

Synthese B: Analog Synthese A, jedoch unter Verwendung von 1.00 g (1.29 mmol) **11** und 0.30 g (1.29 mmol) **10**. Der Rückstand wurde an Kieselgel (40–60 µm) chromatographiert (Dichlormethan:Essigester 7:1), wobei vier Fraktionen isoliert werden konnten.

Erste Fraktion (Catenan-Isomer **3**): Ausbeute 35 mg (2.7%).

Zweite Fraktion (Catenan-Isomer **5**): Ausbeute 18 mg (1.4%); DC (SiO₂): R_f = 0.22 (Dichlormethan:Essigester 50:1); Schmp. > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CD₃OD 95/5): δ = 0.35, 0.77 (s, 12H; Ar-CH₃), 1.00–2.50 (Signalgruppe, 76H; Ar-CH₃ und aliphatische CH₂), 3.63 (s, 6H; OCH₃), 6.06, 6.09 (breit, 4H; arom. H), 6.45–6.55 (breit, 4H; arom. H), 6.65 (breit, 2H; arom. H), 6.8 (breit, 2H; arom. H), 6.86 (breit, 2H; arom. H) 6.95–7.15 (breit, 4H; arom. H), 7.36 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; arom. H), 7.40, 7.45 (breit, 4H; arom. H), 7.8 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; arom. H), 8.10 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; arom. H), 8.65 (breit, 2H; arom. H); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃/CD₃OD 95/5): δ = 16.39, 17.84, 18.07, 18.13, 18.06 (Ar-CH₃), 22.66, 26.05, 34.20, 34.50, 35.99, 36.21 (CH₂), 44.49, 44.96 (C_q), 55.55 (OCH₃), 111.26, 117.38, 122.75, 123.22, 124.70, 124.92, 127.30, 128.28, 129.13, 131.67, 131.84 (CH), 130.26, 130.67, 130.74, 130.80, 130.96, 132.47, 133.18, 133.80, 134.04, 134.43, 134.66, 135.82, 135.57, 136.86, 146.21, 145.97, 148.32, 149.33, 160.07, 163.11, 164.01, 167.07, 168.62 (C_q); FAB-MS: m/z : 1869.9 [(M + H)⁺].

Dritte Fraktion (Dimer **12**): Ausbeute 310 mg (23%).

Vierte Fraktion (Tetramer **13**): Ausbeute 120 mg (9.2%).

Synthese C: 200 mg **12** (0.21 mmol) wurden in 1 L wasserfreiem Chloroform gelöst. Dazu tropften wir unter Argon synchron 24 h lang 1.00 g (1.29 mmol) **11** unter Zusatz von 0.4 mL Triethylamin und 0.26 g (1.29 mmol) **11**, gelöst in je 250 mL wasserfreiem Chloroform. Anschließend wurde zur Trockene eingengt, mit 300 mL Chloroform aufgenommen, mit 50 mL Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (40–60 µm) chromatographiert (Dichlormethan:Essigester 7:1). Wir isolierten eine Fraktion (Catenan-Isomer **6**): Ausbeute 40 mg (3%); DC (SiO₂): R_f = 0.73 (Dichlormethan:Aceton 10:1); Schmp. > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/CD₃OD 95/5): δ = 0.28, 0.61 (s, 12H, Ar-CH₃), 0.70–2.25 (Signalgruppe, 76H, Ar-CH₃ und aliphatische CH₂), 3.52 (s, 3H; OCH₃), 5.91, 5.96 (breit, 4H; arom. H), 6.40–6.50 (breit, 4H; arom. H), 6.69, 6.73 (breit, 4H; arom. H), 6.90–6.99 (breit, 4H; arom. H), 6.99–7.02 (Signalgruppe, 2H; arom. H) 7.08 (t, ³J = 3 Hz, 2H; arom. H), 7.20 (breit, 1H; arom. H), 7.28 (t, ³J = 8 Hz, 1H; arom. H), 7.50 (breit, 1H; arom. H), 7.68 (d, ³J = 7 Hz, 2H; arom. H), 7.70 (d, ³J = 7 Hz, 1H; arom. H), 7.78 (breit, 2H; arom. H), 7.97 (d, ³J = 8 Hz, 1H; arom. H) 8.14 (s, 1H; arom. H), 8.53 (s, 1H; arom. H); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃/CD₃OD 95/5): δ = 17.18, 17.89, 18.39, 18.59, 18.73, 19.10 (Ar-CH₃), 23.41, 26.74, 34.74, 35.05, 36.46, 36.78 (CH₂), 45.23, 45.68 (C_q), 56.03 (OCH₃), 117.63, 123.48, 125.04, 125.71, 126.98, 127.98, 128.26, 128.73, 128.88, 130.23, 131.31, 132.28 (CH), 129.82, 131.10, 131.44, 131.63, 131.75, 132.56, 133.24, 134.39, 134.85, 135.22, 135.45, 136.36, 136.57, 146.64, 147.00, 149.17, 150.10, 161.04, 163.84, 164.40, 164.50, 164.90, 169.40 (C_q); FAB-MS: m/z : 1840.41 [(M + H)⁺] (C₁₂₁H₁₃₀N₈O₉: 1840.41); ber.: N 6.09, gef.: N 6.14%.

