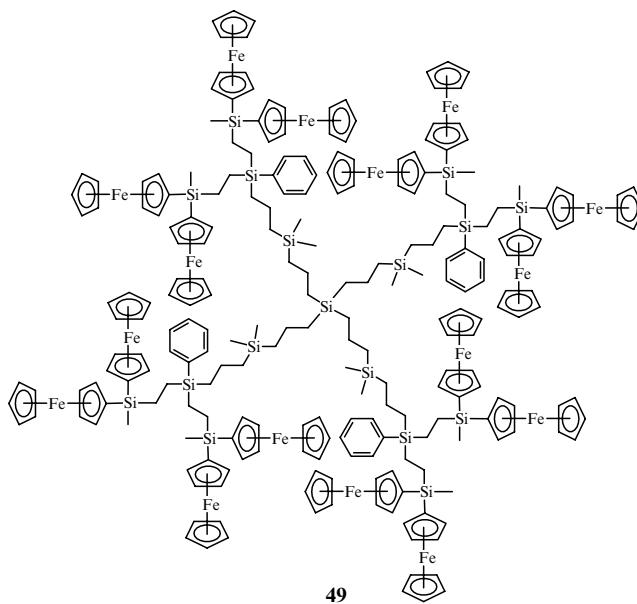


48

В более поздней работе⁵⁸ была исследована возможность синтеза по аналогичной схеме полиядерных палладийорганических соединений и биметаллических палладий-платино-вых дендримеров. Исследование показало, что использование палладийорганических соединений в данном случае ограничено склонностью комплексов палладия(IV) к обратной реакции — отщеплению алкилгалогенида по реакции восстановительного элиминирования.

VII. Дендримеры с концевыми ферроценильными группами

Большинство описанных к настоящему времени в литературе железосодержащих дендримеров содержат железо в виде ферроценильных групп. Это связано с тем, что химия ферроцена хорошо изучена, а его производные довольно устойчивы. Целью синтеза таких систем является построение дендримеров, способных вступать в окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых возможно электронное взаимодействие между металлоксодержащими фрагментами.⁵⁹ Ниже приведена структура одного из дендримеров (49), для которого было изучено электронное взаимодействие между атомами переходных металлов.

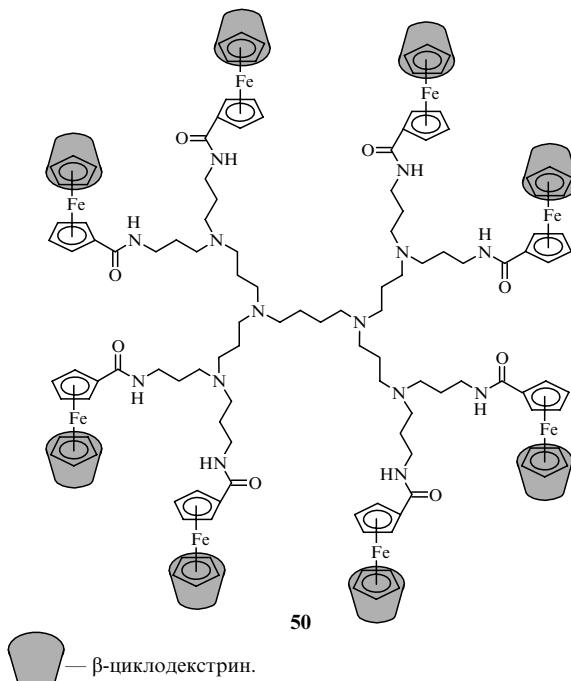


49

Полимеры, содержащие производные ферроцена, используются для модификации электродов, а также в качестве окислительно-восстановительных катализаторов и биосенсоров.⁶⁰ Катион $[\text{FeCp}(\text{arene})]^+$ может служить исходным соединением для синтеза дендримеров в реакции полигалогенирования. Реакция $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ с избытком

основания и ферроценилалкилгалогенидом $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{Fc}$ ($\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$) ведет к селективному гексазамещению с образованием $\{\text{CpFeC}_6[(\text{CH}_2)_5\text{Fc}]_6\}\text{PF}_6$. Циклическая вольтамперометрия показала, что все шесть ферроценильных групп электрохимически эквивалентны, так как все они были окислены при одном и том же потенциале. Положительный заряд в центральной части молекулы не оказывает никакого влияния на процесс окисления.⁶⁰

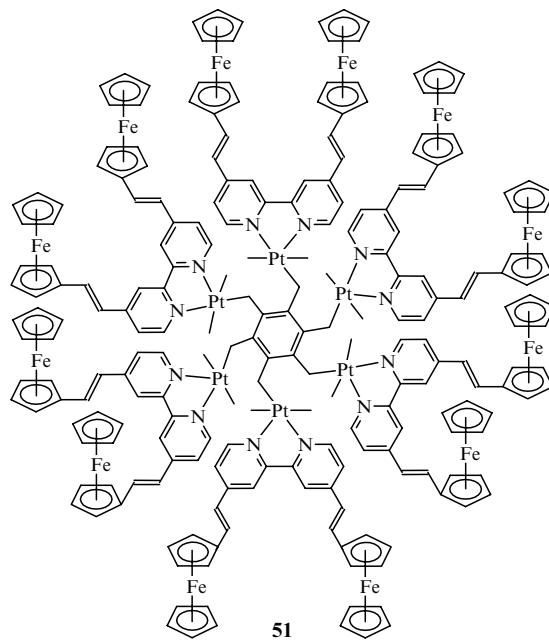
Дендример, содержащий на периферии ферроценильные группы, способен образовывать соединения-включения с циклодекстринами (см., например, соединение 50),⁶¹ которые располагаются на периферии дендримерной структуры, образуя супрамолекулярную структуру еще большего размера.



β -циклоцистрина.

Количество ферроценильных групп, включенных в молекулы циклодекстрина, ограничено стерическими препятствиями на поверхности дендримера. В дендримере 50 имеет место полное взаимодействие между ферроценильными группами и циклодекстрином.

