

3.61–3.75 (m, 2H, H β , H γ), 3.77–3.98 (m, 8H, H β , H γ), 4.06 (m, 1H, H α -Lys), 4.10–4.20 (m, 2H, H β , H γ), 4.24–4.36 (m, 3H, H β , H γ), 4.38–4.49 (m, 2H, H β , H γ), 7.77 (s, 1H, H₂, H₈), 7.82 (s, 1H, H₂, H₈), 7.90 (m, 2H, H₂, H₈), 7.94 (s, 1H, H₂, H₈), 7.96 (s, 1H, H₂, H₈), 7.97 (s, 2H, H₂, H₈), 8.03 (s, 1H, H₂, H₈), 8.04 (s, 1H, H₂, H₈), 8.07 (s, 1H, H₂, H₈), 8.08 (s, 1H, H₂, H₈); MS: *m/z*: 1455.4 (MH)⁺, 727.9 (MH₂)²⁺.

Eingegangen am 26. Juni,
veränderte Fassung am 7. August 1997 [Z10603]

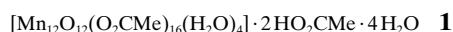
Stichwörter: Aminosäuren • Mitsunobu-Reaktion • Nucleinsäuren • Peptidnucleinsäuren • Supramolekulare Chemie

- [1] a) M. Egholm, O. Buchardt, L. Christensen, C. Behrens, S. M. Freier, D. A. Driver, R. H. Berg, S. K. Kim, B. Nordén, P. E. Nielsen, *Nature* **1993**, *365*, 566; b) B. Hyrup, P. E. Nielsen, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 5.
- [2] P. Wittung, P. E. Nielsen, O. Buchardt, M. Egholm, B. Nordén, *Nature* **1994**, *368*, 561.
- [3] a) U. Diederichsen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 445; b) U. Diederichsen, H. W. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 475.
- [4] U. Diederichsen, D. Weicherding, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] U. Diederichsen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 1743.
- [6] a) E. Juaristi, D. Quintana, J. Escalante, *Aldrichim. Acta* **1994**, *27*, 3; b) D. C. Cole, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9517; c) J. Podlech, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 471; d) *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1217; e) N. N. Romanova, A. G. Gravis, Y. G. Bundel, *Russ. Chem. Rev.* **1996**, *65*, 1083.
- [7] a) T. F. Jenny, N. Previsani, S. A. Benner, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7029; b) M. L. Peterson, R. Vince, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2787; c) A. Toyota, N. Katagiri, C. Kaneko, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1295; d) M. R. Harnden, A. Parkin, M. J. Parratt, R. M. Perkins, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1343; e) A. Bouali, D. F. Ewing, G. Mackenzie, *Nucleosides Nucleotides* **1994**, *13*, 491.
- [8] Das Homoserin-Derivat **2** wurde in 95% Ausbeute aus Boc-Asp(Bzl)OH durch Reduktion der C-terminalen Carbonylgruppe erhalten. In Anlehnung an: G. Kokotos, *Synthesis* **1990**, 299.
- [9] a) Z. Kazimierczuk, H. B. Cottam, G. R. Revankar, R. K. Robins, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *106*, 6379; b) F. R. Benson, T. W. Hartzel, E. A. Otten, *ibid.* **1954**, *76*, 1858.
- [10] H. Kessler, S. Seip in *Two-Dimensional NMR Spectroscopy* (Hrsg.: W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson), 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, S. 619.
- [11] a) W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1983**; b) I. Berger, C. Kang, A. Fredian, R. Ratliff, R. Moyzis, A. Rich, *Nat. Struct. Biol.* **1995**, *2*, 416; c) K. J. Baejens, H. L. De Bondt, A. Pardi, S. R. Holbrook, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 12851.
- [12] J. Hunziker, H.-J. Roth, M. Böhringer, A. Giger, U. Diederichsen, M. Göbel, R. Krishnan, B. Jaun, C. Leumann, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 259.
- [13] U. Diederichsen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1886.
- [14] Ein β -Peptid-Hexamer in Pyridin bildet bevorzugt eine 3₁-Helix aus. Vgl. hierzu: a) D. Seebach, M. Overhand, F. N. M. Kühnle, B. Martinoni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 913; b) D. Seebach, P. E. Cicero, M. Overhand, B. Jaun, D. Rigo, L. Oberer, U. Hommel, R. Amstutz, H. Widmer, *ibid.* **1996**, *79*, 2043; c) D. H. Appella, L. A. Christianson, I. L. Karle, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13071; d) D. H. Appella, L. A. Christianson, D. A. Klein, D. R. Powell, X. Huang, J. J. Barchi, Jr., S. H. Gellman, *Nature* **1997**, *387*, 381. Gegen eine helicale Vorzugskonformation der β -PNAs spricht der Verlust von Energiebeiträgen aus Stapelwechselwirkungen bei einem Basenabstand von 5 Å und höchstens zwei übereinander angeordneten Basen.