Eingegangen am 30. März 1994 [Z 6814]

- [1] Übersichten: G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971; D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* 1991, 445–458; G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* 1983, 95, 909–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 889; *Chem. Ber.* 1988, 121, 961; D. M. Walba, R. M. Richards, M. Hermsmeier, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7081–7087, zit. Lit.; vgl. auch G.-J. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. K. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12179–12180; M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* 1994, 367, 723.
- [2] Siehe beispielsweise C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Front.* 1991, 2, 195–248; C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Lier, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1434, zit. Lit.
- [3] D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1993, 105, 944–948; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 854; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1993, 105, 1358–1362 bzw. 1993, 32, 1297, zit. Lit.; vgl. auch F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *ibid.* 1993, 105, 1356–1358 bzw. 1993, 32, 1295.
- [4] F. Vögtle, R. Hoss, *Angew. Chem.* 1994, 106, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 375–384; S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *ibid.* 1992, 104, 921–924 bzw. 1992, 31, 907; *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 469–475.
- [5] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1619–1622.
- [6] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5303–5311.
- [7] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1584; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534.
- [8] Auszugsweise vorgetragen bei GDCh-Vorträgen in Konstanz (8. Dezember 1993), Köln, Münster, Tübingen und Krefeld sowie in Stockholm und Ravello.

- [9] Der verbleibende Teil des primären Produktgemischs der Synthesen A–C setzt sich aus höheren offenkettigen und monocyclischen, chromatographisch schwer trennbaren Oligomeren zusammen, die von uns nicht isoliert wurden.
- [10] Der Beweis für die Struktur der einzelnen Isomere wurde durch ¹H-, ¹³C-NMR- (siehe experimenteller Teil) und insbesondere NOESY-Spektren erbracht. Eine Unterscheidung der Catenan-Isomere 3–5 mit Hilfe der Elektrospray-Massenspektrometrie wird derzeit von Prof. Dr. M. Przybylski an der Universität Konstanz versucht.
- [11] Auch bei höherer Temperatur (300 °C) ließen sich die isomeren Catenane nicht ineinander überführen oder äquilibrieren. Wie schon früher [6, 7] geschlossen, scheint eine Translation der Ringe wegen der Cyclohexylidengruppen nicht möglich.
- [12] Wir schließen nicht aus, daß das jeweilige Isophthalsäuredichlorid (**8** bzw. **10**) vor dem „Einnisten“ bereits eine Amidbindung zum entsprechenden Diamin (**9** bzw. **11**) knüpft.

Dendritische Porphyrine: Modulation des Redoxpotentials elektroaktiver Chromophore durch periphere Multifunktionalität**

Peter J. Dandliker, François Diederich*, Maurice Gross*, Carolyn B. Knobler, Alain Louati und Elizabeth M. Sanford

Professor Helmut Ringsdorf zum 65. Geburtstag gewidmet

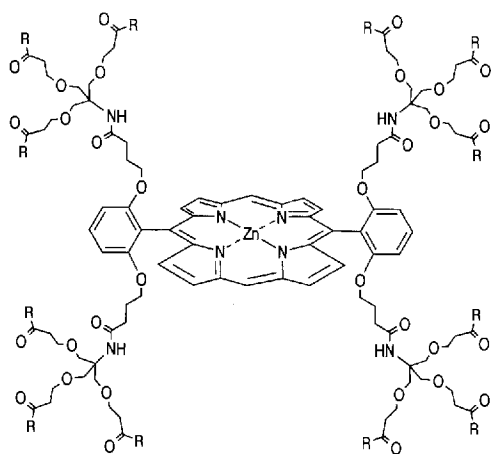
Die Synthese^[1] von Kaskadenpolymeren ist auf reges Interesse gestoßen^[2]. Effiziente nicht-lineare Aufbauprozesse führen sehr schnell zu hochmolekularen, monodispersen globulären Strukturen mit faszinierenden Eigenschaften. Eine beträchtliche Zahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit der Veränderung funktioneller Gruppen auf der äußeren Oberfläche des Dendrimers^[3], dagegen fand die Idee, Moleküle mit wohl definierten funktionellen Gruppen als Initiatorkerne zu verwenden, weniger Beachtung^[4]. Kürzlich wurde gezeigt^[4b], daß sich die Polarität im Inneren eines Dendrimers mit zunehmender Kaskadengeneration drastisch verändert. Durch den Aufbau eines Dendrimers um eine Porphyrineinheit kann die Polarität der Umgebung dieses Elektrophors beeinflusst werden, was sich in dessen verändertem elektrochemischem Verhalten niederschlagen sollte. Dendritische Porphyrine könnten somit als Modellverbindungen für Elektronentransferproteine wie Cytochrom c betrachtet werden. Dessen Oxidationspotential in wäßriger Lösung ist um 300–400 mV positiver als die Oxidationspotentiale ähnlicher Häm-Modelle, denen die hydrophobe Peptidhülle fehlt^[5, 6]. Wir berichten hier über die Kaskaden-artige Synthese der Porphyrinverbindungen 1–3. Erste elektrochemische Untersuchungen an 1–3 deuten darauf hin, daß die Umgebung redoxaktiver Chromophore durch den Einfluß in Dendrimere

