

- [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  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$  (Komplex **2**):  $\text{C}_{113}\text{H}_{82}\text{Cl}_{18}\text{Mn}_{12}\text{O}_{36}$ , nicht zentrosymmetrische Raumgruppe *Pnn*2,  $T = -175^\circ\text{C}$ ,  $a = 18.033(3)$ ,  $b = 22.752(4)$ ,  $c = 17.319(3)$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - und fünf  $\text{H}_2\text{O}$ -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@chemcrs.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

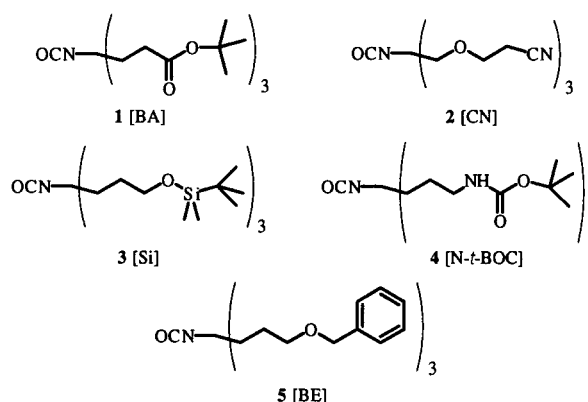
Die Dendrimerchemie<sup>[1]</sup> hat inzwischen einen Stand erreicht, bei dem die Anwendung der iterativen Technologie unter zahlreichen Aspekten untersucht wird. Dendrimere und verwandte Polymere sind als unimolekulare Micellen,<sup>[2]</sup> als Synthesebausteine für geordnete Netzwerke,<sup>[3]</sup>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

[\*] 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 (DAAH04-93-0048) 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<sup>[5]</sup> und als elektrisch leitende Materialien<sup>[6]</sup> 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 Isocyanattriesters **1** und seine Verwendung bei der schnellen „Dendrimerisierung“ protischer Materialien und Oberflächen<sup>[7]</sup> sowie über die Synthesen der verwandten Monomere<sup>[8]</sup> **2–5**. Jedes dieser Monomere enthält drei geschützte funktionelle Gruppen, ein  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atom als Verzweigungszentrum und eine reaktive Isocyanatgruppe. Wir berichten hier über ein Konzept zur schnellen Eigenschaftsmodifikation



durch kombinatorische Chemie, die sich bei der Entdeckung von neuen Feststoffen,<sup>[9]</sup> biologisch aktiven Verbindungen<sup>[10]</sup> und künstlichen Rezeptoren bewährt hat.<sup>[11]</sup> Während Dendrimere kürzlich als Vehikel für das Erzeugen einer Verbindungsbibliothek für kleine Standardmoleküle eingesetzt<sup>[12]</sup> und gepriesen<sup>[13, 14]</sup> wurden, verwendet unsere kombinatorische Methode Gemische aus Monomeren vom Typ  $\text{AB}_3$ , 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),<sup>[15]</sup> das 32  $\text{NH}_2$ -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  $^{13}\text{C}$ -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 ( $\delta$ -Werte): **6**: 172.7 (CO), 80.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.9 ( $\text{CH}_3$ ); **7**: 118.4 (CN), 69.8, 65.9 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 18.8 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ); **8**: 63.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 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 ( $\delta$ -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 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ).