Einzelmolekül-Magnete: unterschiedliche Raten des resonanten Tunnelns der Magnetisierung in Mn₁₂-Komplexen**

Daniel Ruiz, Ziming Sun, Belen Albela,
Kirsten Folting, Joan Ribas,* George Christou* und
David N. Hendrickson*

Das Interesse an Einzelmolekül-Magneten nimmt weiter zu.^[1] Ein Einzelmolekül-Magnet hat einen Grundzustand mit hohem Spin und beträchtlicher magnetischer Anisotropie; dies führt zu einer Barriere für die Umkehr der Magnetisierungsrichtung. Bei niedrigen Temperaturen treten Hystereseschleifen der Magnetisierung auf, außerdem Wechselstrom-Suszeptibilitätssignale außer Phase. Der am besten untersuchte Einzelmolekül-Magnet ist der Komplex **1**.^[2–7] Er wird gewöhnlich „Mn₁₂-Acetat“ oder einfach „Mn₁₂“ genannt.



Abgesehen von der Anwendung als molekularer Datenspeicher sind diese molekularen Magnete interessant, weil sie die Möglichkeit bieten, makroskopisches Quantentunneln (MQT) zu beobachten.^[8] Friedman et al.^[9] berichteten erstmals über resonantes Tunneln der Magnetisierung bei Mn₁₂-Acetat-Molekülen in einem Kristall. Bei ausgerichteten Kristallen wurden an der Hystereseschleife der Magnetisierung Stufen beobachtet, die in regelmäßigen Intervallen der magnetischen Feldstärke auftraten. Das konnte von anderen Autoren bestätigt werden.^[10, 11] Wir teilen hier Daten der Hysterese der Magnetisierung mit, die an einigen [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄]-Komplexen mit unterschiedlichen Carboxylatliganden ermittelt wurden. Wir stellen Daten für ausgerichtete Kristallproben vor. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Höhe der Hysteresestufen vom Substituenten R. Daher ändert sich die Rate des resonanten Tunnelns der Magnetisierung von Komplex zu Komplex deutlich.

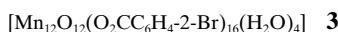
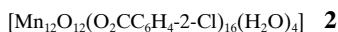
[*] Prof. Dr. J. Ribas, Dr. B. Albela
Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona
Diagonal, 647, E-08028-Barcelona (Spanien)
Telefax: Int. +3/490-7725
E-mail: jribas@cripto.que.ub.es

Prof. G. Christou, Dr. K. Folting
Department of Chemistry
Indiana University
Bloomington, IN 47405-4001 (USA)
Telefax: Int. +812/855-2399
E-mail: christou@indiana.edu

Prof. Dr. D. N. Hendrickson, Dr. D. Ruiz, Z. Sun
Department of Chemistry – 0358
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. +619/534-5383
E-mail: dhendrickson@ucsd.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation gefördert. D. R. dankt dem spanischen Bildungsministerium für ein Postdoc-Stipendium. B. A. dankt dem spanischen Bildungsministerium für ein Doktorandenstipendium. J. R. dankt der Dirección General de Investigación Científica y Técnica für die finanzielle Förderung.