[*] Prof. Dr. F. Diederich, P. J. Dandliker
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

Prof. Dr. M. Gross, Dr. A. Louati
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Université de Strasbourg
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

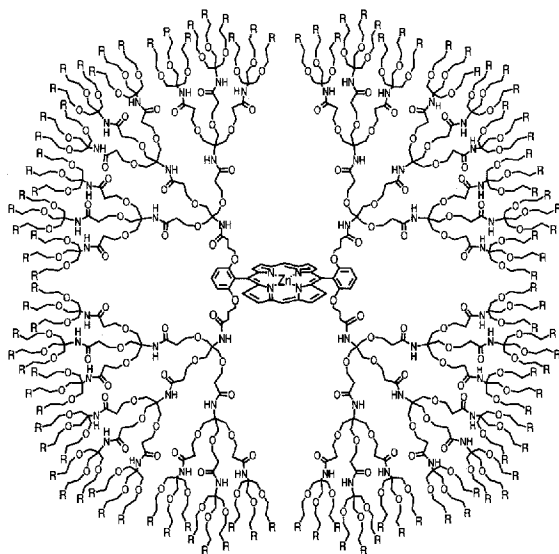
Dr. C. B. Knobler, Dr. E. M. Sanford
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
Los Angeles

[**] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH Zürich und vom Office of Naval Research gefördert. Prof. U. Suter und Dr. M. Colussi danken wir für die Bestimmung der GPC-Daten, Dr. W. Amrein, Dr. M. M. Ross und Herrn L. Isaacs für die Aufnahme der Massenspektren und Dr. D. Philp für das Computer-Modelling von 3.



1a, R = OCH₃
1b, R = OH

2a, R = NHC(CH₂OCH₂CH₂CO₂CH₃)₃
2b, R = NHC(CH₂OCH₂CH₂COOH)₃



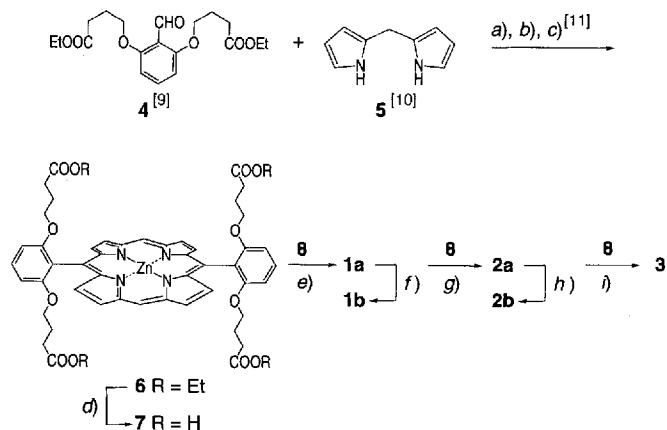
3 R = COOCH₃

kontrolliert werden kann, was den Weg zum gezielten Aufbau von Redoxkatalysatoren eröffnet.

Ausgangspunkt der Synthese von **1a–3**, Kaskadenmolekülen der dritten Generation, war die Tetracarbonsäure **7**, die aus dem Ester **6** dargestellt wurde (Schema 1). Dessen Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die vier für die Verknüpfung zum Dendrimer vorgesehenen Estergruppen sich wie gewünscht unter- und oberhalb der Zinkporphyrin-Ebene befinden^[7].

Die von Newkome et al. beschriebene^[8] Polyether-Amid-Kaskade wurde zum Aufbau der Polymere **1a/b**, **2a/b** und **3** verwendet (Schema 1). Das dendritische Zinkporphyrin **1a** wurde in 75% Ausbeute aus **7** und **8** durch Peptidkupplung mit anschließender Reinigung durch präparative Gelpermeationschromatographie (GPC, Biorad Biobeads, SX-3, Toluol) erhalten. Die Hydrolyse von **1a** mit LiOH in MeOH/H₂O verlief glatt zur Dodecarbonsäure **1b** der ersten Generation.