В работе⁶² описано получение интересной дендримерной молекулы 51, содержащей одновременно атомы Fe и Pt:

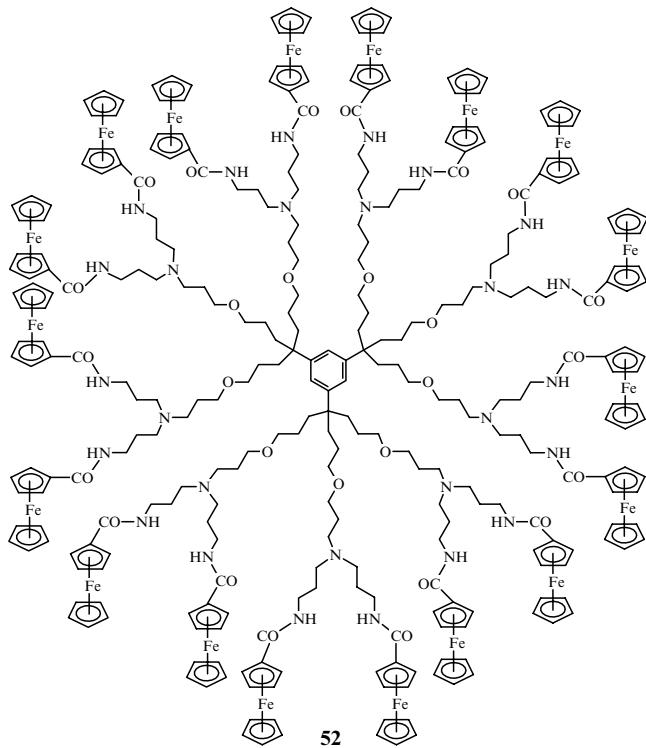


51

платиновые фрагменты в центре и ферроциенильные группы на периферии.

В этом случае дендримерную молекулу собирали из фрагментов, содержащих один атом платины и две ферроциенильные группы, которые закрепляли на центральном фрагменте — гексабромметилбензоле. Дендример был охарактеризован электрохимическими и спектроскопическими методами.

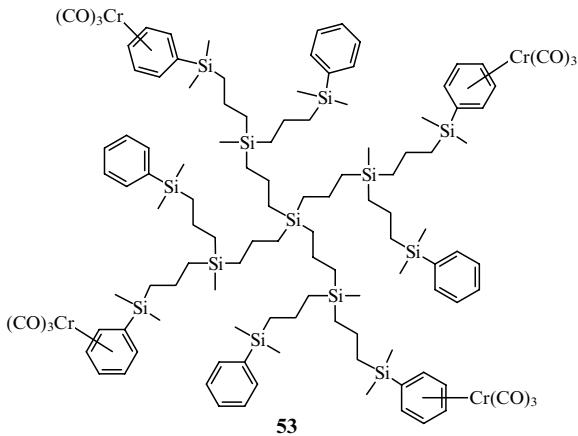
Дендримеры **52**, которые содержат на периферии ферроциенильные фрагменты, связанные через амидные группы с центральным фрагментом, использовали в качестве сенсоров для определения неорганических анионов Cl^- , NO_3^- и HSO_4^- (см.⁶³). Циклическая вольтамперограмма такого дендримера, имеющая вид простой обратимой волны, показывает, что в окислительном процессе $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ все ферроциенильные группы эквивалентны.⁶³ При этом «чувствительность» дендримеров к природе аниона в редокс-процессе растет при переходе от дендримера нулевого поколения (G_0) к дендримеру первого поколения (G_1) и достигает максимума при переходе к дендримеру второго поколения (G_2), предшествующему дендримеру третьего поколения (G_3), в котором имеет место стерическое насыщение поверхности ферроциенильными группами. Таким образом, при увеличении числа поколений дендримера ферроциенильные группы сближаются, что приводит к уменьшению размера пустот на поверхности, в которые могут проникать анионы.



Для анионов небольшого размера оптимальным оказывается дендример такого поколения, в котором количество ферроциенильных групп предшествует стерическому насыщению поверхности, что обеспечивает наиболее подходящий размер пустот.⁶³

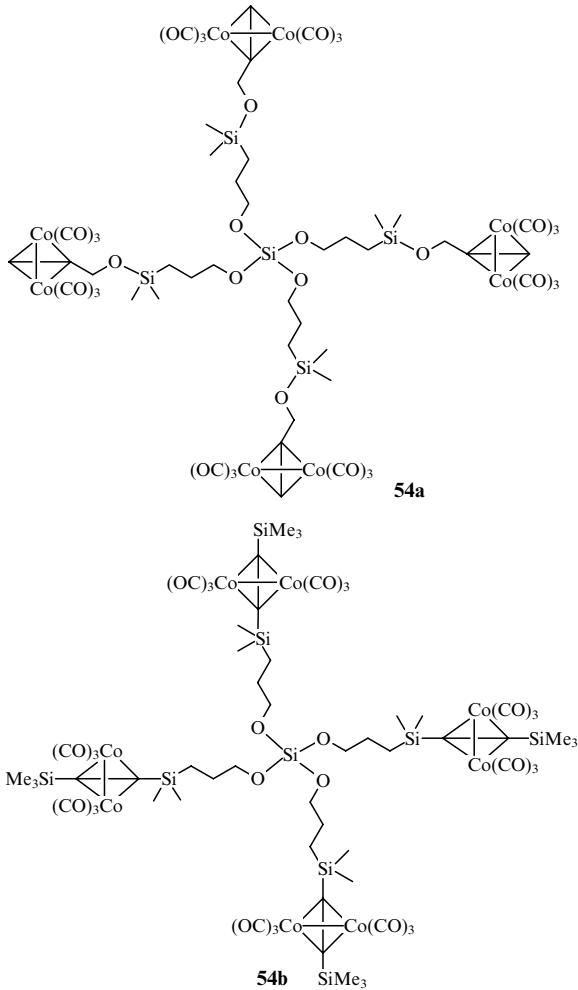
VIII. Дендримеры, содержащие π -комплексы переходных металлов

Одним из методов модификации дендримеров, содержащих на периферии ареновые группы, является образование π -ареновых комплексов переходных металлов. Так, в работе⁶⁴ описан синтез кремнийорганических дендримеров первого и второго поколений (например, дендримера **53**), содержащих ароматические кольца, связанные с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группами.