Es wurden zwei neue Mn_{12} -Komplexe mit der Zusammensetzung $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ dargestellt, wobei R einmal $C_6H_4\text{-2-Cl}$ (**2**) und einmal $C_6H_4\text{-2-Br}$ (**3**) ist. Wie durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt wurde,^[12] hat der Komplex



2 · $CH_2Cl_2 \cdot 5H_2O$ ein $[Mn_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}]$ -Gerüst mit einem zentralen $[Mn_4^{IV}O_4]^{8+}$ -Cuban, das von acht $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ionen in einem nichtplanaren Ring von acht Mn^{III} -Ionen umgeben wird (Abb. 1). Die Peripherie des Komplexes **2** besteht aus 16 η^2 -

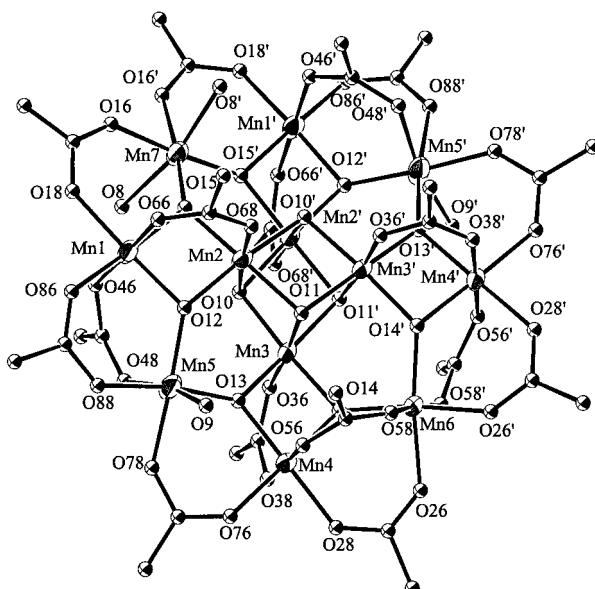


Abb. 1. Struktur des Gerüsts von **2** · $CH_2Cl_2 \cdot 5H_2O$ im Kristall. Die 2-Chlorbenzoat-Ringe sind zur besseren Übersicht weggelassen.

μ -Carboxygruppen und vier H_2O -Liganden. Der Komplex **2** ähnelt in seiner Struktur dem Komplex **1**. Der bemerkenswerteste Unterschied besteht in der Anordnung der vier H_2O -Liganden. Der Acetatkomplex **1** hat einen H_2O -Liganden an jedem von vier Mn^{III} -Ionen. Der Komplex **2** hat einen H_2O -Liganden [$O(9)$] an jedem der zwei Atome, die mit $Mn5$ bezeichnet sind; die anderen beiden H_2O -Liganden [$O(8)$] sind fehlgeordnet, ebenso wie das Carboxylat-Sauerstoffatom, das zu $Mn1$, $Mn5$ und $Mn7$ gehört. Der Komplex **2** liegt auf einer zweizähligen Achse, während der Komplex **1** eine höhere 2,2,2-Lagesymmetrie aufweist. Eine Reihe von Daten, darunter die der Magnetisierung mit variablen Feldern, deuten darauf hin, daß der Komplex **3** dasselbe Mn_{12} -Gerüst hat wie die Komplexe **1** und **2**.

In Abbildung 2 sind die Werte der Hysteresis der Magnetisierung aufgetragen, wie sie an ausgerichteten Kristallproben der Komplexe **1**, **2** und **3** bei 2.0 K erhalten wurden. In allen Fällen wurden einige kleine Kristalle des betreffenden Komplexes in Eicosan suspendiert, das bei 40 °C gehalten wurde. Diese Eicosansuspension wurde dann in ein Feld von 5.5 T gebracht, worauf sich die Kristalle ausrichteten, und zwar jeweils mit ihrer Achse der leichtesten Magnetisierung

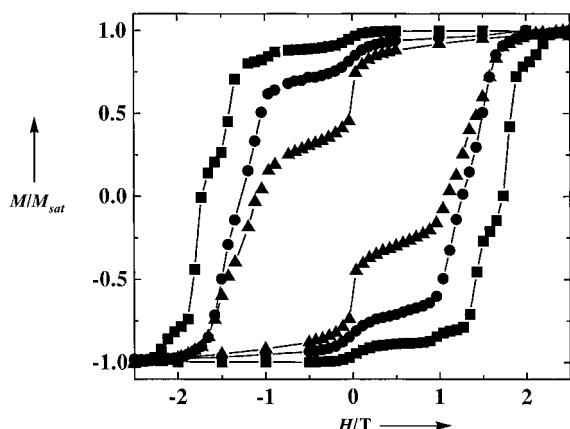


Abb. 2. Hystereseschleifen der Magnetisierung, gemessen bei 2.0 K an ausgerichteten Kristallen in einer Eicosanmatrix für drei Komplexe: (■) Acetat-Komplex **1**; (●) 2-Brombenzoat-Komplex **3**; (▲) 2-Chlorbenzoat-Komplex **2**. Die Magnetisierungsdaten jedes Komplexes ist als normierter Wert relativ zur Sättigungsmagnetisierung M_{sat} des Komplexes aufgetragen.