Die erneute Anwendung dieser Reaktionssequenz ergab die Verbindungen der zweiten Generation **2a** und **2b**, jeweils mit 36 Methylester- bzw. Carbonsäuregruppen. Die Strukturen von **2a** und **2b** werden belegt durch deren ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie durch massenspektrometrische Analyse: Das Fast-Atom-



Schema 1. Synthese der Kaskadenpolymere **1a–3**. a) CH₃COOH, CH₂Cl₂, 20 °C, 18 h. b) Chloranil, CH₂Cl₂, Rückfluß, 1 h. c) Zn(OAc)₂, CHCl₃/CH₃OH 1:1, Rückfluß, 18% (Stufen a–c). d) Na₂CO₃, EtOH/H₂O 1:1, Rückfluß, 2 d, 93%. e) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT), THF, 20 °C, 43 h, 75%. f) LiOH, CH₃OH/H₂O 1:1, 20 °C, 48 h, 81%. g) DCC, HOBT, THF, 20 °C, 18 h, 83%. h) LiOH, CH₃OH/H₂O 1:1, 20 °C, 48 h, 96%. i) DCC, HOBT, THF, 20 °C, 48 h, 51%.

Bombardment(FAB)-Massenspektrum von **2a** zeigt das protonierte Molekülion als Basissignal bei *m/z* 6547 (berechnet 6547) zusammen mit einem Peak bei *m/z* 6167; dieser Peak gehört zu einem Molekülion, das durch Abspaltung eines einzelnen Bausteins NHC(CH₂OCH₂CH₂CO₂CH₃)₃ entstanden ist. Im Matrix-unterstützten Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrum (MALDI-TOF-MS) von **2b** erscheint das Molekülion als Basissignal bei *m/z* 6043 (berechnet 6041) in Gegenwart von Fragment-Ionen, die aus der sukzessiven Abspaltung von NHC(CH₂OCH₂CH₂CO₂CH₃)₃-Einheiten stammen.

Die abschließende Kupplung von **2b** mit **8** ergab in 51% Ausbeute **3**, das Dendrimer der dritten Generation mit 108 Methylestergruppen. Die Unversehrtheit des Zinkporphyrin-Kerns von **3** wurde durch ¹H-NMR- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen bestätigt (Tabelle 1), und das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt nur einen Satz der erwarteten Signale für die äußere Schicht des Kaskadenmoleküls. Im MALDI-TOF-MS erscheint der dem Molekülion entsprechende Basispeak bei *m/z* 18900 (berechnet 19044) zusammen mit schwächeren Signalen bei ca. *m/z* 37000 und *m/z* 54000, die von ionischen Gasphasenkomplexen von zwei bzw. drei Molekülen **3** herrühren. Die dendritischen Zinkporphyrine **1a**, **2a** und **3** sind rote, viskose Öle, die Polycarbonsäuren **1b** und **2b** dagegen rote, bei niedrigen Temperaturen schmelzende Feststoffe (Tabelle 1).

Die GP-Chromatogramme der Ester **1a**, **2a** und **3** zeigen einen einzigen, scharfen Peak für jede Verbindung, was die Monodispersität dieser Kaskadenmoleküle erneut bestätigt. Die Ergebnisse detaillierter GPC- und Lichtstreuungsstudien werden in Kürze mitgeteilt werden.

Computer-erzeugte Modelle von **3**^[12] sagen ein globuläres Molekül mit einem Durchmesser von ungefähr 4 nm voraus (Abb. 1). Die dicht gepackte Struktur von **3** erinnert in Größe und Form an das Elektronentransferprotein Cytochrom *c*, das auch einen eingeschlossenen Porphyrinkern aufweist (Abb. 1)^[13, 14].

Der Einfluß der dichtgepackten dendritischen Äste auf die Redoxeigenschaften der zentralen Zinkporphyrineinheit wurde cyclovoltammetrisch in THF und CH₂Cl₂ mit Bu₄N⁺PF₆⁻ (0.1 M) als Hilfselektrolyt untersucht (Tabelle 2).

Die Ester **1a** und **2a** weisen zwei reversible Einelektronen-Reduktionsprozesse im untersuchten Potentialbereich (von –1 bis –2.5 V, vs. SCE) an der Hg-Elektrode auf (Abb. 2 oben). Die ab-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen 1–3 [a].

1a: Viskoses rotes Öl. FT-IR (CHCl₃): 1743, 1672 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04–1.19 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.21–1.30 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 2.17 (t, J = 6.2 Hz, 24 H, OCH₂CH₂), 3.15–3.40 (m, 84 H, OCH₃, CH₂O, OCH₂CH₂), 3.89 (t, J = 5.4 Hz, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 4.87 (s, 4 H, NH), 7.04 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, *m*-Aryl H), 7.70 (t, J = 8.3 Hz, 2 H, *p*-Aryl H), 9.00 (d, J = 4.3 Hz, 4 H, β_1 H), 9.31 (d, J = 4.5 Hz, 4 H, β_1 H), 10.13 (s, 2 H, *meso*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 172.5, 171.9, 159.8, 150.4, 148.9, 131.6, 131.2, 129.9, 121.1, 111.8, 105.4, 104.9, 68.9, 67.6, 66.7, 59.5, 51.4, 34.4, 32.4, 24.6; UV/VIS (CDCl₃): λ_{max} (ϵ) = 415 (448 000), 545 (42 000); FAB-MS: m/z 2379 (100%, $M^+ + \text{H}$, C₁₁₂H₁₅₃N₈O₄₄Zn), berechnet 2379.