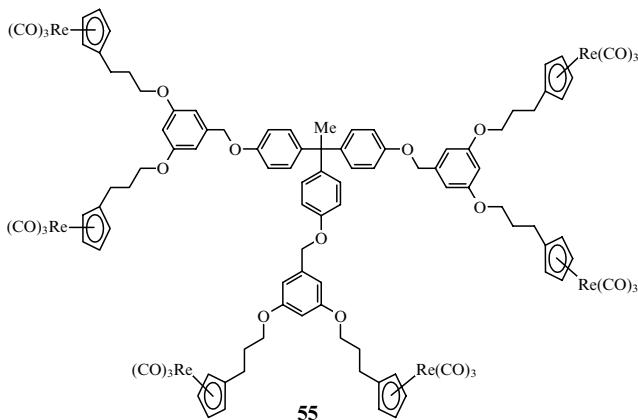


Исходный кремнийорганический дендример получали последовательным гидросилилированием и аллилированием, с этой целью тетравинилсилан вводили в реакцию гидросилирования с метилдихлорсиланом и образующийся продукт аллилировали аллилмагнийбромидом и вновь гидросилировали с использованием фенилдиметилсилана. Из восьми бензольных колец удалось связать в комплекс только четыре. Попытки синтезировать соединение, содержащее восемь атомов хрома в молекуле, не увенчались успехом, так как для этого потребовались более жесткие условия проведения реакции, что привело к разложению дендримера.

Недавно были синтезированы кремнийорганические дендримеры первого поколения, содержащие на периферии ацетиленовые группы, которые были превращены в π -кластерные π -комpleксы **54a** и **54b** реакцией с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.⁶⁵



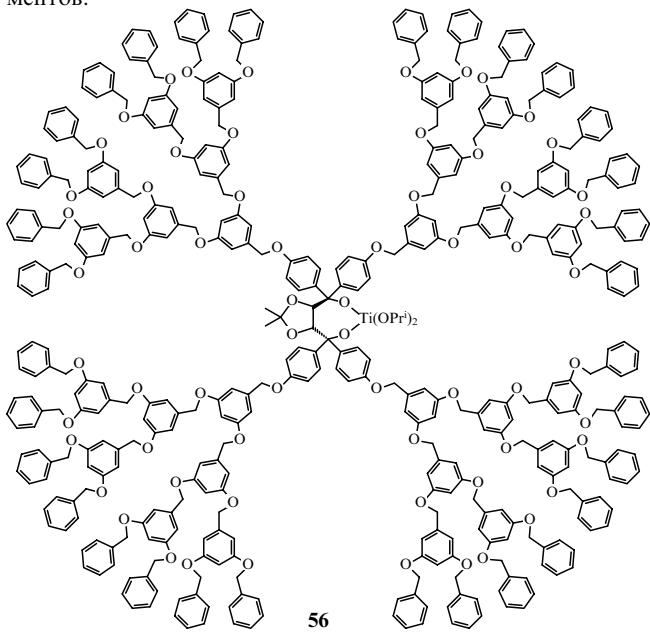
Металлоорганический дендример **55**, содержащий шесть атомов рения на периферии, был синтезирован конвергентным методом⁶⁶ исходя из 3,5-дигидроксибензилового спирта.



Однако попытка получить на основе этого соединения дендримерный оксорениевый комплекс (путем превращения карбонильных групп), который может быть использован как катализатор в реакциях окисления, не увенчалась успехом.

IX. Дендримеры с металлосодержащими фрагментами в центре молекулы

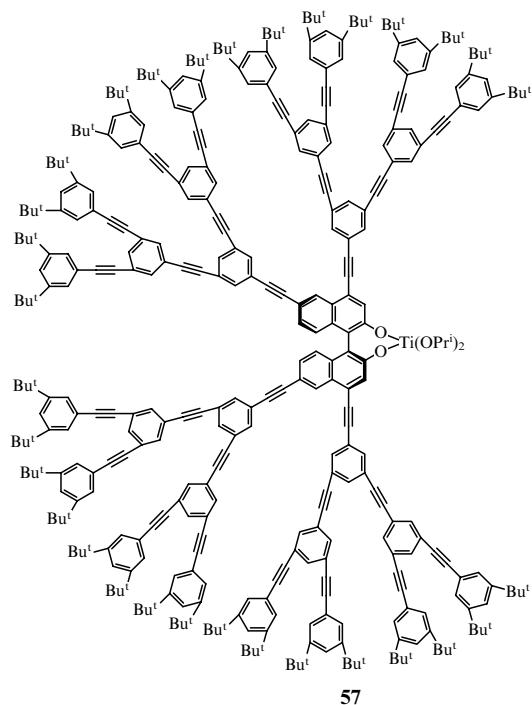
Недавно в литературе были описаны дендримеры, содержащие хиральные комплексы титана в центре молекулы.^{67,68} В качестве сердцевины дендримеров был использован (*R,R*)- α,α',α' -тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанол (ТАДДОЛ), к которому по реакции бензилирования были присоединены четыре дендримерные ветви, синтезированные на основе 3,5-дигидроксибензильных (и/или) октильных фрагментов.⁶⁷



Каталитическая активность титановых комплексов **56** была исследована в реакции присоединения диэтилцинка к безальдегиду. Исследование показало незначительное снижение каталитической активности и стереоселективности с ростом поколения дендримера (от нулевого до третьего). Однако при переходе к дендримерам четвертого поколения наблюдалось уже значительное (в 2 раза) уменьшение каталитической активности. Полученные результаты дают основание надеяться на возможность использования дендриме-

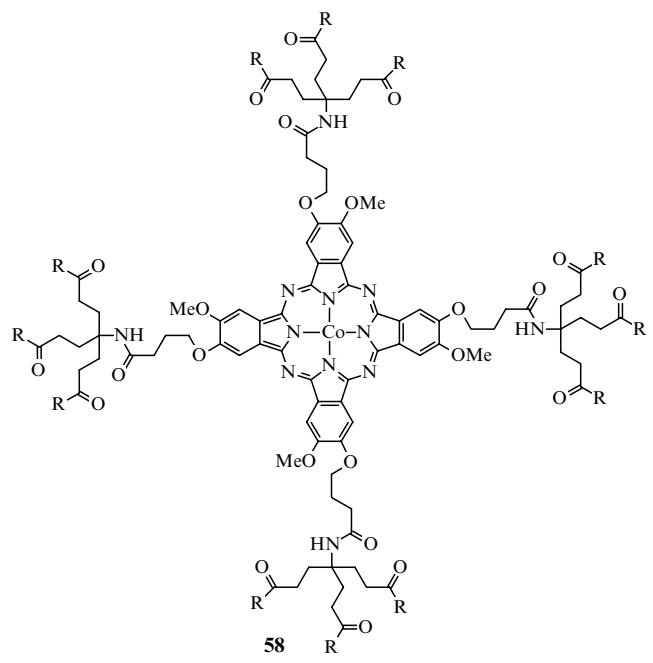
ров второго и третьего поколений в качестве катализаторов в мембранных реакторах.