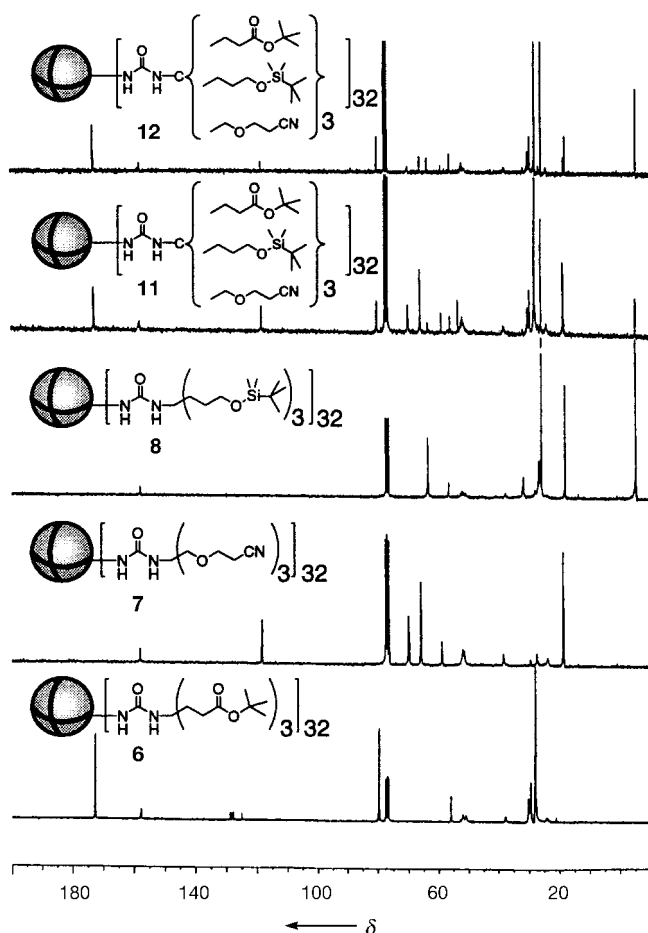


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) der peripher homogenen Ester-, Cyano- und Siloxan-Dendrimere (**6**, **7** bzw. **8**) sowie der peripher heterogenen Dendrimere **11** (Umsetzung der Vorläufer-Amine mit 0.5, 0.4 und 0.1 Äquivalenten der Monomere **1**, **2** bzw. **3**) und **12** (0.7, 0.15 und 0.15 Äquivalente von **1**, **2** bzw. **3**). Die Kugeln repräsentieren den dendritischen Kern DSM-32-PPI.

Als nächstes setzten wir das 32-PPI-Dendrimer mit Gemischen der Isocyanat-Monomere **1–3** (insgesamt 32 Äquivalente) um. Dabei entstanden je nach Mischungsverhältnis der Synthesebausteine **1**, **2** und **3** 0.5:0.1:0.4 und 0.7:0.15:0.15 die entsprechenden Dendrimere **11** bzw. **12** (Abb. 1). Die Bildung dieser *peripher heterogenen* Dendrimere wurde (nach chromatographischer Reinigung)  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch anhand der Signale der analogen *peripher homogenen* Dendrimere **6–8** nachgewiesen. Die Spektren der peripher heterogenen Dendrimere zeigten Signale bei  $\delta = 172.8$ , 118.3, 80.1, 63.5, 51.5, 18.7 und  $-5.3$  ( $\text{CO}_{[\text{BA}]}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3[\text{BA}]$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_{[\text{Si}]}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{DSM}]$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). Die niedrige Intensität der leicht verbreiterten Signale bei  $\delta = 157.8$  und 157.6 ( $\text{NHCONH}_{[\text{BA}, \text{Si}, \text{CN}]}$ ) läßt auf eine relativ starre Oberfläche schließen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen (auf Harnstoff basierend) und eine hohe Endgruppendichte verursacht wird.

Schema 1 illustriert das Konzept des kombinatorischen Wachstums in Bezug auf die Konstruktion der mit mannigfaltigen Funktionen ausgestatteten Oberfläche von Dendrimern wie **14**. Die Behandlung des DSM-32-PPI-Dendrimers mit einer Mischung der Monomere **4** und **5** (je 16 Äquivalen-