parallel zum Feld. Das Eicosan wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Dadurch entstand eine feste Wachsröhre, in denen die Kristalle so ausgerichtet waren, daß ihre Achsen der leichtesten Magnetisierung parallel verliefen. Nachdem bei 2.0 K thermisches Gleichgewicht eingestellt war, wurde jede Probe zunächst in einem Feld von +2.5 T gesättigt. Dann wurde das Feld kontinuierlich bis auf -2.5 T und danach wieder auf +2.5 T verändert. Jede Hystereseschleife wurde über einen Zeitraum von 1.5 Stunden aufgenommen.

Stufen in den Hystereseschleifen zeigen sich bei allen drei Mn_{12} -Komplexen. Die Positionen der Stufen sind in Abbildung 3 dargestellt; sie gibt die erste Ableitung für die drei Hystereseschleifen wieder. Solche Stufen in einer Hystereseschleife sind auf erhöhte Geschwindigkeiten der Magnetisierungsänderung infolge resonanten Tunnelns der Magnetisierung zurückzuführen.^[9-11] Der relativ hohe Spin des Grundzustands von $S=10$ führt in Verbindung mit der beträchtlichen *negativen* magnetischen Anisotropie jedes Moleküls zu einer zweifachen Mulde in der Kurve der potentiellen Energie (Abb. 4). Die Doppelmulde repräsentiert die Änderung der potentiellen Energie, wenn ein Mn_{12} -Molekül vom Zustand „Spin up“ in den Zustand „Spin down“ übergeht. Legt man ein magnetisches Feld an, so wird ein Zustand (z.B. der mit $m_s = -10$) stabiler als der andere. Alle Mn_{12} -Moleküle besetzen den Zustand mit $m_s = -10$, wenn die Probe in einem starken Magnetfeld gesättigt wird. Beim Durchlaufen einer Hystereseschleife erscheint die erste Stufe bei der Feldstärke null, wenn die Energieniveaus in beiden Teilen des Doppelmulden-Potentials ausgerichtet werden. An diesem Punkt tritt ein resonantes quantenmechanisches Tunneln ein. Zusätzliche Stufen ergeben sich, wenn das Feld umgekehrt wird und sein Betrag wieder zunimmt; dadurch werden wiederum Niveaus in den beiden Mulden ausgerichtet. Äquidistante Stufen ergeben sich^[9-11] bei Temperaturen unterhalb von 2.0 K.

Wie aus den Abbildungen 2 und 3 hervorgeht, sind die Stufenhöhen bei den Komplexen **1**, **2** und **3** recht unter-

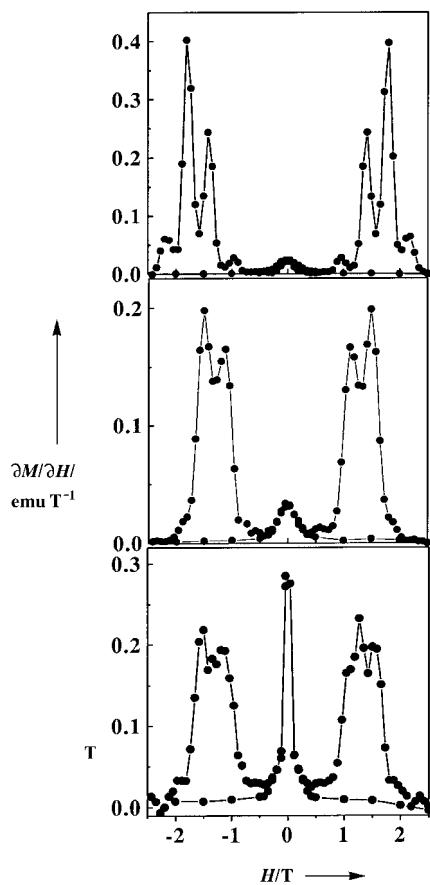


Abb. 3. Die ersten Ableitungen der bei 2.0 K gemessenen Hystereseschleifen der Magnetisierung von Abbildung 2. Oben: Acetat-Komplex 1; Mitte: Mn_{12} -2-Brombenzoat-Komplex 3; unten: Mn_{12} -2-Chlorbenzoat-Komplex 2.