Аналогичным путем были синтезированы дендримеры на основе 1,3,5-триэтилбензола, содержащие в центре оптически активный 1,1'-бис(2-нафтолиновый) фрагмент.

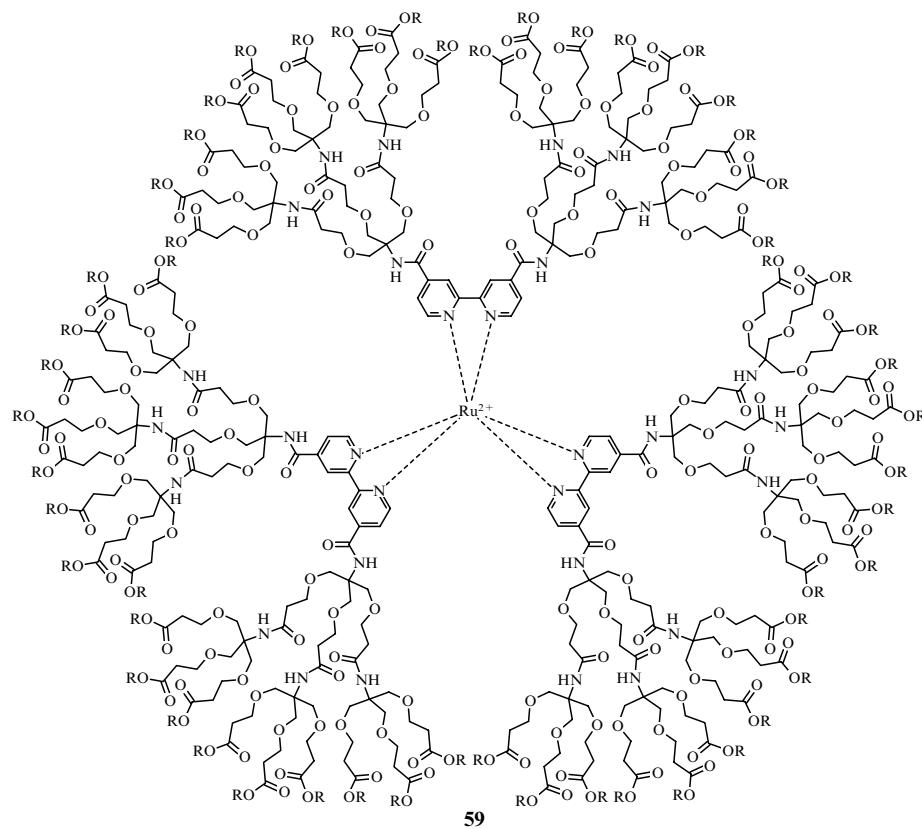


Этот дендример представляет интерес в качестве хирального лиганда и используется для распознавания энантиомеров. Каталитическая активность титанового комплекса **57** на его основе была исследована в реакции присоединения диэтилцинка к альдегидам (энантиомерный избыток при этом составил 89–90%). Другая возможная область применения такого дендримера — создание флуоресцентного сенсора для оптического определения энантиомерного состава хиральных соединений.

Дендример, содержащий в качестве центрального фрагмента молекулу фталоцианина, и его кобальтовый комплекс **58** описаны в работе⁶⁹. Исследование электрохимических



$R = -NHC(CH_2CH_2CONHC(CH_2CH_2COOBu^t)_3)_3$.

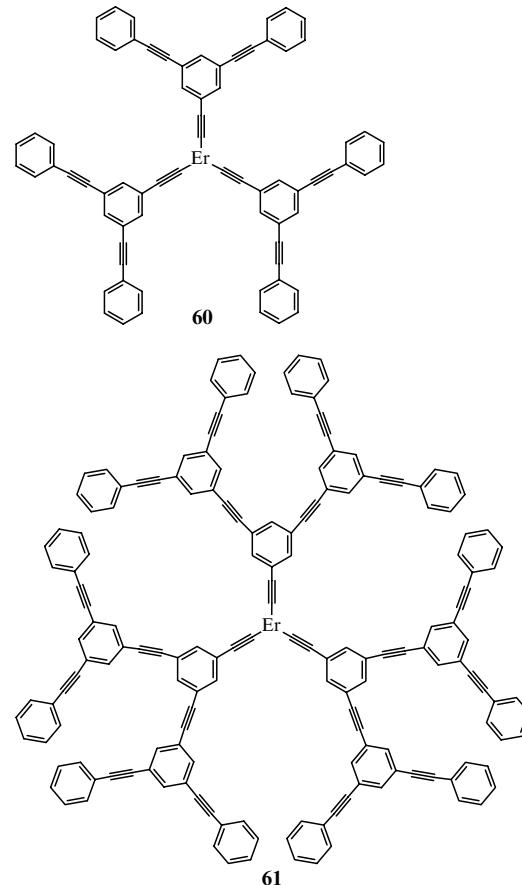


свойств дендримера **58** показало, что дендримерная оболочка препятствует межмолекулярному взаимодействию фталоцианиновых фрагментов и затрудняет перенос электронов в центр молекулы. Изучение катализических свойств дендримера в реакции окисления 2-меркаптоэтанола кислородом показало, что его активность на 20% ниже активности аналогичного недендримерного фталоцианинового катализатора, однако он значительно стабильнее, чем недендримерный аналог.

Большое количество работ посвящено синтезу дендримеров, содержащих в центре молекулы металлопорфириновые фрагменты. Такие соединения представляют интерес как мимикрирующие действие энзимов селективные катализаторы окисления.⁷⁰ Дендримерная оболочка повышает региоселективность катализатора, увеличивая его сходство с энзимами. Кроме того, такие соединения использовались как модельные для исследования процесса переноса электронов в биологических объектах,⁷¹ а также как флуоресцентные материалы.⁷²

Другая возможная область применения дендримеров заключается в их использовании в качестве капсулирующей оболочки вокруг сердцевины самого дендримера. Одним из примеров может служить комплекс рутения(II) (**59**), координированный с тремя дендримерными бипиридильными лигандами.⁷³ Исследование показало, что время жизни возбужденного состояния такого дендримерного комплекса больше, чем у недендримерного аналога, поскольку дендримерная оболочка предохраняет центральную часть молекулы от контакта с растворителем и растворенным кислородом и, таким образом, предотвращает тушение люминесценции.