1b: Roter Feststoff, Schmp. 94–95 °C. FT-IR (KBr): 1717, 1639 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$) cm⁻¹; ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]THF): δ = 173.0, 172.6, 161.1, 151.3, 149.9, 132.2, 132.1, 131.7, 122.2, 112.2, 105.9, 105.5, 69.9, 68.4, 67.8, 60.7, 35.1, 32.6, 25.6; UV/VIS (THF): λ_{max} (ϵ) = 415 (370 000), 545 (13 000); FAB-MS: m/z 2211 (100%, $M^+ + \text{H}$, C₁₀₀H₁₂₉N₈O₄₄Zn), berechnet 2211.

2a: Viskoses rotes Öl. FT-IR (CHCl₃): 1733, 1667 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$) cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.1–1.3 (br.s, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.4–1.6 (br.s, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.9–2.2 (br.s, 24 H, OCH₂CH₂, erste Generation), 2.25–2.50 (br.s, 72 H, OCH₂CH₂, zweite Generation), 3.1–3.6 (br.m, 300 H, OCH₂CH₂, CCH₂O, OCH₃), 3.65–3.85 (br.s, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 5.8–6.1 (br.s, 16 H, NH), 6.97 (d, J = 7.9 Hz, 4 H, *m*-Aryl H), 7.61 (t, J = 7.9 Hz, 2 H, *p*-Aryl H), 8.85 (d, J = 4.1 Hz, 4 H, β_1 H), 9.18 (d, J = 4.1 Hz, 4 H, β_1 H), 9.98 (s, 2 H, *meso*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.3, 172.0, 170.7, 159.6, 150.2, 148.8, 131.4, 131.0, 129.7, 121.2, 111.4, 105.3, 104.6, 68.9 (2 ×), 67.5, 66.6 (2 ×), 59.6 (2 ×), 51.4, 36.8, 34.5, 32.2, 24.5; UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 415 (346 000), 545 (30 000); FAB-MS: m/z 6547 (100%, $M^+ + \text{H}$, C₂₉₂H₄₅₃N₂₀O₁₄₀Zn), berechnet: 6547; 6167 ($M^+ - \text{NHC}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$).

2b: Roter Feststoff, Schmp. 64–65 °C. FT-IR (KBr): 1722, 1644 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$) cm⁻¹; ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]THF): δ = 173.9, 173.3, 172.4, 160.9, 151.2, 149.8, 132.0, 131.8, 130.7, 122.2, 112.3, 106.1, 105.4, 69.8, 69.6, 68.4, 67.8 (2 ×), 60.9 (2 ×), 37.6, 35.2, 32.8, 25.7; UV/VIS (THF): λ_{max} (ϵ) = 415 (333 000), 545 (11 000); MALDI-TOF-MS (linear mode): m/z (%) = 6043 (M^+ , C₂₅₆H₃₈₀N₂₀O₁₄₀Zn), und Fragmente, die der Abspaltung von NHC(CH₂OCH₂CH₂COOH)₃ Einheiten entsprechen. Korrekte C,H,N-Analyse.

3: Viskoses rotes Öl. FT-IR (CHCl₃): 1733, 1667 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$) cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.30–1.40 (br.s, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.55–1.65 (br.s, 8 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.70–2.00 (br.s, 96 H, OCH₂CH₂, erste und zweite Generation), 2.15–2.65 (br.m, 216 H, OCH₂CH₂, dritte Generation), 3.35–3.85 (br.m, 956 H, OCH₂CH₂CH₂, OCH₂CH₂, CCH₂O, OCH₃), 6.05–6.35 (br.m, 52 H, NH), 7.07 (s, 4 H, *m*-Aryl H), 7.68 (br.s, 2 H, *p*-Aryl H), 8.91 (br.s, 4 H, β_1 H), 9.20 (br.s, 4 H, β_1 H), 10.00 (s, 2 H, *meso*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.0, 170.9, 69.0, 67.5, 66.7, 59.8, 51.6, 37.0, 34.7; UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 415 (346 000), 545 (30 000); MALDI-TOF-MS (linear mode): m/z (%) = 18 900 (breit, 100%, M^+ , C₈₃₂H₁₃₅₂N₅₆O₄₂₈Zn), berechnet 19 044; 37 000 (breit); 54 000 (breit).

