

## Bildung von Organoplatin-Dendrimern durch oxidative Addition\*\*

Sudhir Achar und Richard J. Puddephatt\*

Dendrimere sind verzweigte Moleküle, deren Synthese und Charakterisierung gegenwärtig auf großes Interesse stößt<sup>[1-7]</sup>. Die meisten Dendrimere sind organische Verbindungen, aber auch solche mit anorganischen Gruppen sind bekannt. Vor kurzem wurden Dendrimere, die Ruthenium(II)-Koordinationszentren<sup>[6]</sup>, Organosilicium<sup>[4]</sup> und  $\eta$ -Aren- $\eta$ -cyclopentadienyleisenzentren<sup>[4]</sup> enthalten, beschrieben, aber es scheinen keine Dendrimere mit Alkylübergangsmetallgruppen bekannt zu sein<sup>[1,7]</sup>. Dendrimere wurden bisher nach zwei Verfahren schrittweise aufgebaut: entweder nach der divergenten Methode<sup>[1]</sup> (Aufbau vom Zentrum nach außen) oder nach dem konvergenten Verfahren (Aufbau von außen zum Zentrum hin). Soll eine Synthese erfolgreich sein, müssen bei beiden Methoden alle Teilschritte mit hohen Ausbeuten durchführbar sein, und das ist bei vielen Organometallreaktionen nur schwer zu erreichen.

Wir berichten hier über einen neuen Syntheseweg, der die ersten mehrkernigen, dendritischen Organübergangsmetallkomplexe liefert. Diese Methode basiert auf zwei bekannten Reaktionen: Zum einen können die  $\text{SMe}_2$ -Liganden von  $[\text{Pt}_2\text{Me}_4(\mu\text{-SMe}_2)_2]$  **1** durch Diimine leicht und meist quantitativ unter Bildung von  $[\text{Pt}_2\text{Me}_4(\text{diimin})]$  ausgetauscht werden<sup>[8]</sup>. Zum anderen erfolgt die oxidative Addition von Benzylbromid und verwandten Molekülen an  $[\text{PtMe}_2(\text{diimin})]$  zu  $[\text{PtBrMe}_2(\text{benzyl})(\text{diimin})]$  quantitativ<sup>[9,10]</sup>. Besonders  $[\text{PtMe}_2(\text{bu}_2\text{bpy})]$  **2** ( $\text{bu}_2\text{bpy}$  = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin) ist in bezug auf oxidative Additionen sehr reaktiv, und die erhaltenen Produkte sind besser löslich als die, die aus  $[\text{PtMe}_2(\text{bpy})]$  ( $\text{bpy}$  = 2,2'-Bipyridin) gebildet werden<sup>[10]</sup>. Die oxidative Addition kann sowohl durch die Farbveränderung der Reaktionslösung von orangerot für Platin(II)-Komplexe wie **2** nach hellgelb für die Platin(IV)-Produkte verfolgt werden<sup>[11]</sup> als auch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch die Verkleinerung der  $^2J(\text{Pt},\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Methylplatingruppen von 84–86 Hz in **2** auf 69–70 Hz in den Platin(IV)-Produkten<sup>[8-10]</sup>.

Die Reaktionssequenz zum Organoplatin-Dendrimer ist in Schema 1 dargestellt (die schwarzen Kugeln entsprechen den *tert*-Butylgruppen). Die oxidative Addition der C-Br-Bindungen von 4,4'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin **3**<sup>[12]</sup> an die Platin(II)-Zentren von **2**<sup>[11]</sup> ergab den zweikernigen Platin(IV)-Komplex **4**, der als hellgelber Feststoff isoliert wurde. Der Komplex **4**, der zwei stabile Platin(IV)-Zentren und eine Diiminogruppe mit freien Koordinationsstellen enthält, wird selektiv durch eine oxidative *trans*-Addition gebildet<sup>[13]</sup>. Die anschließende Reaktion von **4** mit **1** fand unter Austausch von  $\text{PtMe}_2$  ( $\text{SMe}_2$ )<sub>2</sub> statt und lieferte den dreikernigen Komplex

**5**<sup>[13]</sup>. Dieser ist orangerot und enthält ein neues Platin(II)-Zentrum, das ähnlich reaktiv wie das in **2** ist. An dieser Stelle ist der erste Wachstumszyklus beendet, in dem die Zahl der Platinzentren zunächst verdoppelt und durch das Einführen eines Platin(II)-Zentrums (das für den nächsten Wachstumszyklus benötigt wird) um ein weiteres erhöht wird (in Schema 1 ist das neue, mit **3** eingeführte Diimin rot hervorgehoben, damit man es in den späteren Schritten leichter erkennt).