Эрбийорганические дендримеры первого (**60**) и второго (**61**) поколений⁷⁴ были синтезированы реакцией $\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с фенилэтинильными дендронами.



Исходные фенилэтинильные дендроны первого и второго поколений были получены конвергентным методом, разработанным ранее для фенилэтинильных дендронов с периферийными 3,5-ди-*трем*-бутилфенильными группами.⁷⁵ По данным компьютерного моделирования фенилэтинильные дендроны представляют собой жесткие плоские молекулы, которые, по-видимому, несмотря на их значительные размеры, не обеспечивают достаточного экранирования центрального атома эрбия. Например, синтезированные дендримеры **60** и **61** столь же чувствительны к кислороду и влаге воздуха, как и другие лантанидорганические соединения.⁷⁴

Соединения лантанидов широко используются в качестве люминофоров.⁷⁶ Однако квантовый выход люминесценции катионов лантанидов снижается в результате образования кластеров. Для предотвращения тушения люминесценции катионы лантанидов помещают в дендримерную оболочку.^{76,77} Для этого триацетаты лантанидов вводят в реакцию с дендронами на основе 3,5-дигидроксибензильных фрагментов, содержащими карбоксильные группы. Квантовые выходы люминесценции полученных таким путем комплексов лантанидов **62** увеличивались с ростом поколения дендримера как для твердых образцов, так и для сильно разбавленных растворов дендримеров в толуоле. По мнению авторов, это может быть связано как с эффектом экранирования катионов лантанидов дендримерными лигандами, так и с «эффектом антенн» — передачей энергии фотовозбуждения от дендримерных лигандов к катионам лантанидов, находящимся в центре дендримеров (несмотря на то, что дендроны на основе 3,5-дигидроксибензилгалогенидов не являются сопряженными молекулами).

В работе⁷⁸ описан синтез дендримеров первого, второго и третьего поколений, ядром которых являются комплексы одновалентной меди с 1,4,7-триазапиронаном. Измерены константы скорости окисления дендримерных комплексов **63** газообразным кислородом при -78°C с образованием дендримерных комплексов **64** (схема 5). Константа скорости окисления дендримера **63** второго поколения ($\text{R} = \text{G}_2$)

$k_2 = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ оказалась на два порядка меньше константы скорости окисления дендримера первого поколения ($\text{R} = \text{G}_1$) $k_2 = 1.39 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Дендример третьего поколения ($\text{R} = \text{G}_3$) в тех же условиях оказался устойчив к окислению.

При повышении температуры до -10°C комплексы **64** разлагаются в результате внутримолекулярного окисления с разрывом связи C—N. При этом период полураспада недендримерного комплекса **64** ($\text{R} = \text{G}_0$) составляет 7 с, дендримера первого поколения ($\text{R} = \text{G}_1$) — 24 с, а дендримера второго поколения ($\text{R} = \text{G}_2$) — 3075 с, что, вероятно, связано со стерическими препятствиями для переходного состояния реакции разложения, создаваемыми дендримерными заместителями. Таким образом, становится возможным создание термически устойчивых биметаллических комплексов, мимикрующих действие энзимов.

В работах^{79–81} предложен метод «капсулирования» микрочастиц благородных металлов в центр поли(амидоаминных) дендримеров (РАМАМ). Для получения таких материалов катионы Pd(II) или Pt(II) сорбировались поли(амидоаминным) дендримером, содержащим в центре молекулы гидроксильные группы, а затем восстанавливались NaBH_4 .⁷⁹ Такие дендримеры, содержащие в центральном фрагменте микрочастицы благородных металлов, достаточно хорошо растворимы в воде. Это позволяет проводить органические реакции (например, гидрирование алканов) с их участием в водной фазе.⁷⁹ Для увеличения растворимости таких катализаторов в неполярных растворителях предложено использовать поверхностно-активные вещества, например жирные кислоты, которые образуют соли с аминными группами, находящимися на поверхности дендримера.⁸⁰ Особый интерес вызывает использование для этой цели перфторированных карбоновых кислот, что дает возможность применять такие катализаторы в бифазных системах с участием перфторированных растворителей, позволяющих легко отделять катализатор от продукта после окончания реакции.⁸¹