[a] Als Matrices für FAB- und MALDI-TOF-MS-Bestimmungen wurden 3-Nitrobenzylalkohol bzw. 2,4,6-Trihydroxyacetophenon verwendet.

Tabelle 2. Redoxpotentiale von Zinkporphyrinen [a].

Porphyrin	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (I) [b]	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (II) [b]	$E_{\text{ox}}^{1/2}$ (I) [b]	$E_{\text{ox}}^{1/2}$ (I) [c]	$E_{\text{ox}}^{1/2}$ (II) [c]
ZnTPP [d]	−1.50	−1.94	+1.08		
6	−1.60	−2.01	+0.85	+0.63	+1.04
1a	−1.69	−2.18	+0.87	+0.71	+1.09
2a	−1.72	−2.18	+0.65	+0.63	+1.07
3	−1.90 [e, g]		+0.55 [f, g]	+0.54 [g]	+1.00 [g]

[a] Redoxpotentiale wurden durch Cyclovoltammetrie bestimmt: $E^{1/2}$ (angenähert durch $(E_p^+ + E_p^-)/2$) in V vs. SCE; Hilfsselektrolyt Bu₄NPF₆ (0.1 M); Reduktionen wurden an einer Quecksilbertropfenelektrode durchgeführt, Vorschubgeschwindigkeit 5 Vs⁻¹; Oxidationen wurden an einer Platinelektrode durchgeführt, Vorschubgeschwindigkeit 50 mVs⁻¹; T = 298 K. [b] Lösungsmittel THF. [c] Lösungsmittel CH₂Cl₂, Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs⁻¹. [d] Zink-*meso*-tetraphenylporphyrin (ZnTPP). [e] Schlecht aufgelöstes Signal. [f] Breites Signal. [g] Irreversibler Transfer, Peakpotential aus cyclovoltammetrischen Messungen.

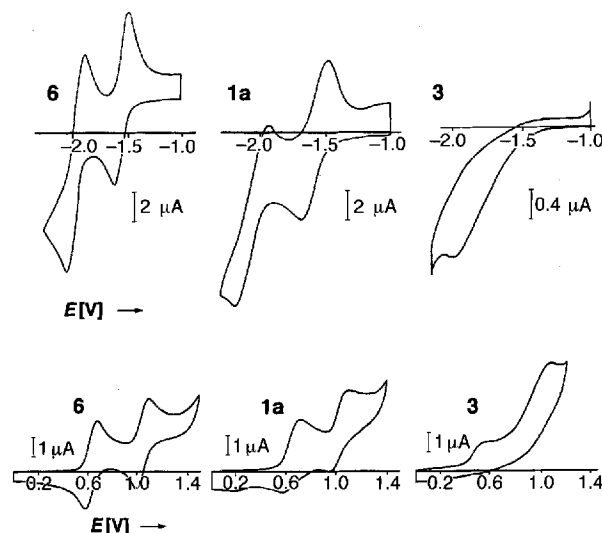


Abb. 2. Oben: Reduktions-Cyclovoltammogramme in THF (0.1 M Bu₄N⁺PF₆⁻). Arbeitselektrode: Hg-Tropfenelektrode. Vorschubgeschwindigkeit: 5 Vs⁻¹, T = 298 K. Unten: Oxidations-Cyclovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄N⁺PF₆⁻). Arbeitselektrode: Pt. Vorschubgeschwindigkeit = 0.10 Vs⁻¹, T = 298 K.

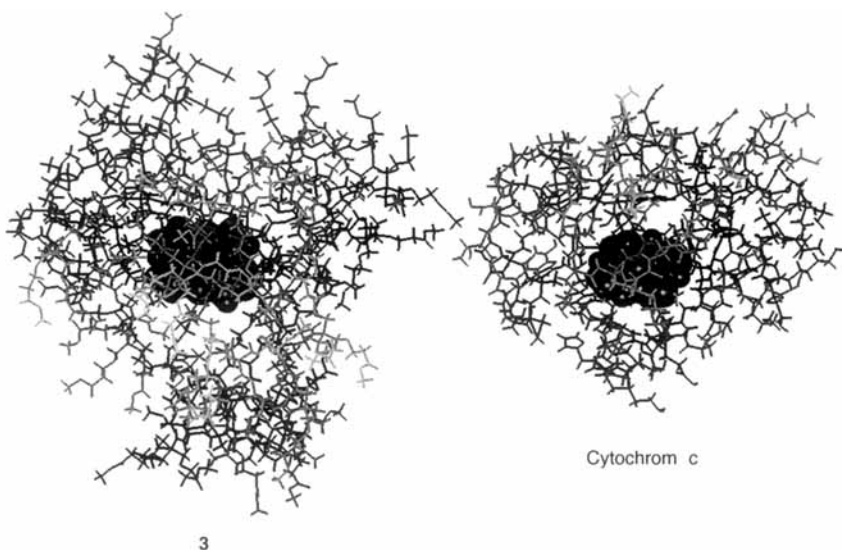
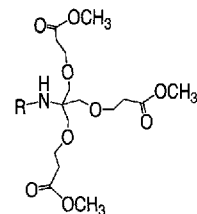