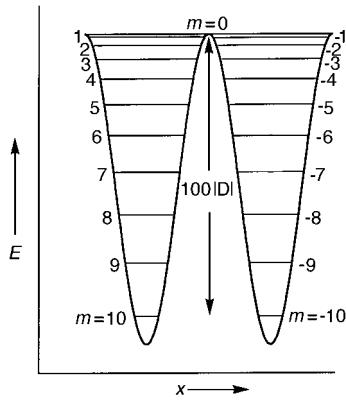


Abb. 4. Auftragung der potentiellen Energie gegen die Magnetisierungsrichtung für ein einzelnes Molekül mit Spin $S = 10$ im Grundzustand. Die axiale Wechselwirkung bei der Feldstärke null ($D\hat{S}_z^2$) spaltet den Zustand mit $S = 10$ auf in die Niveaus mit $m = \pm 10, \pm 9 \dots \pm 1, 0$. Die Höhe U der Barriere ist $|D|S^2 = 100 |D|$ für den thermisch aktivierten Prozeß, bei dem sich das magnetische Moment des Moleküls vom Niveau „Spin up“ mit $m_s = 10$ in das Niveau „Spin down“ mit $m_s = -10$ umkehrt. Das Diagramm entspricht den Bedingungen ohne angelegtes Feld. $x =$ Magnetisierungsrichtung.

schiedlich. Die Abtastgeschwindigkeit und die Zahl der Datenpunkte waren bei allen drei Komplexen jeweils gleich. Wenn das Feld von $+2.5$ T auf null verändert wird, ist die erste Stufe beim Acetatkomplex 1 klein. Der Komplex 3 zeigt bei

der Feldstärke null eine steilere Stufe. Die höchste Stufe ist beim Komplex 2 zu beobachten. Es ist nicht bekannt, welche Faktoren im einzelnen die Geschwindigkeit des quantenmechanischen Tunnelns der Magnetisierung in diesen Molekülen beeinflussen.^[9-11] Es ist offensichtlich, daß eine magnetische Anisotropie in Transversalrichtung (d.h. senkrecht zur Achse der leichtesten Magnetisierung) vorliegen muß. Diese kann von transversalen Wechselwirkungen vierter Ordnung^[13] oder auch von transversalen Magnetfeldern herrühren, die von den Kernspins verursacht werden.^[14] Das Tunneln kann nicht zwischen den Niveaus mit den geringsten Energien auftreten (z.B. $m_s = +10$ und -10 bei der Feldstärke null), stattdessen kann jedoch ein Orbach-Prozeß beteiligt sein.^[4] In diesem Fall werden von einem Mn_{12} -Molekül in einem Kristall Phononen absorbiert, die das Molekül in ein höheres Energieniveau anregen, aus dem es dann durchtunneln und/oder thermisch über die Barriere hinaus angeregt werden kann. Die sehr deutlichen Unterschiede der Stufen bei der Feldstärke null zeigen für die Komplexe 1, 2 und 3 eine signifikante Abhängigkeit des beobachteten Tunnelverhaltens von der Beschaffenheit des Komplexes. Durch Untersuchungen dieses Aspekts sollte letztlich der Mechanismus des Tunnelns zu klären sein. Die entsprechenden Befunde sind notwendig, wenn die potentielle Anwendung von Einzelmolekül-Magneten als molekulare Datenspeicher realisiert werden soll.

