

freiheit haben. Fréchet et al.<sup>[16]</sup> beobachteten ein ähnliches Verhalten bei der Ankupplung 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 Benzyletherinheiten z.B. ist vollständig löslich in H<sub>2</sub>O, aber unlöslich in CHCl<sub>3</sub>.

Die kombinatorische Synthese von Dendrimeren 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 Dendrimeren und klassischen Polymeren ein („Polyzellen“). Derzeit untersuchen wir ihre potentielle Verwendbarkeit als Katalysatoren und Phasentransfer-Reagentien.

Eingegangen am 7. Juli 1997 [Z10643]

**Stichwörter:** Dendimere · 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. Issberner, 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. Ardoin, 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 Boxtel, 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 Circulardichroismus: 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 addressieren 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*)-*α*-MeTQA als Ligand gewählt, da die Chinolingeruppen 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 Circulardichroismus(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

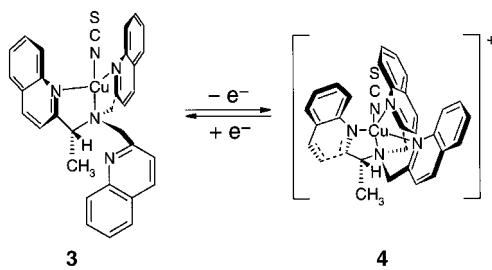
[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 49170) gefördert.

te mit der Oxidationsstufe des Kupferions variieren, da es entscheidend von der Entfernung und dem Diederwinkel zwischen den planaren Chromophoren abhängt.<sup>[9]</sup>

Um den freien Liganden (*S*)- $\alpha$ -MeTQA zu erhalten, wurde das 2-Aminomethylchinolinketimin von (+)-Pinanon<sup>[10]</sup> in asymmetrischer Synthese zu (*S*)-2-(1-Aminomethyl)chinolin umgesetzt. Eine einzige Umkristallisation des L-(+)-Weinsäuresalzes des chiralen primären Amins gab das erwünschte Produkt in 19% Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschüß von 99.7%. Alkylierung des enantiomerenreinen Amins mit 2-Bromomethylchinolin gab (*S*)- $\alpha$ -MeTQA in 81% Ausbeute. Die Kupferkomplexe **1** und **2** wurden durch



Mischen homogener Lösungen des Liganden und der entsprechenden Kupfersalze erhalten.<sup>[11, 12]</sup> Das UV/Vis Spektrum von **2** enthält das Signal eines d-d-Übergangs bei 691 nm ( $\epsilon = 202$ ), was darauf hindeutet, daß das Kupferion eher quadratisch-pyramidal als – wie erwünscht – trigonal-bipyramidal umgeben ist.<sup>[11, 13]</sup> Zugabe von NH<sub>4</sub>NCS (ein Äquivalent) resultiert in zwei d-d-Banden (719 nm,  $\epsilon = 202$ ; 867 nm,  $\epsilon = 296$ ), was für die Bildung eines trigonal-bipyramidalen Komplexes **4** spricht.<sup>[13]</sup> Ein Farbwechsel von **4** von türkis zu grün/gelb röhrt von einer Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT)-Bande her ( $\lambda = 420$  nm,  $\epsilon = 445$ ).<sup>[14]</sup> Cyclovoltammogramme der Kupferkomplexe in Acetonitril und Dimethylformamid sprechen für quasi-reversible Einelektronenübergänge ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \approx 1$ ) auf.<sup>[15]</sup>



Schema 1. Das Redoxsystem  $[\text{Cu}^{\text{I}}\{(\text{S})\text{-}\alpha\text{-MeTQA}\}](\text{NCS}) \mathbf{3}/[\text{Cu}^{\text{II}}\{(\text{S})\text{-}\alpha\text{-MeTQA}\}](\text{NCS})^{\text{+}} \mathbf{4}$ . Die Struktur von **3** wurde durch Analyse von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei mehreren Temperaturen, des CD-Spektrums und den Vergleich mit den Strukturdaten analoger Komplexe ermittelt.<sup>[13, 20]</sup> Die Struktur von **4** wurde aus den CD- und Vis-Spektren sowie dem Vergleich mit strukturell verwandten Kupfer(II)-Komplexen<sup>[15]</sup> abgeleitet.