Im zweiten Wachstumszyklus wurde der dreikernige Komplex **5** im Molverhältnis von 2:1 mit **3** (im Schema blau) unter Verdopplung der Metallzentren zum hellgelben, sechskernigen Platin(IV)-Komplex **6** umgesetzt<sup>[14]</sup>, der abermals eine Diiminogruppe mit freien Koordinationsstellen aufweist. Die Reaktion von **6** mit **1** zu orangerotem, siebenkernigem **7** fügt wiederum ein neues Platin(II)-Zentrum hinzu<sup>[14]</sup>.

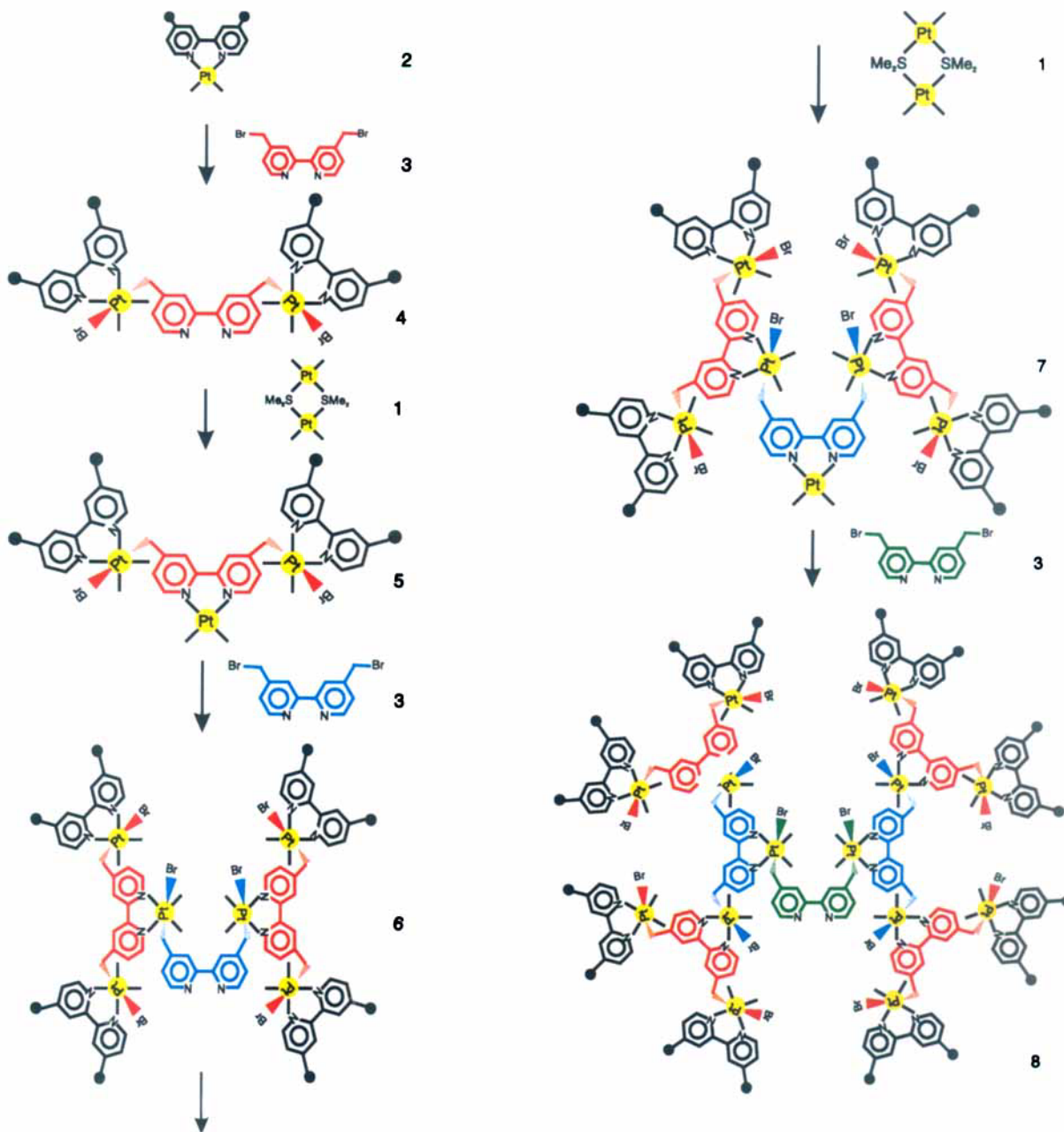
Im dritten Wachstumszyklus wurde **7** im Molverhältnis von 2:1 glatt mit **3** (im Schema grün hervorgehoben) zum hellgelben  $\text{Pt}_{14}$ -Cluster **8** umgesetzt<sup>[15]</sup>. Ist dieses Stadium erreicht, erfolgten die Reaktionen weniger glatt. So reagiert **8** mit **1** nicht mehr quantitativ, und die Folgereaktion des unreinen Produkts mit **2** führte nicht zum gewünschten  $\text{Pt}_{30}$ -Komplex. Diese Wachstumsbegrenzung kann auf sterische Hinderung zurückgeführt werden. Die in Schema 1 gezeigte Synthesemethode ist daher konvergent<sup>[2,3]</sup>, d. h. die Reaktionszentren werden mit jedem Wachstumszyklus stärker sterisch abgeschirmt, bis man eine Grenze erreicht, an der weitere Reaktionen unmöglich werden. In unserer Sequenz müssen die Reaktionspartner modifiziert werden, um ein Wachstum über das  $\text{Pt}_{14}$ -Dendrimer hinaus zu ermöglichen.