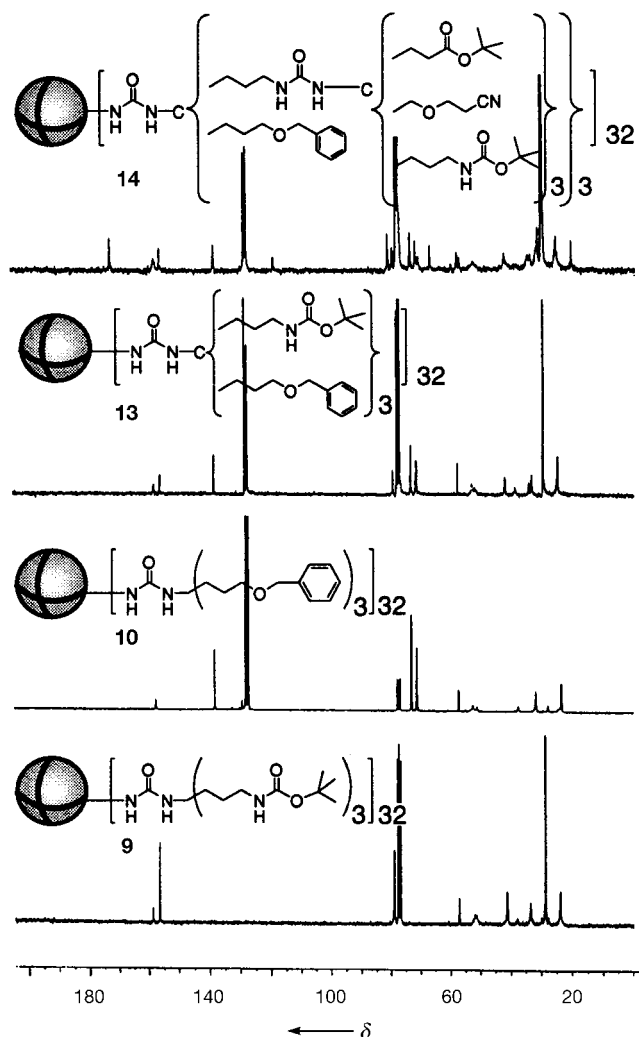


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) der Dendrimere **9** und **10** mit Carbamat- bzw. Benzylether-Endgruppen sowie der peripher heterogenen Dendrimere **13** (Umsetzung der Vorläufer-Amine mit den Monomeren **4** und **5** im Verhältnis 1:1) und **14** (aus **13**, siehe Text).

te) in Dichlormethan unter Rückfluß ergab das peripher heterogene Dendrimer **13**. Seine Struktur konnte anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (Abb. 2, Tabelle 1), das die relevanten Signale der beiden korrespondierenden peripher homogenen Dendrimere **9** und **10** zeigte, verifiziert werden. Hauptsignale wurden bei  $\delta = 138.7$ , 128.6, 127.8 ( $\text{C-Aryl}_{[\text{BE}]}$ ), 78.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3[\text{N-t-BOC}]$ ), 72.9 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5[\text{BE}]$ ), 71.1 ( $\text{CH}_2\text{CHO}_{[\text{BE}]}$ ), 41.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_{[\text{N-t-BOC}]}$ ) und 28.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3[\text{N-t-BOC}]$ ) beobachtet. Die Abspaltung der BOC-Gruppen mit Ameisensäure und die nachfolgende Reaktion der freien Amine mit einer Mischung der Isocyanat-Monomere **1**, **2** und **4** (0.375, 0.25 bzw. 0.375 Äquivalente) führte zu dem peripher heterogenen Dendrimer **14**. Dessen Struktur wurde  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch verifiziert; das Spektrum (Abb. 2) zeigte die erwarteten Peaks bei  $\delta = 173.1$  ( $\text{CO}_{[\text{BA}]}$ ), 156.5 ( $\text{CO}_{[\text{N-t-BOC}]}$ ), 138.7, 128.5, 127.7 ( $\text{C-Aryl}_{[\text{BE}]}$ ), 118.7 ( $\text{CN}$ ), 80.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3[\text{BA}]$ ), 78.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3[\text{N-t-BOC}]$ ), 72.9 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5[\text{BE}]$ ), 28.7, 28.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3[\text{N-t-BOC}, \text{BA}]$ ) und 18.9 ( $\text{CH}_2\text{CN}_{[\text{CN}]}$ ). Ähnliche Signale geben die peripher homogenen Dendrimere **6**, **7**, **9** und **10**. Dendrimer