CD-Spektren von **1** ( $A = 174$ ) und **2** ( $A = 455$ ) zeigen Kurven mit einem beachtlichen negativen und positiven Cotton-Effekt.<sup>[16]</sup> Die geteilte CD-Kurve, der Zusammenfall des Wendepunktes mit dem Wellenlängenmaximum der langwelligen Absorptionsbande des UV/Vis-Spektrums und die starke Intensität des Signals sind in Einklang mit einem excitonengekoppelten Mechanismus. Zugabe von je einem Äquivalent NH<sub>4</sub>NCS zu Lösungen von **1** und **2** resultierte in einem schwächeren Signal für **3** ( $A = 70$ ) und einem stärkeren Signal für **4** ( $A = 670$ ) (Abb. 1). Die Intensitäten für **4** waren so stark, daß gute Spektren selbst mit so kleinen Konzen-

trationen wie 700 nm erhalten werden konnten. Auf Quarz präparierte Filme des Komplexes **4** zeigen eine CD-Kurve, die in Muster und Vorzeichen ähnlich der in Abbildung 1 ist, aber eine wesentlich stärkere Intensität aufweist. Die Konzentration von **4** im Film wurde UV/Vis-spektroskopisch bestimmt. Der große Intensitätsunterschied in den CD-Spektren zwischen **3** und **4** war auch in den Filmen vorhanden.

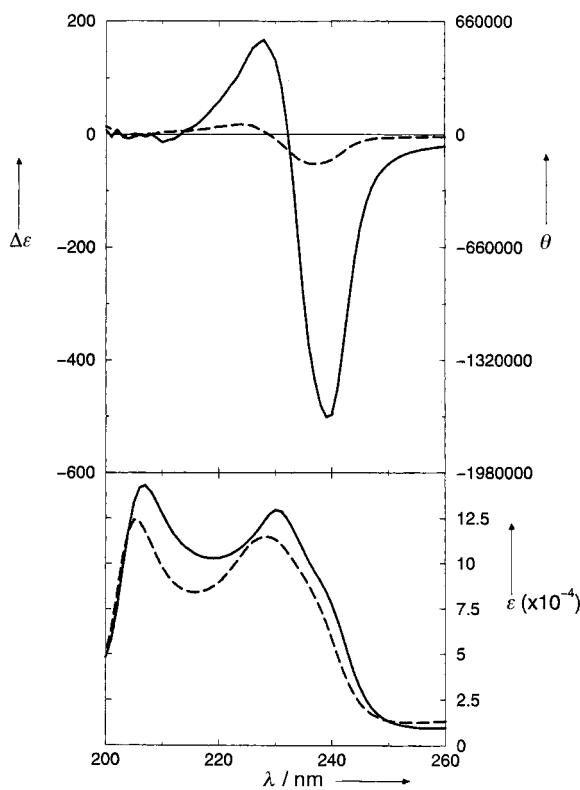


Abb. 1. Circular dichroism (oben) und UV/Vis-Spektren (unten) der Komplexe **3** (gestrichelte Linien) und **4** (durchgehende Linien). UV/Vis (5 μm) und CD-Spektren (0.3 mm) wurden in Methanol bei Raumtemperatur gemessen.  $\epsilon$  und  $\Delta\epsilon$  sind in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  angegeben.

Die quantitative Analyse der CD-Spektren<sup>[17]</sup> der Kupfer(I)-Komplexe **1** und **3** deutet darauf hin, daß die Zugabe von NCS<sup>-</sup> einen Chinolinarm des Liganden verdrängt, was dem Verhalten von anderen eng verwandten tripodalen Kupfer(I)-Komplexen ähnelt.<sup>[11]</sup> Folglich weist **3** ein excitonengekoppeltes CD-Couplet auf, **1** hingegen drei, die zusammen ein wesentlich intensiveres Spektrum geben. Die beachtlich stärkeren Intensitäten von **2** und **4**, verglichen mit analogen Bis(chinolin)-Liganden,<sup>[18]</sup> sind ebenfalls mit einer vierzähligen Koordination des Kupfer(II)-Ions vereinbar.