Experimentelles

Proben des Komplexes 1 wurden wie beschrieben dargestellt.^[15] $[\text{Mn}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu\text{-RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Br}$: Eine Aufschlämmung von 0.50 g (0.25 mmol) des Komplexes $[\text{Mn}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu\text{-MeCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ in 50 mL CH_2Cl_2 wurde mit der entsprechenden Carbonsäure RCOOH im Überschuß (8 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 12 h in einem geschlossenen Kolben gerührt und dann filtriert, um ungelöste Feststoffe zu entfernen. Dem Filtrat wurden dann Hexan zugesetzt, bis ein dunkelbrauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde durch Filtrieren abgetrennt, und die eben beschriebene Prozedur wurde wiederholt. Nun wurde das Filtrat mit Hexan (100–150 mL) überschichtet und einige Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Da in Ether die Säure gut, der Mn_{12} -Komplex aber nur teilweise löslich ist, wurde eine Ether/Hexan-Mischung (1:4) verwendet, um den erhaltenen Feststoff auszuwaschen; dieser wurde dann an der Luft getrocknet. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan lieferte Kristalle des Komplexes 2, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Komplex 2: Elementaranalyse: ber. für $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{112}\text{H}_{80}\text{O}_{52}\text{Cl}_{16}\text{Mn}_{12}$: C 38.58%, H 2.30, Cl 16.30; gef.: C 38.4%, H 2.4, Cl 16.2. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1589, 1560, 1544, 1519, 1473, 1412, 1164, 1054, 750, 725, 702, 651, 614, 552, 522 \text{ cm}^{-1}$. Komplex 3: Elementaranalyse: ber. für $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-2-Br})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{112}\text{H}_{78}\text{O}_{51}\text{Br}_{46}\text{Mn}_{12}$: C 32.17%, H 1.88, Br 30.64; gef.: C 32.1%, H 1.9, Br 30.7. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1585, 1543, 1518, 1470, 1411, 1161, 1045, 1028, 747, 695, 644, 614, 552, 518 \text{ cm}^{-1}$.

eingegangen am 11. August 1997 [Z 10800]

Stichwörter: Einzelmolekül-Magnete · Mangan · Magnetische Eigenschaften · Tunneln

- [1] B. Schwarzchild, *Physics Today* **1997**, 17. Januar; E. M. Chudnovsky, *Science* **1996**, 274, 938.
- [2] H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. De Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
- [3] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141; D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1054.

- [4] M. A. Novak, R. Sessoli in *Quantum Tunneling of Magnetization – QTM '94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 189–207.
- [5] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [6] A. L. Burion, N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3040.
- [7] F. Lioni, L. Thomas, R. Ballou, B. Barbar, A. Sulpice, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 4608.
- [8] D. P. Di Vincenzo, *Physica B* **1994**, *197*, 109; D. Loss, D. P. Di Vincenzo, G. Grinstein, D. D. Awschalom, J. F. Smyth, *ibid.* **1993**, *189*, 189.
- [9] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
- [10] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145.
- [11] J. Tejada, R. F. Ziolo, X. X. Zhang, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1784.
- [12] Kristalldaten für $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-o-Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (Komplex 2): $\text{C}_{113}\text{H}_{82}\text{Cl}_{18}\text{Mn}_{12}\text{O}_{56}$, nicht zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnn2$, $T = -175^\circ\text{C}$, $a = 18.033(3)$, $b = 22.752(4)$, $c = 17.319(3)$ Å, $V = 7105.62$, $Z = 2$, $6.0^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$. 4197 eindeutige Reflexe, davon 3702 mit $F > 2.33\sigma(F)$; $R(F) = 0.0880$; $R_w(F) = 0.0872$. Einige der 2-Chlorbenzoat-Liganden zeigten keine Ordnung in der Position des Chloratoms. Das CH_2Cl_2 - und fünf H_2O -Solvatmoleküle lagen mit einer Besetzung von ca. 50% vor. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100605“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [13] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [14] P. Polito, A. Rettori, F. Hartmann-Boutron, J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 537; A. Garg in *Quantum Tunneling of Magnetization – QTM '94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 273–287. A. Garg, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 15161.
- [15] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2042.

Kombinatorische Synthese der äußeren Schichten von Dendrimeren mit Isocyanat-Bausteinen**

George R. Newkome,* Claus D. Weis,
Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker,
Bradley J. Childs und Jon Epperson