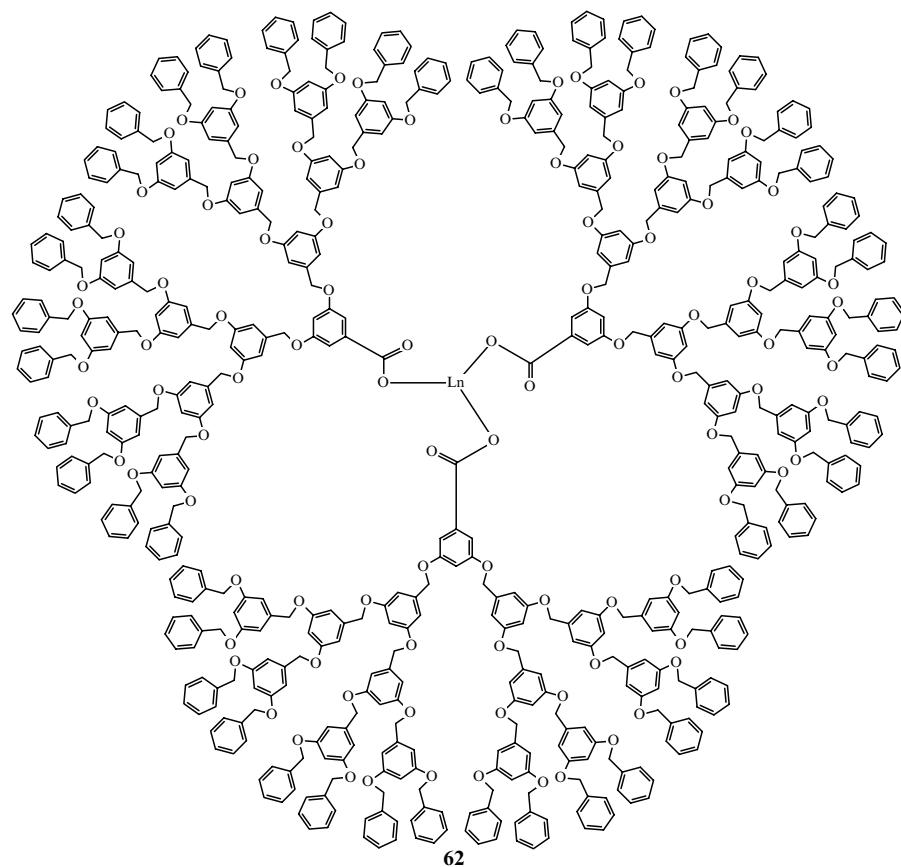
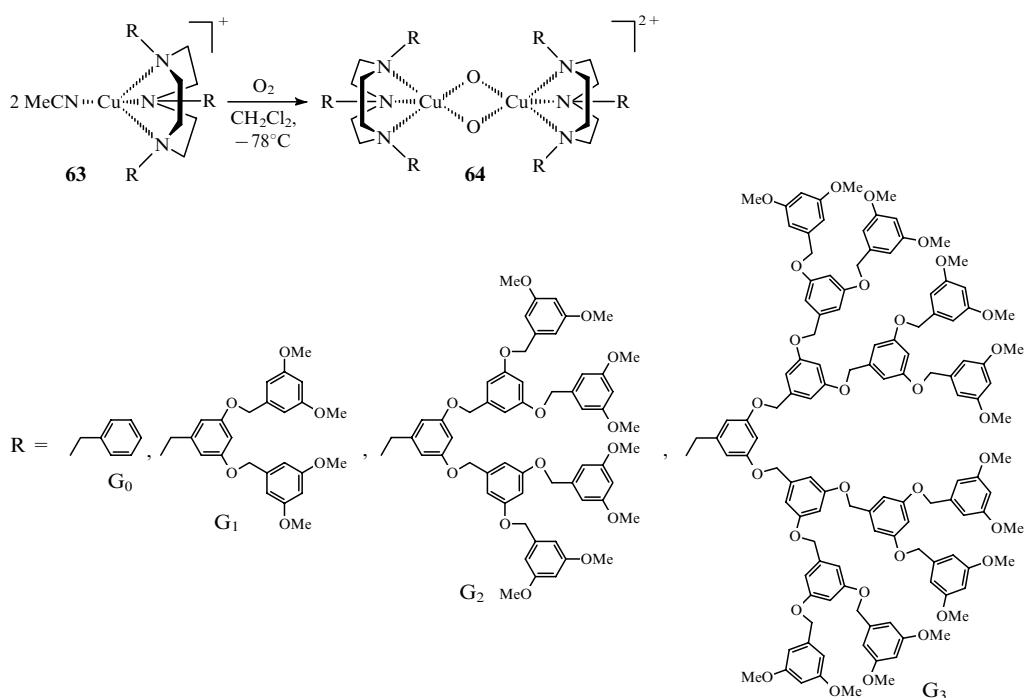