Um die Schaltfähigkeit der Systeme **1/2** und **3/4** zu beurteilen, wurden Redoxzyklen in Lösung durchgeführt und mit CD- und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Reduktion von **2** mit Ascorbinsäure gab CD- und UV/Vis-Spektren, die denen von **1** glichen. Die Reaktion von **1** mit Ammoniumpersulfat war langsam und erforderte 10 min Erwärmung auf 50 °C, um das CD-Signal von **2** zu erhalten. Dieser Prozeß wurde dreimal wiederholt, wobei jeder Zyklus ein weniger intensives UV/Vis-Spektrum für **1** lieferte. In Gegenwart von NCS<sup>-</sup>

konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden (Abb. 2). Nach Zugabe von Ascorbinsäure zu **4** wurde ein excitonengekoppeltes CD-Spektrum erhalten, das dem von **3** glich. Oxidation von **3** mit Ammoniumpersulfat bei Raumtemperatur führte sofort zum CD-Signal von **4**.<sup>[19]</sup> Auch nach fünf Cyclen war kein nennenswerter Rückgang in der Signalintensität zu beobachten, was die gute Reversibilität und Reproduzierbarkeit des chiroptischen Signales demonstriert.

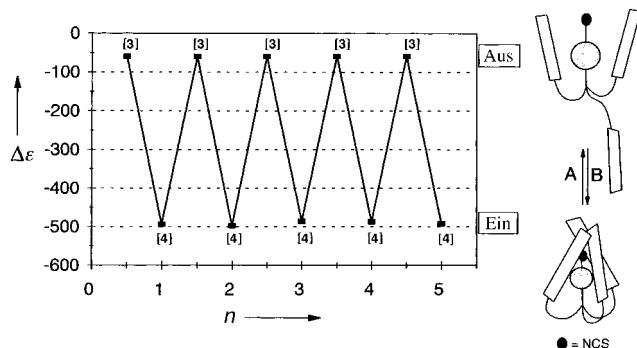


Abb. 2. Links: Auftragung von  $\Delta\epsilon$  gegen die Cyclenzahl  $n$  bei 240 nm in Methanol. Die Reduktionen von **4** zu **3** wurden mit Ascorbinsäure durchgeführt, die Oxidationen von **3** zu **4** mit Ammoniumpersulfat. Der durchschnittliche Intensitätsunterschied zwischen **3** und **4** ist  $\Delta\Delta\epsilon_{240} = 430$ .  $\Delta\Delta\epsilon_{240}$  ist die absolute Differenz der  $\Delta\epsilon$ -Werte des binären Systems bei 240 nm ( $\Delta\Delta\epsilon_{240} = |\Delta\epsilon_{240}(\text{ein})| - |\Delta\epsilon_{240}(\text{aus})|$ ). Rechts: Schematische Darstellung des dynamischen Verhaltens der Komplexe **3** und **4**, das zu den verschiedenen Chromophorkonformationen und so zu den „Ein/Aus“-Signalen führt. A = Reduktion, B = Oxidation.

Das Ausmaß der Änderung der chiroptischen Eigenschaften des Systems **3/4** ist beachtlich ( $\Delta\Delta\epsilon = 430$ ). Die niedrige Energiebarriere für die Änderung der Koordinationsgeometrie im System **3/4**, seine schnelle Reaktion, die hohen Signalintensitäten und die hohe Stabilität über mehrere Cyclen machen dieses Komplexpaar attraktiv für Anwendungen, die von leicht zu unterscheidenden „Ein“- und „Aus“-Signalen abhängen. Als nächstes untersuchen wir das Verhalten dieser Komplexe nach Immobilisierung auf leitfähigen Oberflächen.

Eingegangen am 18. Juli 1997 [Z 10703]

**Stichwörter:** Chirale Komplexe • Circular dichroismus • Kupfer • Molekulare Schalter

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, 273, 1686–1688.
- [3] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197–202.
- [4] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, 374, 790–792.
- [5] J. A. Wytko, C. Boudon, J. Weiss, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4469–4477.
- [6] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133–137.
- [7] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399–9400.
- [8] S. H. Kawai, S. L. Gilet, R. Ponsinet, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 285–293, zit. Lit.

