

- Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1122.
- [6] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284.
- [7] G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842.
- [8] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] V. C. M. Smith, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2733.
- [10] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99.
- [11] Synthese des Liganden **3**: D. M. Bassani, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997** *134*, 897.
- [12] S. Serroni, G. Denti, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4251.
- [13] Genauere Angaben zur Synthese und den physikalischen Eigenschaften der Komplexe werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1a**:  $C_{120}H_{112}Fe_2Ru_2S_8 \cdot 2Cl \cdot 6PF_6 \cdot 3CH_3CN$ ; Datensammlung auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer bei 200 K, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator), monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/m$ ,  $a = 17.127(3)$ ,  $b = 29.381(6)$ ,  $c = 18.348(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 105.08(3)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8915(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 0.59 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3486$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.294 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 52.16^\circ$ ,  $-20 \leq h \leq 9$ ,  $-35 \leq k \leq 30$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ . Strukturlösung und -verfeinerung: 23755 Reflexe; von 12527 unabhängigen Reflexen [ $R(\text{int}) = 0.1231$ ] wurden 12526 zur Verfeinerung von 368 Parametern verwendet. Die Struktur wurde gegen  $F^2$  verfeinert (Völle-Matrixkleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung); GOF für  $F^2 = S = 1.073$ ,  $R1 = 0.1675$  [ $R1 = 0.2250$  (alle Werte)],  $wR2 = 0.4523$  [ $wR2 = 0.5358$  (alle Werte)]; max./min. Restelektronendichte:  $+1.556/-1.877 \text{ e \AA}^{-3}$ . Wegen der Anwesenheit beider Enantiomere wurden die Metallpositionen als eine 1:1-Mischung von Eisen und Ruthenium berechnet, was zu einer zentrosymmetrischen Raumgruppe führte. Die Struktur des kationischen Komplexes wurde isotrop verfeinert. Bei der Berechnung der Atompositionen in Ringen wurde außer bei den zentralen Pyrimidinringen eine Anordnung in regelmäßigen Sechsecken vorausgesetzt. Bei den Lösungsmittelmolekülen und den Anionen liegt erhebliche Fehlordnung vor; hier erfolgte die Verfeinerung isotrop nach einem Splitatom-Modell; nur die Positionen der Chloridionen wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoff-Positionen wurden berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101633“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843.
- [16] R. Glaser, *Struct. Chem.* **1990**, *2*, 479; *Chirality* **1993**, *5*, 272.
- [17] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390.

## $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Pyrrolringen: ein neuartiges Porphyrindimer

Spencer Knapp,\* Jayasree Vasudevan, Thomas J. Emge, Byron H. Arison, Joseph A. Potenza\* und Harvey J. Schugar\*

Das elektronische Kernstück des bakteriellen Lichtsammelsystems besteht aus zwei Bakteriochlorophyll-Chromophoren, die in  $\pi$ -Wechselwirkung miteinander stehen, dem „special pair“.<sup>[1]</sup> Sie unterscheiden sich von den benachbarten Antennen- und Hilfspigmenten durch eine völlige Überlappung der  $\pi$ -Systeme ihrer Pyrrol-1-Ringe.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung eines Modellsystems (**1**) für das „special pair“ (Abb. 1). Dabei handelt es sich um ein aminsubstituiertes, in Lösung dimerisierendes Zink(ii)-porphyrin, bei dem die Überlappung der  $\pi$ -Systeme ebenfalls auf einen Pyrrolring beschränkt ist.

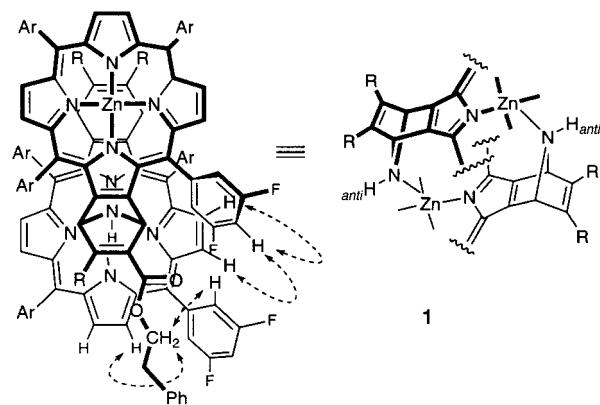


Abb. 1. Aufsicht und Teilstruktur-Seitenansicht von **1**. Durch ein ROESY-NMR-Experiment nachgewiesene Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten sind durch gestrichelte Pfeile markiert. Ar = 3,5-Difluorphenyl, R = 2-Phenylethoxycarbonyl.