Abb. 1. Computer-simuliertes Modell des dendritischen Zinkporphyrins 3 [12]. Zum Vergleich die Struktur von Cytochrom c (bonita) im Kristall (bonita = Thunfisch) bei einer Auflösung von 2.3 Å [14].

solute Potentialdifferenz zwischen dem ersten und dem zweiten Reduktionspotential beträgt 0.49 bzw. 0.46 V. Diese Werte stimmen gut überein mit den bei ringzentrierten Reduktionen von Metalloporphyrinen beobachteten von 0.35 bis 0.40 V^[15]. Die Verbindung 3 der dritten Dendrimergeneration zeigt eine weniger gut definierte Kurve für einen irreversiblen Reduktionsprozess, der in verdünnten Lösungen im Bereich um ca. −1.9 V auftritt (Abb. 2 oben). Kontrollexperimente mit 9 deuten darauf hin, daß die Signale der elektrochemischen Reduktion des Zinkporphyrins in 3 überlappt werden von Signalen, die von irreversiblen Multielektroden-Transferprozessen mit den dendritischen



8 R = H
9 R = CH₃CO

Ästen herrühren. Dieser Überlappungsbereich erstreckt sich von -1.6 V bis zur erreichbaren Potentialgrenze des Lösungsmittels.

Das erste Reduktionspotential der Zinkporphyrine wird mit zunehmender Dendrimergeneration negativer, wobei die Werte zwischen 90 und 300 mV negativer sind als die zur Reduktion der zentralen Einheit **6** benötigten Potentiale. Dieser Trend kann mit der zunehmend elektronenreichen Mikroumgebung erklärt werden, die die dendritischen Äste um den Porphyrinkern herum erzeugen. Da dessen Mikroumgebung beim Übergang von **1a** nach **3** immer elektronenreicher wird, wird die Addition von Elektronen an den Porphyrinkern energetisch zunehmend erschwert.

Ein ähnlich starker Effekt der Mikroumgebung auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde bei der Oxidation von **1a**, **2a** und **3** im Vergleich zu der von **6** beobachtet. An einer Platinelektrode zwischen 0 und 1.2 V zeigen die Komplexe **1a** und **2a** zwei reversible Oxidationsschritte in CH_2Cl_2 (Abb. 2 unten), in THF dagegen ist lediglich ein Oxidationsschritt zu beobachten, bevor die dem Lösungsmittel zugängliche anodische Potentialgrenze erreicht wird. Im Fall der Verbindung **3** sind die beiden Oxidationsprozesse, die in THF beobachtet werden können, in CH_2Cl_2 vollständig irreversibel (Abb. 2 unten). Kontrollexperimente mit **9** zeigen weder in THF noch in CH_2Cl_2 irgendwelche Oxidationsschritte bis in den Bereich der anodischen Potentialgrenze. In allen hier vorgestellten dendritischen Systemen sollte die elektrochemische Oxidation Monokationen erzeugen, in denen das Elektron aus dem Porphyrin- π -Elektronensystem entfernt ist. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen erster Reduktion und erster Oxidation, die zwischen 2.37 und 2.56 V variiert. Dieser Wert ähnelt der Potentialdifferenz von 2.25 ± 0.15 V anderer Metalloporphyrine^[15]. In den dendritischen Komplexen sind die ersten Oxidationspotentiale bis zu 300 mV (THF) weniger positiv als der entsprechende Wert des Zinkporphyrins **6**. Wiederum läßt sich dies mit der von den dendritischen Ästen erzeugten elektronenreichen Mikroumgebung erklären, die die Bildung eines Porphyrin-Radikalkations begünstigt.

Im Gegensatz zu konventionellen Substituenteneffekten, bei denen das elektrochemische Verhalten der Metalloporphyrine über chemische Bindungen beeinflusst wird (Through-bond-Effekt), haben wir die Redoxcharakteristika von **1a**, **2a** und **3** über einen Through-space-Mechanismus moduliert, nämlich über die Kontrolle der Umgebung des Elektrophors^[16]. Die elektrochemischen Studien an wasserlöslichen Eisenporphyrin-Analoga von **1a–3** als Cytochrom-c-Mimetika werden fortgeführt.