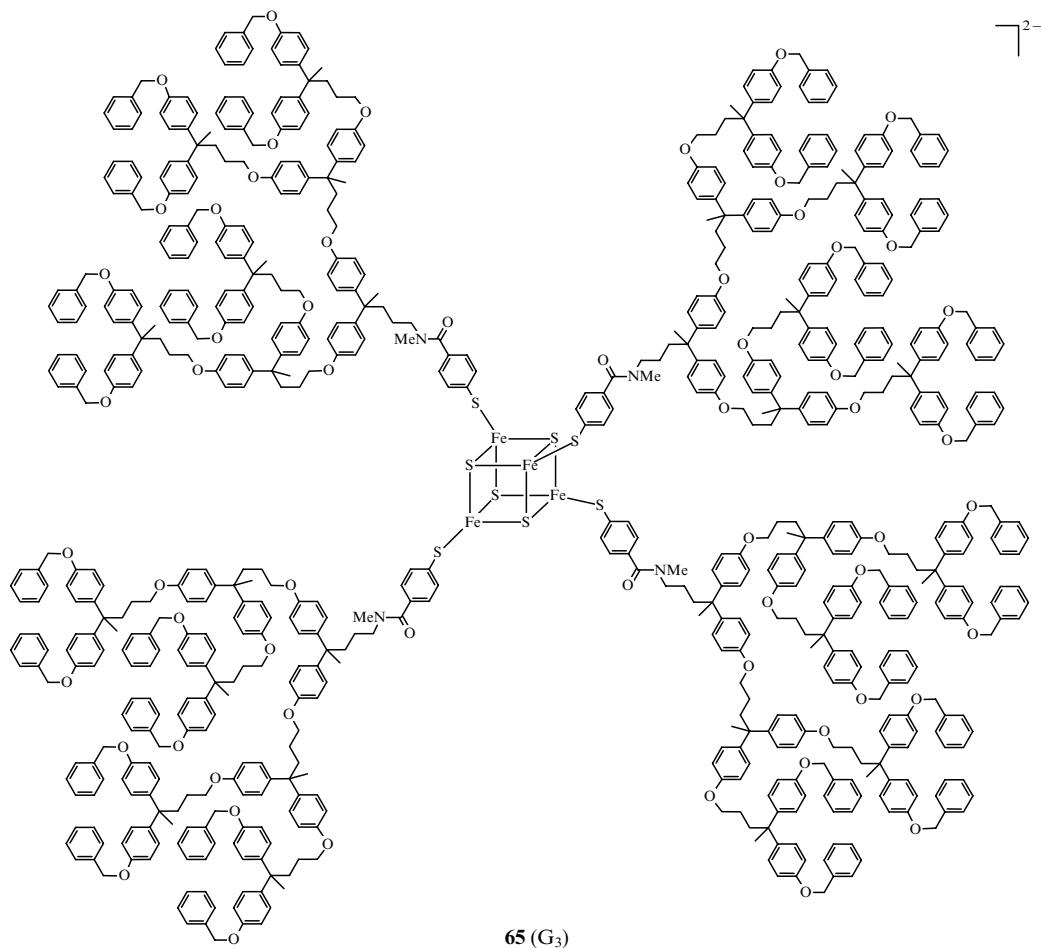
Схема 5



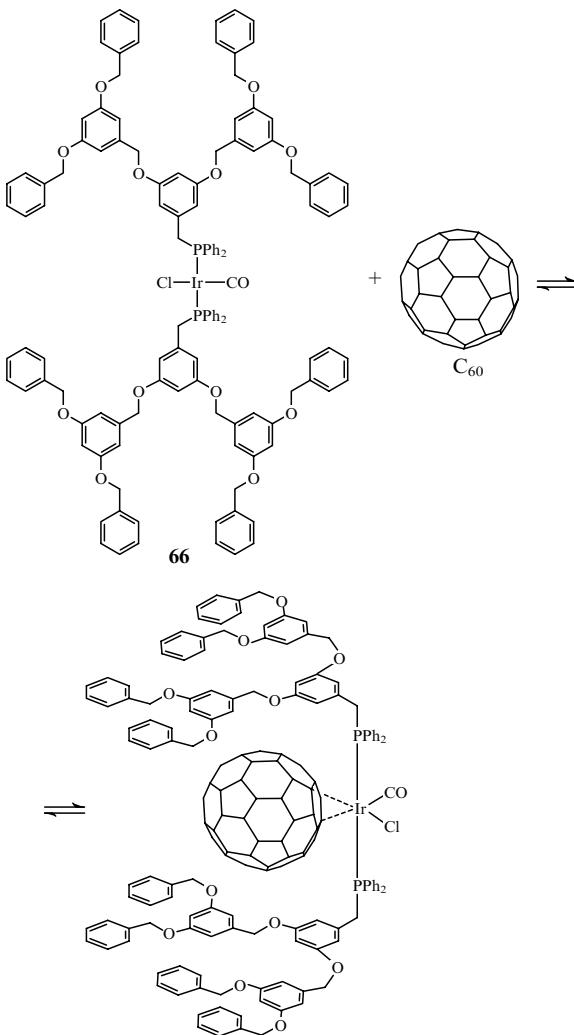
В работе⁸² осуществлен синтез металлодендримеров нулевого, первого, второго, третьего и четвертого поколений, содержащих в качестве ядра дендримера частицу $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}_4^2)$, способную существовать в двух устойчивых степенях окисления, что может быть использовано для хранения информации.⁸² Дендримерная оболочка в соединении **65** затрудняет возможный перенос электронов между близко

расположенными молекулами, который мог бы привести к потере хранящейся информации.⁸² Вольтамперометрическое исследование показало, что с ростом поколения дендримера перенос электронов в центральную часть молекулы затрудняется.⁸²

Комплекс ирида с дендримерными фосфиновыми лигандами (**66**) был использован для обратимого связывания



фуллерена C_{60} .⁸³ Комплекс **66** был получен восстановлением Na_3IrCl_6 монооксидом углерода с последующим введением дендримерных фосфиновых лигандов. Добавление фуллерена в ярко-желтый раствор дендримера **66** приводит к образованию темно-зеленого раствора комплекса дендримера с фуллереном.



Литература

1. А.М.Музаров, Е.А.Ребров, В.С.Папков. *Успехи химии*, **60**, 1596 (1991)
2. М.Н.Бочкарев, М.А.Каткова. *Успехи химии*, **64**, 1106 (1995)
3. J.-P.Majoral, A.-M.Caminade. *Chem. Rev.*, **99**, 845 (1999)
4. M.A.Hearshaw, J.R.Moss. *Chem. Commun.*, 1 (1999)
5. A.Archut, F.Vögtle. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 233 (1998)
6. H.-F.Chow, T.K.-K.Mong, M.F.Nongrum, C.-W.Wan. *Tetrahedron*, **54**, 8543 (1998)
7. C.Gorman. *Adv. Mater.*, **10**, 295 (1998)
8. H.W.I.Peerlings, E.W.Meijer. *Chem. Eur. J.*, **3**, 1563 (1997)
9. G.van Koten, J.T.B.H.Jastrzebski. *J. Mol. Catal. A*, **146**, 317 (1999)
10. F.J.Stoddart, T.Welton. *Polyhedron*, **18**, 3575 (1999)
11. M.Fischer, F.Vögtle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 884 (1999)
12. I.Cuadrado, M.Morán, C.M.Casado, B.Alonso, J.Losada. *Coord. Chem. Rev.*, **193–195**, 395 (1999)
13. M.Osawa, H.Sonoki, M.Hoshino, Y.Wakatsuki. *Chem. Lett.*, 1081 (1998)
14. M.Osawa, M.Hoshino, S.Horiuchi, Y.Wakatsuki. *Organometallics*, **18**, 112 (1999)
15. D.Tzalis, Y.Tor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1043 (1996)
16. Z.Xu, J.S.Moore. *Acta Polym.*, **45**, 83 (1994)
17. S.Takahashi, Y.Kuroyama, K.Sonogashira, N.Hagihara. *Synthesis*, 627 (1980)
18. C.Devadoss, P.Bharathi, J.S.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9635 (1996)
19. Z.Zhu, J.S.Moore. *J. Org. Chem.*, **65**, 116 (2000)
20. T.Kaneko, T.Horie, M.Asano, T.Aoki, E.Oikawa. *Macromolecules*, **30**, 3118 (1997)
21. S.Kotha, K.Chakraborty, E.Brahmachary. *Synlett*, 1621 (1999)
22. E.C.Constable, C.E.Housecroft, B.Krattinger, M.Neuburger, M.Zehnder. *Organometallics*, **18**, 2565 (1999)
23. N.Ohshiro, F.Takei, K.Onitsuka, S.Takahashi. *J. Organomet. Chem.*, **569**, 195 (1998)
24. A.M.McDonagh, M.G.Humphrey, M.Samoc, B.Luther-Davies. *Organometallics*, **18**, 5195 (1999)
25. W.T.S.Huck, F.C.J.M.van Veggel, D.N.Reinhoudt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1213 (1996)
26. W.T.S.Huck, L.J.Prins, R.H.Fokkens, N.M.M.Nibbering, F.C.J.M.van Veggel, D.N.Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6240 (1998)
27. I.P.Beletskaya, A.V.Chuchurjukin, H.P.Dijkstra, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1075 (2000)
28. I.P.Beletskaya, A.V.Chuchurjukin, H.P.Dijkstra, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1081 (2000)
29. I.P.Beletskaya, A.V.Chuchurjukin, I.L.Eremenko, H.P.Dijkstra, G.van Klink, G.van Koten. *J. Organomet. Chem.*, (2000)
30. W.T.S.Huck, B.Snellink-Ruel, F.C.J.M.van Veggel, D.N.Reinhoudt. *Organometallics*, **16**, 4287 (1997)
31. A.W.Kleij, H.Kleijn, J.T.B.H.Jastrzebski, W.J.J.Smeets, A.L.Spek, G.van Koten. *Organometallics*, **18**, 268 (1999)
32. J.W.J.Knapen, A.W.van der Made, J.C.de Wilde, P.W.N.M.van Leeuwen, P.Wijkens, D.M.Grove, G.van Koten. *Nature (London)*, **372**, 659 (1994)
33. M.Albrecht, R.A.Gossage, A.L.Spek, G.van Koten. *Chem. Commun.*, 1003 (1998)
34. M.Albrecht, R.A.Gossage, M.Lutz, A.L.Spek, G.van Koten. *Chem. Eur. J.*, **6**, 1431 (2000)
35. M.Bardaji, A.-M.Caminade, J.-P.Majoral, B.Chaudret. *Organometallics*, **16**, 3489 (1997)
36. M.Bardaji, M.Kustos, A.-M.Caminade, J.-P.Majoral, B.Chaudret. *Organometallics*, **16**, 403 (1997)
37. P.Lange, A.Schier, H.Schmidbaur. *Inorg. Chem.*, **35**, 637 (1996)
38. P.Lange, A.Schier, H.Schmidbaur. *Inorg. Chim. Acta*, **235**, 263 (1995)
39. K.Kollner, B.Pugin, A.Togni. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10274 (1998)
40. A.Togni. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1475 (1996)
41. D.de Groot, E.B.Eggeling, J.C.de Wilde, H.Kooijman, R.J.van Haaren, A.W.van der Made, A.L.Spek, D.Vogt, J.N.H.Reek, P.C.J.Kamer, P.W.N.M.van Leeuwen. *Chem. Commun.*, 1623 (1999)
42. S.C.Bourque, F.Malais, W.-J.Xiao, O.Tardif, H.Alper, P.Arya, L.E.Manzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3035 (1999)
43. S.C.Bourque, H.Alper. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 956 (2000)
44. V.Balzani, S.Campagna, G.Denti, A.Juris, S.Serroni, M.Venturi. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 26 (1998)
45. E.C.Constable, A.M.W.Cargill Thompson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3467 (1992)
46. E.C.Constable, A.M.W.Cargill Thompson, P.Harveson, L.Macko, M.Zehnder. *Chem. Eur. J.*, **1**, 360 (1995)
47. G.R.Newkome, F.Cardullo, E.C.Constable, C.N.Moorefield, A.M.W.Cargill Thompson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925 (1993)
48. E.C.Constable, P.Harveson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 33 (1996)
49. E.C.Constable, P.Harveson. *Inorg. Chim. Acta*, **252**, 9 (1996)
50. E.C.Constable, P.Harveson, M.Oberholzer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1821 (1996)
51. D.Armsbach, M.Cattalini, E.C.Constable, C.E.Housecroft, D.Philips. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1823 (1996)
52. G.R.Newkome, A.K.Patri, L.A.Godinez. *Chem. Eur. J.*, **5**, 1445 (1999)
53. C.J.Hawker, J.M.J.Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990)
54. Y.-H.Liao, R.Moss. *Organometallics*, **15**, 4307 (1996)
55. N.J.Hovestad, J.L.Hoare, J.T.B.H.Jastrzebski, A.J.Canty, W.J.J.Smeets, A.L.Spek, G.van Koten. *Organometallics*, **18**, 2970 (1999)
56. S.Achar, J.J.Vittal, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **15**, 43 (1996)