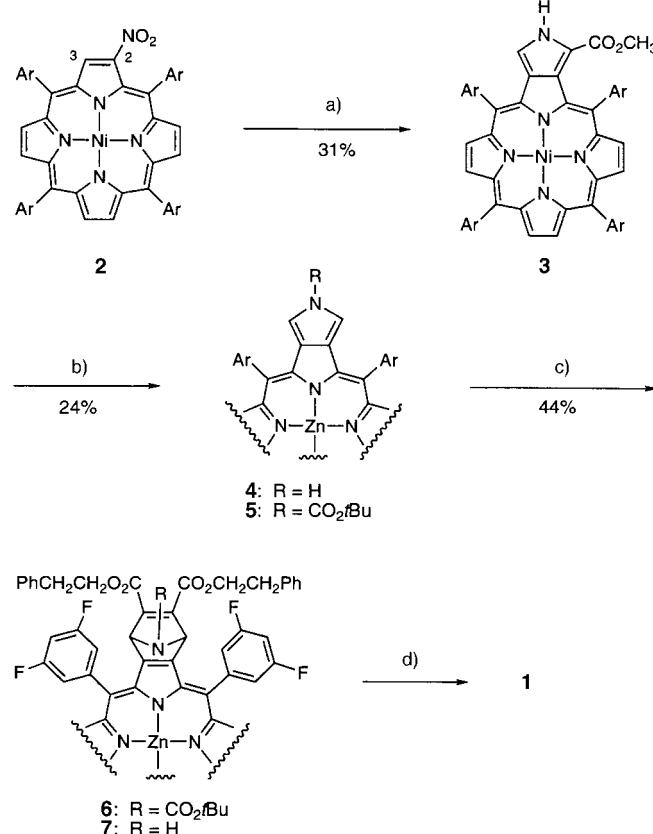
Zink(ii)-porphyrin-<sup>[3, 4]</sup> und Bakteriochlorindimere<sup>[5]</sup> wurden bereits aufgebaut durch die Einführung Zink-bindender, heterocyclischer Substituenten wie 2-Pyridyl oder 2-Imidazolyl an einem peripheren Kohlenstoffatom des Chromophors. Die Tendenz von Porphyrinoiden zur Bildung von  $\pi$ -Stapeln mit einer Stapeldichte von  $\approx 3.2 \text{ \AA}^{[6]}$  sowie die Größe, Orientierung und Position dieser Substituenten begünstigen die Bildung eines stabilen Dimers mit einer parallelen Anordnung der beiden  $\pi$ -Systeme, das in Lösung untersucht werden kann. Die Anordnung von überlappenden Pigmentkomponenten im bakteriellen Lichtsammelsystem weist spektroskopische und elektronische Charakteristika auf, die für

[\*] Prof. Dr. S. Knapp, Prof. Dr. J. A. Potenza, Prof. Dr. H. J. Schugar, Dr. J. Vasudevan, Dr. T. J. Emge  
Department of Chemistry  
Rutgers – The State University of New Jersey  
610 Taylor Road, Piscataway, NJ 08854–8087 (USA)  
Fax: (+1) 732-445-5312  
E-mail: knapp@rutchem.rutgers.edu  
Dr. B. H. Arison  
Merck Research Laboratories  
Rahway, NJ 07065 (USA)

die Photosynthese bedeutsam sind: rotverschobene Q<sub>y</sub>-Banden und möglicherweise weitere Absorptionen, die unter den intensiven, energiereicherem Übergängen der Hilfspigmente verborgen sind.<sup>[7]</sup> Daher sind der Aufbau und die Untersuchung von Modelldimeren mit ähnlicher Staffelung jeweils eines Pyrrolrings von Interesse.

Die für die Dimerisierung nötige, als Brücke zum Zinkatom des zweiten Chromophors dienende Gruppe muß aus geometrischen Gründen auf einer gedachten Achse senkrecht durch den Mittelpunkt der Bindung C2-C3 (siehe **2**) liegen und einige Å außerhalb und oberhalb des π-Perimeters ein freies Elektronenpaar haben. Diese Bedingungen werden durch einen an C2-C3 anellierten 7-Azabicyclo[2.2.1]heptadien-Ring erfüllt.

Die Nitrierung<sup>[8]</sup> von [5,10,15,20-Tetrakis(3,5-difluorophenyl)porphyrinato]nickel(II)<sup>[3,9]</sup> (81 % Ausbeute, Schema 1) lieferte das Mononitroderivat **2**, aus dem nach Barton und



Schema 1. Synthese von **1**. Ar = 3,5-Difluorphenyl. a) CNCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene (DBU), THF, tBuOH, 15 min Rückfluß. b) 1. 1proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in TFA, Raumtemperatur (RT), 1 h; 2. Zn(OAc)<sub>2</sub>, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 10 min; 3. LiCl, DMSO, 3 h Rückfluß; 4. (BOC)<sub>2</sub>O, 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5 min. c) 1. Acetylendicarbonsäuredi(2-phenylethyl)ester, Toluol, 15 min Rückfluß; 2. 10proz. TFA in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C, 4 h; 3. Zn(OAc)<sub>2</sub>, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 15 min. d) Spontane Dimerisierung in Lösung.