Ein unkontrolliertes Dendrimerwachstum wird bei der Reaktion von **1** mit **3** beobachtet. Im ersten Schritt werden die  $\text{SMe}_2$ -Liganden von **1** durch das Diimin substituiert, wobei das rote  $[\text{PtMe}_2(\text{3})]$  entsteht, das durch intermolekulare oxidative Addition der C-Br-Bindungen unlösliches, gelbes Polymer bildet.

Die neuen Dendrimere sind mit zahlreichen Methoden charakterisiert worden. Die Bildung und Reaktion der Platin(II)-Zentren kann UV/VIS-spektroskopisch durch die Zunahme bzw. Abnahme der Intensität der Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Bande [ $5d(\text{Pt}^{\text{II}})$  nach  $\pi^*(\text{Diimin})$ ] bei 430–470 nm (in Aceton) verfolgt werden. Besonders nützlich sind die analytischen und NMR-spektroskopischen Daten, wobei letztere mit zunehmender Molekülgröße immer komplexer werden. Bei den Komplexen **4** und **5** können die Signale einschließlich der  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten, noch vollständig zugeordnet werden; bei den Komplexen **6** und **7** können noch fast alle Protonenresonanzen zugeordnet werden, die Signalverbreiterung macht jedoch eine Bestimmung der  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen schwierig; bei **8** sind die Signale noch weiter verbreitert. Trotzdem bleibt eine Signalintegration nützlich, und die Interpretation der Spektren stimmt vollkommen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Die Zunahme des Molekulargewichts von **7** nach **8** kann durch Gelpermeationschromatographie (GPC) beobachtet werden. Das (scheinbare) durch GPC gegen Polystyrol-Standards ermittelte Molekulargewicht betrug 1700 für **7** und 2900 für **8**, wie es für eine Verdopplung des Molekulargewichts erwartet werden konnte<sup>[16]</sup>. Die Löslichkeit der Komplexe folgt der Reihe **8**  $\gg$  **7**, **6**  $\gg$  **5** und **4**  $\ll$  **1**; eine größere Löslich-

[\*] Prof. Dr. R. J. Puddephatt, S. Achar  
Department of Chemistry, The University of Western Ontario  
London, Ontario N6A 5B7 (Kanada)  
Telefax: Int. + 519/661-3022

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) und von 3M (Kanada) gefördert.