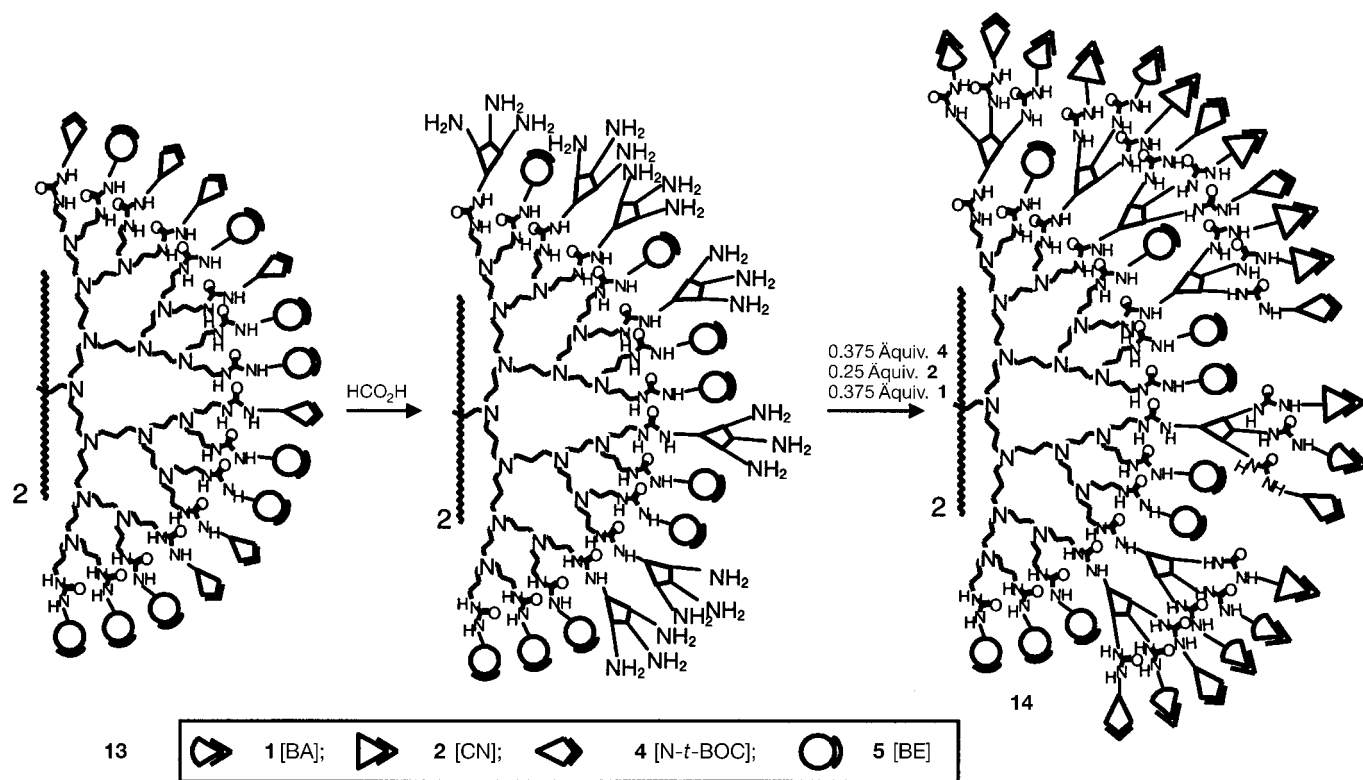
Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der neuen Verbindungen **6**–**14** (Angaben für spezifische Einheiten – siehe **1**–**5** – sind tiefgestellt). 62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C.

**6**:  $\delta$  = 172.7 (CO), 157.9 (NHCONH), 80.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.0 (*tert*-C), 52.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 51.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 37.8 ( $\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 30.2, 29.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 27.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); **7**:  $\delta$  = 158.2 (NHCONH), 118.4 (CN), 69.8, 65.9 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 58.9 (*tert*-C), 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 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 38.3 ( $\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 18.8 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ); **8**:  $\delta$  = 158.2 (NHCONH), 63.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 56.7 (*tert*-C), 52.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 51.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 38.0 ( $\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 26.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 18.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), –5.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); **9**:  $\delta$  = 158.7 (NHCONH), 156.5 (CO), 78.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 57.0 (*tert*-C), 52.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 41.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 37.9 ( $\text{CHNHCONH}$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 28.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); **10**:  $\delta$  = 158.2 (NHCONH), 138.6 ( $\text{C}_1$ -Aryl), 128.4 ( $\text{C}_2$ -Aryl), 127.6 ( $\text{C}_3$ -Aryl), 127.4 ( $\text{C}_4$ -Aryl), 72.8 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 56.9 (*tert*-C), 52.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 50.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 37.7 ( $\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); **11/12**:  $\delta$  = 172.8 ( $\text{CO}_{[\text{BA}]}$ ), 157.8, 157.6 (NHCONH<sub>[BA, CN, N-t-BOC, BE]</sub>), 118.3 (CN), 80.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 69.9, 65.8 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 63.5 ( $\text{CH}_2\text{O}_{[\text{Si}]}$ ), 58.9 (*tert*-C<sub>[CN]</sub>), 56.0 (*tert*-C<sub>[BA]</sub>), 51.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}_{[\text{DSM}]}$ ), 38.8 ( $\text{CH}_2\text{NHCONH}_{[\text{DSM}]}$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{[\text{Si}]}$ ), 30.3, 29.6, 28.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2\text{CN}_{[\text{CN}]}$ ), 18.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), –5.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); **13**:  $\delta$  = 158.5 (NHCONH<sub>[N-t-BOC, BE]</sub>), 156.4 ( $\text{CO}_{[\text{N-t-BOC}]}$ ), 138.7 ( $\text{C}_1$ -Aryl<sub>[BE]</sub>), 128.6 ( $\text{C}_2$ -Aryl<sub>[BE]</sub>), 127.8 ( $\text{C}_{3,4}$ -Aryl<sub>[BE]</sub>), 78.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 72.9 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2\text{CHO}_{[\text{BE}]}$ ), 57.0 (*tert*-C<sub>[N-t-BOC, BE]</sub>), 52.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}_{[\text{DSM}]}$ ), 41.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_{[\text{N-t-BOC}]}$ ), 37.9 ( $\text{CH}_2\text{NHCONH}_{[\text{DSM}]}$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{[\text{BE}]}$ ), 28.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.9

( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2\text{CN}_{[\text{CN}]}$ ).

höherer Generation und größerer Oberflächen-Diversität können leicht durch eine weitere selektive Deblockierung der funktionellen Gruppen und Umsetzung mit kompatiblen Isocyanat-Monomeren konstruiert werden.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, die Eigenschaften von Dendrimeren durch Modifikationen von Oberflächengruppen gezielt zu beeinflussen. Das Polyamin-Dendrimer, das durch Freisetzung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen am Dendrimer **13** (50:50-Mischung aus N-*t*-BOC- und BE-Endgruppen) entsteht, zeigt amphiphile Eigenschaften; z. B. ist es sehr gut löslich in MeOH und teilweise löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CHCl}_3$ . Diese Eigenschaften erinnern an eine „universale Micelle“. Schlüsselsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, die von den  $\text{NH}_2$ - oder  $\text{PhCH}_2\text{O}$ -terminierten Ästen stammen, kollabieren oder werden breiter in den deuterierten Lösungsmitteln  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . Ein Grund hierfür könnte sein, daß Oberflächengruppen, deren Solvatisierung günstig ist, frei rotieren können, während andere, deren Solvatisierung ungünstig ist, kontrahiert und auf das Dendrimergerüst zurückgefaltet sind und deshalb eine geringere Bewegungs-



Schema 1. Kombinatorische Synthese des Dendrimers **14**, das durch eine ausgeprägte Oberflächen-Diversität charakterisiert ist.

freiheit haben. Fréchet et al.<sup>[16]</sup> beobachteten ein ähnliches Verhalten bei der Anknüpfung von dendritischen Keilen an Polyethylenglycol-Sternpolymere. Durch Änderung des Verhältnisses der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Dendrimers kann eine Modifikation dieses Verhaltens erzielt werden. Ein Dendrimer mit einer 75:25-Mischung von Aminogruppen und Benzylethereinheiten z. B. ist vollständig löslich in H<sub>2</sub>O, aber unlöslich in CHCl<sub>3</sub>.

Die kombinatorische Synthese von Dendrimern ermöglicht einen schnellen Zugang zu nanometergroßen Teilchen mit zahlreichen verschiedenen Formen und funktionellen Oberflächen. Ein Screening auf völlig unterschiedliche Materialeigenschaften wird möglich. Derartige Dendrimere haben Höhlen und Spalten in ihrem Gerüst, die zu lokal und global asymmetrischen Strukturen führen. Unter diesem Aspekt nehmen die hier beschriebenen Materialien eine Zwischenstellung zwischen Dendrimern und klassischen Polymeren ein („Polyzellen“). Derzeit untersuchen wir ihre potentielle Verwendbarkeit als Katalysatoren und Phasentransfer-Reagentien.

Eingegangen am 7. Juli 1997 [Z10643]