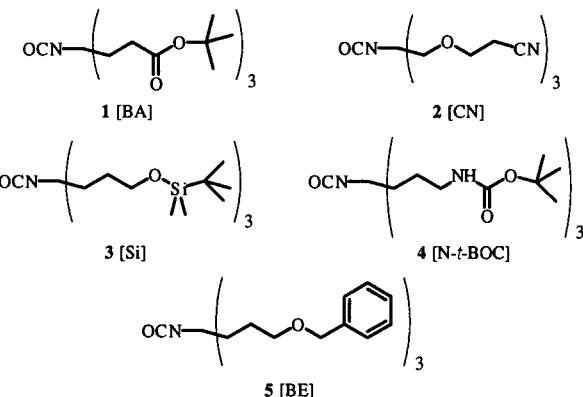
Die Dendrimerchemie^[1] hat inzwischen einen Stand erreicht, bei dem die Anwendung der iterativen Technologie unter zahlreichen Aspekten untersucht wird. Dendrimere und verwandte Polymere sind als unimolekulare Micellen,^[2] als Synthesebausteine für geordnete Netzwerke,^[3] als Trägermaterialien für die Chromatographie,^[4] als potentielle Therapeu-

[*] Prof. Dr. G. R. Newkome, Dr. C. D. Weis, Prof. Dr. C. N. Moorefield, Prof. Dr. G. R. Baker, Dr. B. J. Childs, J. Epperson
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry, University of South Florida
4202 E. Fowler Av., Tampa, FL 33620-5250 (USA)
Telefax: Int. + 813/974-4962

[**] Chemistry of Micelles, 74. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (DMR-96-22609) und das Army Office of Research (DAAHO4-93-0048) gefördert. Wir danken der Firma DSM (Niederlande) für die Bereitstellung von Poly(propylenimin)-Dendrimeren. – 73. Mitteilung: G. R. Newkome, V. V. Navayanan, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Makromolecules*, **1997**, *30*, 5187.

peutika gegen Krebs^[5] und als elektrisch leitende Materialien^[6] von Interesse. Es ist deshalb notwendig, daß Eigenschaften wie Löslichkeit, Viskosität und Reaktivität gezielt für bestimmte Anwendungen eingestellt werden können. Hierfür sind Synthesemethoden zu entwickeln, die eine schnelle Einführung funktionell verschiedener endständiger Gruppen ermöglichen.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese des stabilen Isocyanatsterns **1** und seine Verwendung bei der schnellen „Dendrimerisierung“ protischer Materialien und Oberflächen^[7] sowie über die Synthesen der verwandten Monomere^[8] **2–5**. Jedes dieser Monomere enthält drei geschützte funktionelle Gruppen, ein sp^3 -C-Atom als Verzweigungszenrum und eine reaktive Isocyanatgruppe. Wir berichten hier über ein Konzept zur schnellen Eigenschaftsmodifikation



durch kombinatorische Chemie, die sich bei der Entdeckung von neuen Feststoffen,^[9] biologisch aktiven Verbindungen^[10] und künstlichen Rezeptoren bewährt hat.^[11] Während Dendrimere kürzlich als Vehikel für das Erzeugen einer Verbindungsbibliothek für kleine Standardmoleküle eingesetzt^[12] und gepriesen^[13, 14] wurden, verwendet unsere kombinatorische Methode Gemische aus Monomeren vom Typ AB_3 , die unterschiedlich aus verschiedenen, jedoch kompatiblen Synthesebausteinen für die Bildung von Dendrimeren zusammengesetzt sind, deren Schichten variieren.

Die Reaktion der Isocyanate **1–5** mit einem Poly(propylenimin)-Dendrimer der vierten Generation (DSM, 32-PPI),^[15] das 32 NH_2 -Endgruppen trägt, in *tert*-Butylalkohol oder Dichlormethan unter Rückfluß produzierte (> 90%) den 96-Ester **6**, das 96-Cyanid **7**, das 96-Siloxan **8**, die 96-N-*t*-BOC-Verbindung **9** bzw. den 96-Benzylether **10**. Die Bildung dieser Verbindungen wurde durch einfache ^{13}C -NMR-Spektren belegt (Abb. 1 und 2, Tabelle 1). Die erwarteten Hauptabsorptionen, die von den kovalent gebundenen 1 → 3-verzweigten Monomeren herrühren, konnten beobachtet werden (δ -Werte): **6**: 172.7 (CO), 80.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.9 (CH_3); **7**: 118.4 (CN), 69.8, 65.9 (CH_2OCH_2), 18.8 (CH_2CN); **8**: 63.6 (CH_2O), 26.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -5.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); **9**: 156.5 (CO), 78.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **10**: 136.6, 128.4, 127.6, 127.4 (C-Aryl), 72.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 71.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Die Signale des Imindendrimergerüsts sind breiter und weniger intensiv (δ -Werte): **6**: 52.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 51.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$).