Schema 1.

keit wird bei Verbindungen mit dendritischen Strukturen nur nach dem zweiten Wachstumszyklus erwartet<sup>[1-7]</sup>.

Mit der hier beschriebenen Methode konnten die ersten Alkylübergangsmetall-Dendrimere bis zum Pt<sub>14</sub>-Dendrimer synthetisiert werden. Dieses Verfahren sollte modifizierbar sein, so daß kontrolliert höherkernigere Dendrimere herstellbar sind. Die Strukturen der neuen Verbindungen haben nicht nur einen bemerkenswerten ästhetischen Reiz, sondern eröffnen auch eine neue Dimension im Bereich der potentiell nützlichen Dendrimere<sup>[1-7]</sup>.

Eingegangen am 8. November 1993 [Z 6485]

- [1] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175.  
 [2] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *4*, 8405–8413.  
 [3] T. M. Miller, E. W. Knock, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143–3148.  
 [4] A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. de Wide, R. A. C. Bran-

- der, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 466–468; F. Mouline, B. Gloaguen, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 458.  
 [5] H.-B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576.  
 [6] S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493–1495; G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925.  
 [7] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 246–248.  
 [8] J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1983**, *2*, 1643.  
 [9] S. Achar, J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1992**, *11*, 2325.  
 [10] K.-T. Aye, A. J. Canty, M. Crespo, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, A. A. Watson, *Organometallics* **1989**, *8*, 1518.  
 [11] a) V. F. Sutcliffe, G. B. Young, *Polyhedron* **1984**, *3*, 87; b) N. Chaudhury, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 105.  
 [12] S. Gould, G. F. Strouse, T. J. Meyer, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2942–2949.  
 [13] Komplex 4: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (s, 36H, *t*Bu), 1.48 (s, 12H, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, Pt-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 4H, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 98 Hz, Pt-CH<sub>2</sub>), 6.45 (dd, 2H, <sup>2</sup>J(H-5,H-6) = 5 Hz, H-5, H-5' des Diimins der ersten Generation), 6.64