Eingegangen am 6. April 1994 [Z. 6830]

- [1] a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158; b) H.-B. Mckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576; c) D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119–157 bzw. **1990**, *29*, 138–175; d) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193–313; e) G. R. Newkome in *Proceedings of the NATO Science Forum on Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 145–155.
- [2] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647; b) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354–1357; c) E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *ibid.* **1993**, *105*, 1370–1372 bzw. **1993**, *32*, 1308–1311; d) C. Wörner, R. Mülhaupt, *ibid.* **1993**, *105*, 1367–1370 bzw. **1993**, *32*, 1306–1308; e) L.-L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, *26*, 963–968; f) E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 775–777; g) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400–1401; h) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, R. K. Behera, G. H. Escamilla, M. J. Saunders, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 901–903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 917–919; i) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *ibid.* **1992**, *104*, 1540–1542 bzw. **1992**, *31*, 1493–1495.

- [3] a) Y.-H. Liao, J. R. Moss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1774–1777; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2459–2469; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1991**, 1059–1076.
- [4] a) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262; b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375–4376; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *ibid.* **1993**, *115*, 9836–9837.
- [5] a) S. K. Panicucci, J. Bixler, G. Bakker, F. Sherman, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5443–5445; b) K. L. Bren, H. B. Gray, *ibid.* **1993**, *115*, 10382–10383; c) M. T. Cruaños, K. K. Rodgers, S. G. Sligar, *ibid.* **1992**, *114*, 9660–9661.
- [6] a) V. T. Taniguchi, W. R. Ellis, Jr., V. Cammarata, J. Webb, F. C. Anson, H. B. Gray, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *201*, 51–68; b) T. Flatmark, K. Dus, H. deKlerk, M. D. Kamen, *Biochemistry* **1970**, *9*, 1991–1996; c) T. Daido, T. Akaike, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *344*, 91–106; d) K. B. Koller, F. M. Hawkrige, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7412–7417; e) W. J. Alberty, M. J. Eddowes, H. A. O. Hill, A. R. Hillman, *ibid.* **1981**, *103*, 3904–3910; f) H. A. Harbury, J. R. Cronin, M. W. Fanger, T. P. Hettinger, A. J. Murphy, Y. P. Myer, S. N. Vinogradov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1965**, *54*, 1658–1664; g) P. K. Warne, L. P. Hager, *Biochemistry* **1970**, *9*, 1606–1614; h) G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes c. Evolutionary, Structural, and Physicochemical Aspects*, Springer, New York, **1990**.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **6** ($\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Zn}$); $M_r = 1046.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$ (zentrosymmetrisches Molekül); $a = 14.697(8)$, $b = 12.298(9)$, $c = 9.051(4)$ Å, $\beta = 94.38(2)^\circ$, $V = 2520$ Å³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta = 43^\circ$, 2887 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und verfeinert bis zu $R = 0.091$, $R_w = 0.102$ für 1359 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [8] a) G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1443–1444; b) G. R. Newkome, X. Lin, C. D. Weis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 957–960.
- [9] **4** wurde in 65% Ausbeute durch Alkylierung von 2,6-Dihydroxybenzaldehyd mit Ethyl-4-brombutyrat und K_2CO_3 in DMF bei 80°C synthetisiert; die Reaktionsdauer betrug 8 h.
- [10] R. Chong, P. S. Clezy, A. J. Liepa, A. W. Nichol, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229–238.
- [11] J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989–6992.
- [12] Die Computer-Simulation von **3** wurde mit dem Programm Insight II (Version 2.3.0, Biosym Technologies, Inc., San Diego, CA, 1993) durchgeführt. Sterische Überfrachtungen im ursprünglichen Input wurden durch Energieminimierung zunächst nach der Methode der größten Gradienten, schließlich nach der konjugierten Gradientenmethode beseitigt und die Struktur bis zu einem Root-mean-square(RMS)-Gradienten von weniger als 0.1 mit dem CVFF-Kraftfeld (DISCOVER, Biosym Technologies) optimiert.
- [13] T. Takano, O. B. Kallai, R. Swanson, R. E. Dickerson, *J. Biol. Chem.* **1973**, *248*, 5234–5255.
- [14] N. Tanaka, T. Yamane, T. Tsukihara, T. Ashida, M. Kudoko, *J. Biochem. (Tokyo)* **1975**, *77*, 147–161.
- [15] J.-H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140–5147.
- [16] a) H. L. Chen, P. E. Ellis, Jr., T. Wijesekera, T. E. Hagan, S. E. Groh, J. E. Lyons, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1086–1089; b) P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 181–193; c) T. Wijesekera, A. Matsumoto, D. Dolphin, D. Lexa, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1073–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1028–1030; d) T. G. Traylor, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1338–1339.

Synthese und Charakterisierung der ersten Thiaselane**

Josef Hahn* und René Klünsch

Selane H_2Se_x und die durch Selen-Schwefel-Austausch von ihnen abgeleiteten Thiaselane $\text{H}_2\text{S}_y\text{Se}_{x-y}$ sind bisher nur in Form von Organo-^[1] und Chlorderivaten^[2] bekannt. Wir berichten nun über die Synthese und NMR-spektroskopische

* Prof. Dr. J. Hahn, Dipl.-Chem. R. Klünsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5196

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 301 gefördert.