**Stichwörter:** Dendrimere • Isocyanate • Kombinatorische Chemie

- [1] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH Weinheim, **1996**; C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Adv. Dendritic Macromol.* **1994**, *1*, 1; J. Issberger, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413; J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Macromol. Sci. Part A* **1994**, *31*, 1627; J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138; B. I. Voit, *Acta Polymer* **1995**, *46*, 87; N. Ardoine, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *132*, 875.
- [2] S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, D. A. F. J. van Bortel, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7398; G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- [3] G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023.
- [4] S. A. Kuzdzal, C. A. Monnig, G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2139; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2255.
- [5] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 666; R. F. Barth, A. H. Soloway, *Mol. Chem. Neuropathol.* **1994**, *21*, 139; R. F. Barth, D. M. Adams, A. H. Soloway, F. Alam, M. V. Darby, *Bioconjugate Chem.* **1994**, *5*, 58.
- [6] R. J. Duan, L. L. Miller, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10783.
- [7] G. R. Newkome, C. D. Weis, C. N. Moorefield, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7053.
- [8] G. R. Newkome, C. D. Weis, B. J. Childs, *Designed Monomers Polym.* **1997**, im Druck.
- [9] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1783.
- [10] T. Carell, E. A. Wintner, A. J. Sutherland, J. Rebek, Jr., Y. M. Dunayevskiy, P. Vouros, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 171; L. Bourel, X. Willard, I. Pop, R. Bandelle, D. Horvath, B. Déprey, P. Melnyk, A. Tartar, *L'Actual. Chem.* **1995**(12), 33; M. Cardno, M. Bradley, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 135.
- [11] M. Goodman, V. Jubian, B. Linton, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11610.
- [12] R. M. Kim, M. Manna, S. M. Hutchins, P. R. Griffin, N. A. Yates, A. M. Bernick, K. T. Chapman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 10012.
- [13] V. Swali, N. J. Wells, G. J. Langley, M. Bradley, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4902.
- [14] D. Seebach, R. E. Marti, T. Hintermann, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1710.
- [15] Kommerziell erhältliche Poly(propylenimin)-Dendrimere wurden uns von DSM zur Verfügung gestellt; die Synthese und Reinigung wurde beschrieben: E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1308; C. Wörner, R. Mülhaupt, *ibid.* **1993**, *105*, 1367 bzw. **1993**, *32*, 1306.
- [16] I. Gitsov, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3785; *Macromolecules* **1993**, *26*, 6536.

## Redoxschaltbarer, excitonengekoppelter Circular dichroismus: eine neue Strategie für die Entwicklung molekularer Schalter\*\*

Steffen Zahn und James W. Canary\*

Die Entwicklung molekularer Schalter hoher Effizienz, guter Reversibilität und hoher Lebensdauer ist ein Ziel der Supramolekularen Chemie.<sup>[1]</sup> Wegen möglicher Anwendung in der Informationstechnologie<sup>[2–8]</sup> finden insbesondere elektrochemische Schalter viel Aufmerksamkeit. Molekulare Redoxschalter erfordern a) Komponenten, deren Strukturen und physikalische Eigenschaften elektrochemisch zwischen zwei Zuständen hin und her („ein“ und „aus“) geschaltet werden können,<sup>[3, 6–8]</sup> und b) genügend unterschiedliche optische Spektren der beiden Zustände, so daß sich diese adressieren lassen.<sup>[2, 4]</sup> Wir beschreiben hier, wie die redoxkontrollierte Änderung der Ligandenkonformation benutzt werden kann, um Redoxschalter zu entwickeln. Wir schufen so einen neuartigen molekularen Schalter mit reproduzierbaren redoxabhängigen optischen Eigenschaften; der Schalter sollte auch leicht an die Festkörpertechnologie adaptierbar sein.

Unser molekularer Redoxschalter basiert auf a) Komplexen, in denen das Metallzentrum in zwei Oxidationsstufen vorliegen kann und b) chiralen Liganden mit einfach zu unterscheidenden optischen Eigenschaften. Kupfer(I/II)-Komplexe sind besonders geeignet, weil bei ihnen ein schneller Ligandenaustausch stattfindet, was den Signalwechsel noch beschleunigt. Für dieses Projekt wurde (S)-N,N-Bis[(2-chinolyl)methyl]-1-(2-chinolyl)ethylamin, (S)- $\alpha$ -MeTQA als Ligand gewählt, da die Chinolingroupen sperrige starke Chromophore sind und durch die propellerähnliche Geometrie der Komplexe eine optimale Chromophororientierung erwartet wird. Es wurde angenommen, daß die Reduktion des sterisch anspruchsvollen Kupfer(II)-Komplexes zu einer Orientierungsänderung der 2-Chinolinarme relativ zur zentralen Molekülachse führt (Schema 1). Das excitonengekoppelte Circular dichroismus(CD)-Spektrum soll-

[\*] Prof. J. W. Canary, S. Zahn  
Department of Chemistry, New York University  
New York, NY 10003 (USA)  
Telefax: Int. + 212/260-7905  
E-mail: james.canary@nyu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 49170) gefördert.