- (s, 2H, H-3, H-3' des Diimins der ersten Generation), 7.28 (dd, 4H,  $^2J(\text{H-5}, \text{H-6}) = 6 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H-5}, \text{H-3}) = 1.5 \text{ Hz}$ , H-5, H-5' von  $\text{bu}_2\text{bpy}$ ), 7.63 (s, 4H, H-3, H-3' von  $\text{bu}_2\text{bpy}$ ), 7.76 (d, 2H,  $^2J(\text{H-6}, \text{H-5}) = 5 \text{ Hz}$ , H-6, H-6' des Diimins der ersten Generation), 8.48 (d, 4H,  $^2J(\text{H-6}, \text{H-5}) = 6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{Pt}, \text{H}) = 18 \text{ Hz}$ , H-6, H-6' von  $\text{bu}_2\text{bpy}$ ); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1329 (10) [ $M^+$ ], 1269 (100) [ $M^+ - \text{Br}$ ], 1154 (50) [ $M^+ - (2\text{Br} + \text{Me})$ ]. Komplex 5:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.77$  (s, 6H,  $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 86 \text{ Hz}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 1.36 (s, 36H,  $t\text{Bu}$ ), 1.50 (s, 12H,  $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 69 \text{ Hz}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 2.80 (s, 4H,  $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 100 \text{ Hz}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_2$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ .
- [14] Komplex 6:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2\text{--}1.37$  (72H,  $t\text{Bu}$ ), 1.12, 1.4–1.6 (36H,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 2.1–3.0 (12H,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_2$ ), 8.40, 8.68 (d, jeweils 4H, H-6, H-6' von  $\text{bu}_2\text{bpy}$ ), 8.05 (s, 8H, H-3, H-3' von  $\text{bu}_2\text{bpy}$ ), 7.28, 7.58 (d, jeweils 4H, H-5, H-5' von  $\text{bu}_2\text{bpy}$ ), 5.71 (d, 4H, H-5, H-5' des Diimins der ersten Generation), 6.83 (s, 4H, H-3, H-3' des Diimins der ersten Generation), 8.11 (d, 4H, H-6, H-6' des Diimins der ersten Generation), 6.65 (d, 2H, H-6, H-6' des Diimins der zweiten Generation), 6.48 (s, 2H, H-3, H-3' des Diimins der zweiten Generation). Signale von H-5 und H-5' des Diimins der zweiten Generation sind überlagert. Komplex 7:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 0.65$  (s,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 1.1–1.7 (108H,  $t\text{Bu}$  und  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 2.5–3.4 (12H,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_2$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ .
- [15] Komplex 8:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0\text{--}1.8$  (228H, 144H in  $t\text{Bu}$  und 84H in  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 2.5–3.1 (28H,  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-CH}_2$ ), 6.0–8.8 (m, 90H, aromatische CH). Zu beachten ist die Abwesenheit einer  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Resonanz, die im Falle einer nur teilweise erfolgten oxidativen Addition zu beobachten wäre, und die Abwesenheit einer Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Bande im UV/VIS-Spektrum, die vorliegen würde, falls einige  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Zentren nicht reagiert hätten.
- [16] Die GPC-Analyse wurde in THF unter Verwendung von Polystyren-Standards durchgeführt. Da die verwendeten Standards linear und organisch sind, während 7 und 8 sphärisch und schwermetallhaltig sind, kann nicht erwartet werden, daß die absoluten Molekulargewichte korrekt sind. Trotzdem konnte die Nützlichkeit der GPC-Analyse zur Charakterisierung von Organometall-Dendrimern gezeigt werden.
- [17] Anmerkung der Redaktion: Über Organoruthenium-Dendrimere mit Ru-C-Bindungen berichteten kürzlich Y.-H. Liao und J. R. Moss (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1774). Bei diesem Dendrimer sind die Organorutheniumeinheiten jedoch ausschließlich funktionelle Gruppen an der Dendrimeroberfläche.

**$[\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15-}$ :  
über einen hochsymmetrischen Riesencluster  
mit ungewöhnlichem Hohlraum und die  
Möglichkeit der Positionierung von  
paramagnetischen Zentren auf  
extrem großen Clusteroberflächen\*\***

Achim Müller\*, Winfried Plass, Erich Krickemeyer,  
Stephan Dillinger, Hartmut Bögge, Anja Armatage,  
Anna Proust, Christian Beugholt und Ulf Bergmann

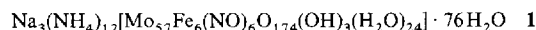
Professor Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie gelingt es, immer noch größere molekulare Gebilde wie Cluster in einem Bereich, den wir hier als mesoskopisch bezeichnen wollen, zu synthetisieren? Sicherlich wäre es von erheblicher Bedeutung, wenn man durch eine Art konservativen Selbstorganisationsprozeß<sup>[1]</sup> relativ große Intermediate erhalten könnte, die sich dann als quasi präorganisierte Bausteine weiter zu Riesenmolekülen verknüpfen lassen würden, was natürlich

eine extreme Detailkenntnis des Systems voraussetzt. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß außergewöhnliche und neuartige Eigenschaften – z.B. magnetische oder elektronische – bei mesoskopischen Verbindungen zu erwarten sind, und dies in besonderem Maße, wenn die relevanten Verbindungen keinen Ausschnitt aus einer Festkörperstruktur darstellen.