- [9] *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, 1994.
- [10] A. Mi, X. Xiao, L. Wu, Y. Jiang, *Synth. Commun.* **1991**, 21, 2207–2212.
- [11] N. Wei, N. N. Murthy, Q. Chen, J. Zubietta, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1953–1965.
- [12] Die Komplexe **1** und **2** ergaben passende C,H,N-Analysen. Die Komplexe **3** und **4** wurden *in situ* aus **1** bzw. **2** und NH<sub>4</sub>NCS dargestellt.
- [13] N. Wei, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6093–6100.
- [14] M. Herve, A. Garnier, L. Tosi, M. Steinbuch, *Eur. J. Biochem.* **1981**, 116, 177–183.
- [15] Zum Beispiel: **1** wird in Acetonitril bei  $E_{1/2} = -49.9$  mV (Referenz: Fc/Fc<sup>+</sup> = 45.6 mV) reduziert (Fc = Ferrocen). Die Cyclovoltammogramme wurden unter N<sub>2</sub> mit einer Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, einer Platin-Hilfselektrode und einer Bezugselektrode (0.1 M AgNO<sub>3</sub> in MeCN) gemessen. Als Elektrolyt wurde 0.1 M (nBu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> verwendet. Die Messungen wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup> durchgeführt. Zugabe von SCN<sup>-</sup> resultierte in einer Verschiebung von  $E_{1/2}$  um –250 mV und verbesserte die Reversibilität der Voltammogramme. Weder Oxidation noch Reduktion von SCN<sup>-</sup> konnte während der Cyclovoltammetrie-Experimente beobachtet werden.
- [16] Amplitude(A): Differenz der  $\Delta\epsilon$ -Werte der Extrema der geteilten CD-Kurven ( $A = |\Delta\epsilon_{1,\text{C.E.}}| + |\Delta\epsilon_{2,\text{C.E.}}|$ )
- [17] W. Kauzmann, F. B. Clough, I. Tobias, *Tetrahedron* **1961**, 13, 57.
- [18] J. W. Canary, C. S. Allen, J. M. Castagnetto, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8484–8485.
- [19] NH<sub>4</sub>NCS wurde nach jeder Oxidation zugegeben, um durch Oxidation entstehende SCN<sup>-</sup>-Verluste auszugleichen. Oxidation mit kontrollierten Potential verhindert dieses Problem.
- [20] H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6809–6815.

## Neuartige Polyrotaxane durch Selbstorganisation: Hauptketten-Polyrotaxane mit Poly(esterkronenether)-Rückgrat\*\*

Caiguo Gong und Harry W. Gibson\*

Ein wichtiges Forschungsgebiet der Supramolekularen Chemie sind Rotaxane und Catenane.<sup>[1]</sup> Diese über physikalische Wechselwirkungen verknüpften Moleküle faszinieren immer wieder aufs neue. Polyrotaxane unterscheiden sich von herkömmlichen, kovalent vernetzten Polymeren in einer Reihe von Eigenschaften und sind deshalb intensiv untersucht worden.<sup>[1, 3–10]</sup> Polyrotaxane bestehen aus cyclischen und linearen Einheiten, die mechanisch miteinander verbunden sind und von denen eine Teil eines Makromoleküls ist. Die neuartigen Eigenschaften dieser Verbindungen sind häufig eine Folge ihres ungewöhnlichen Aufbaus. Daher ist das Design und die Synthese von Polyrotaxanen mit neuen Topologien für die Polymerchemie sehr wichtig. Zwei Rückgrat-Typen für die Hauptketten von Polyrotaxanen werden diskutiert:<sup>[1a, 1d]</sup> Typ **1** und **1'** sowie Typ **2** und **2'** (Schema 1).

[\*] Prof. H. W. Gibson, C. Gong  
Department of Chemistry  
Virginia Polytechnic Institute and State University  
Blacksburg, VA 24061 (USA)  
Telefax: Int. + 540/231-5902  
E-mail: hwgibson@vt.edu oder egong@vt.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation mit Individual Investigator Awards (DMR-93-20196 und DMR-97-06909) unterstützt.