57. S.Achar, R.J.Puddephatt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 847 (1994)
58. G.-X.Liu, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **15**, 5257 (1996)
59. I.Cuadrado, C.Casado, B.Alonso, M.Moran, J.Losada, V.Belsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7613 (1997)
60. J.-L.Fillaut, J.Linares, D.Astruc. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2460 (1994)
61. R.Castro, I.Cuadrado, B.Alonso, C.M.Casado, M.Moran, A.E.Kaifer. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5760 (1997)
62. S.Achar, C.E.Immoos, M.G.Hill, V.J.Catalano. *Inorg. Chem.*, **36**, 2314 (1997)
63. C.Valerio, J.L.Fillaut, J.Ruiz, J.Guittard, J.-C.Blaïs, D.Astruc. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2588 (1997)
64. F.Lobete, I.Cuadrado, C.M.Casado, B.Alonso, M.Moran, J.Losada. *J. Organomet. Chem.*, **509**, 109 (1996)
65. K.Brüning, H.Lang. *J. Organomet. Chem.*, **592**, 147 (1999)
66. I.J.Mavunkal, J.R.Moss, J.Bacsa. *J. Organomet. Chem.*, **593–594**, 361 (2000)
67. P.B.Rheiner, D.Seebach. *Chem. Eur. J.*, **5**, 3221 (1999)
68. Q.-S.Hu, V.Pugh, M.Sabat, L.Pu. *J. Org. Chem.*, **64**, 7528 (1999)
69. M.Kimura, Y.Sugihara, T.Muto, K.Hanabusa, H.Shirai, N.Kobayashi. *Chem. Eur. J.*, **5**, 3495 (1999)
70. P.Bhyrappa, J.K.Young, J.S.Moore, K.S.Suslick. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5708 (1996)
71. P.J.Dandliker, F.Diederich, J.-P.Gisselbrecht, A.Louati, M.Gross. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2725 (1995)
72. R.Sadamoto, N.Tomioka, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3978 (1996)
73. J.Issberner, F.Vögtle, L.De Cola, V.Balzani. *Chem. Eur. J.*, **3**, 706 (1997)
74. М.Н.Бочкарев, М.А.Каткова, С.Я.Хоршев, Н.П.Макаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 356 (1998)
75. Z.Xu, M.Kahr, K.L.Walker, C.L.Wilkins, J.S.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4537 (1994)
76. M.Kawa, J.M.J.Fréchet. *Thin Solid Films*, **331**, 259 (1998)
77. M.Kawa, J.M.J.Fréchet. *J. Chem. Mater.*, **10**, 286 (1998)
78. M.Enomoto, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 874 (1999)
79. M.Zhao, R.M.Crooks. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 364 (1999)
80. V.Chechik, M.Zhao, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4910 (1999)
81. V.Chechik, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1243 (2000)
82. C.B.Gorman, B.L.Parkhurst, W.Y.Su, K.-Y.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1141 (1997)
83. V.J.Catalano, N.Parodi. *Inorg. Chem.*, **36**, 537 (1997)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FUNCTIONALISED DENDRIMERS

I.P.Beletskaya, A.V.Chuchurukin

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8846*

Data concerning the synthesis, structure, properties and applications of dendrimers containing conjugated π -systems, transition metal complexes and organometallic fragments are surveyed systematically.

Bibliography — 83 references.

Received 23th February 2000