Folgender neuer Weg kann hierzu beschritten werden: Werden höher positive durch weniger positive Metallzentren  $M'$  ersetzt – z.B. Molybdän(vi)- durch Vanadium(iv)-Zentren in Oxometallaten vom Typ des  $\alpha$ -Keggin-Anions  $[\text{Mo}_{12}\text{XO}_{40}]^{3-}$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) –, erhält man hoch negativ geladene (d.h. nucleophile) Intermediate. Diese lassen sich durch kationische Spezies entweder stabilisieren oder (wie hier) zu größeren Einheiten verknüpfen. Im speziellen Fall von  $[\text{Mo}_{12}\text{AsO}_{40}]^{3-}$  läßt sich das entsprechend dem obigen Formalismus entstehende intermediäre  $[\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{As}^{\text{VO}}_{40}]^{11-}$  in wäßriger Lösung z.B. durch  $\text{As}^{3+}$  unter Bildung des  $[\text{As}_2^{\text{III}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{As}^{\text{VO}}_{40}]^{5-}$ -Clusters stabilisieren, wobei eine weitere Kondensation in Abwesenheit von Arsen, das also das  $\alpha$ -Keggin-Ion stabilisiert, erfolgt<sup>[2]</sup>. Es bildet sich intermediär – wie beabsichtigt – ein großes Polymolybdat als Zwischenprodukt, das sich quasi als reaktiver, hochnegativ geladener Ligand über Metallkationen  $M'$  oder kationischen Gruppen (z.B.  $\text{VO}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{MoO}_2^{2+}$ ) zu sehr großen molekularen Gebilden verschiedenartig verknüpfen läßt. Man kommt auf diese Weise zu Riesen(metall)clustern mit zum Teil offenen d-Schalen oder neuartigen Bandstrukturen und wahrscheinlich auch zu Verbindungen mit ungewöhnlichen Materialeigenschaften.

Erhitzt man eine wäßrige, salzsaure Lösung von Natriummolybdat-Dihydrat und Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat zusammen mit Hydroxylammoniumchlorid unter Rückfluß, so bildet sich die Verbindung 1 mit einem hochsymmetrischen ( $\bar{6}m2$ ;  $D_{3h}$ ) etwa nanometergroßen torusartigen Riesencluster-Anion aus



276 Atomen (ohne H-Atome) und einer Molmasse von 9250.9 Da (Abb. 1). Sechs  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren und drei (formal) kationische  $[\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}]^{9+}$ -Einheiten verknüpfen hierbei drei  $\text{Mo}_{17}$ -Liganden  $[\text{Mo}_3^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2^3 + \text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2]^{20-}$ . Hierdurch wird es nunmehr möglich, kationische Zentren  $M'$  mit offenen d-Schalen gegeneinander auszutauschen und unter Beibehaltung der  $\text{Mo}_{17}$ -Einheiten als Spacer zu positionieren.

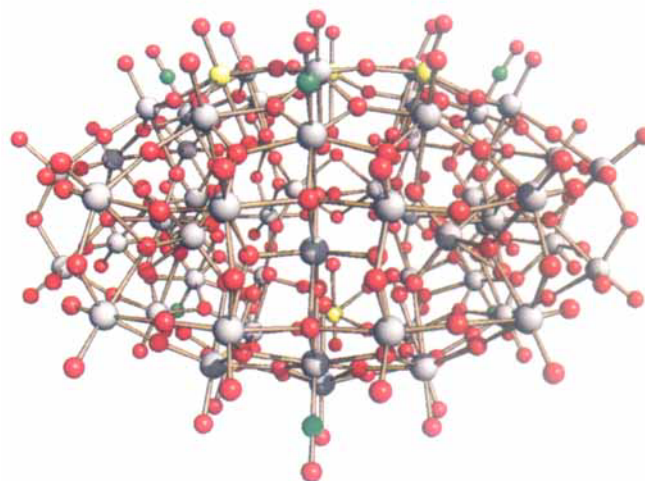


Abb. 1. Kugelstabsmodell des Clusteranions von 1 (ungefähr) entlang einer der  $2(C_2)$ -Achsen (äußerer Durchmesser: ca. 2.5 nm; Farbcode: Mo hellgrau, Fe gelb, O rot und N grün).

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. W. Plass, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. S. Dillinger, Dr. H. Bögge, A. Armatage, Dr. A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann  
Fakultät für Chemie der Universität  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Telefax: Int. + 521/106-6003

[\*\*] Herrn Prof. Dr. A. X. Trautwein und Herrn Dr. M. Lengen, Lübeck, danken wir für die Aufnahme von Mößbauer-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. K. Wiegardt und Herrn H. Espey, Bochum, für die Durchführung der magnetischen Messungen.