Zard<sup>[10]</sup> das Pyrroloporphyrin **3** erhalten wurde. Der Austausch<sup>[11]</sup> von Ni<sup>II</sup> gegen Zn<sup>II</sup> und die anschließende Decarboxylierung<sup>[12]</sup> führten zu **4**, aus dem dann das N-BOC-Derivat **5** erhalten wurde (BOC = *tert*-Butoxycarbonyl). Das so aktivierte<sup>[13]</sup> Dien reagierte mit Acetylendicarbonsäuredi(2-phenyl-

ylethyl)ester<sup>[14]</sup> zum Diels-Alder-Addukt **6**. Dabei wurden die Phenylethylgruppen eingeführt, um die Löslichkeit des Dimers zu verbessern. Die Entfernung des BOC-Rests mit Trifluoressigsäure (TFA) führte auch zum Verlust von Zn<sup>II</sup>, daher wurde dies erneut eingeführt. Man erhielt so das gewünschte Amin-verbrückte Porphyrin **7**.

**7** dimerisiert in Lösung offensichtlich zu **1**: Eine osmotrische Molekülmassenbestimmung einer Lösung in CHCl<sub>3</sub> (13.13 mg in 3 mL) lieferte einen Wert von  $M_r = 2304$  (ber. für C<sub>132</sub>H<sub>78</sub>F<sub>16</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>; 2367). Der Bereich der Q-Bande im UV/Vis-Spektrum (5.1 mg mL<sup>-1</sup>, Abb. 2) ähnelt dem anderer

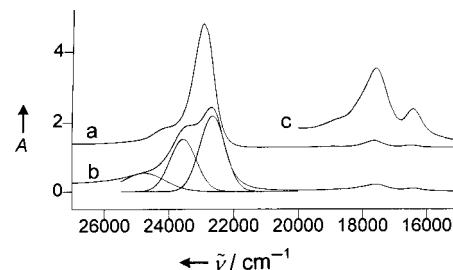


Abb. 2. UV/Vis-Spektren (CHCl<sub>3</sub>, 25°C): a) **7**·DMAP (Referenzmonomer; [7] = 5 × 10<sup>-4</sup> M, [DMAP] = 5 × 10<sup>-3</sup> M, 0.016 cm Schichtdicke, Offset A + 1.3); b) **1** (4.3 × 10<sup>-3</sup> M, 0.0027 cm Schichtdicke), aus der Dimerisierung von **7**; c) Q-Banden-Absorption von **1** wie in b), zehnfach vergrößert.

Porphyrine mit fünfach koordiniertem Zink(II), weist aber auch eine stark aufgespaltene Soret-Bande auf, die auf eine starke π-Wechselwirkung zwischen den Porphyrineinheiten hindeutet.<sup>[15]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) einer Lösung von **1** in CDCl<sub>3</sub> (2 mg in 0.5 mL) bei 23°C enthält die Signale einer einzigen Verbindung. Einige Signale stammen von stark abgeschirmten Protonen; diese können denen in der Nähe des Amin-N-Atoms zugeordnet werden: Das Signal des Amin-Protons liegt bei  $\delta = -2.01$ , das der Brückenkopf-Protonen bei  $-0.05$  und die der Ester- $\alpha$ -Methylen-Protonen bei 3.40. Nach Zugabe von 5 Äquiv. DMAP zur CDCl<sub>3</sub>-Lösung (DMAP hebt die Komplexbildung des Zink(II)-porphyrins durch den Aminoliganden auf<sup>[3]</sup>) treten diese Signale an den für ein DMAP-koordiniertes Monomer erwarteten Positionen auf, für die Brückenkopf-Protonen z. B. bei  $\delta = 4.94$ , für die  $\alpha$ -Methylen-Protonen bei  $\delta = 4.22$ .

In einem bei  $-10^{\circ}\text{C}$  durchgeführten 2D-ROESY-Experiment<sup>[4, 16]</sup> konnten die Signale aller Protonen eindeutig zugeordnet werden. Die Art der Staffelung der Untereinheiten von **1** wird am Abschirmungsmuster deutlich, da die Signale von Protonen in der Nähe der koordinierenden Aminogruppe bei signifikant höheren Feldstärken erscheinen als die weiter entfernt, aber sonst ähnlich umgebener Protonen. Besonders das Auftreten von Kreuzpeaks für Protonen verschiedener Untereinheiten (Abb. 1) belegt die räumliche Nähe der Ester-Methylengruppen eines Monomers zu den Pyrrol- und *endo*-*ortho*-H-Atomen der Arylreste des zweiten. Auch die verbleibenden Pyrrol-H-Atome und die *para*-H-Atome des darüberliegenden Arylrests sind demnach räumlich nah.

Nach einer Gauß-Dekonvolution<sup>[17]</sup> des Absorptionsspektrums einer Lösung von **1** in CHCl<sub>3</sub> (Abb. 2) erkennt man, daß die Soret-Bande der Referenzverbindung **7**·DMAP bei

22 900  $\text{cm}^{-1}$  aufgespalten ist ( $\tilde{\nu} = 23\,600$ , 22 700  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Aufspaltung ist mit  $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$  etwa so groß wie in selbst-koordinierenden Porphyrindimeren ( $890\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$ ), die entlang einer Kante überlappen, die aus den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen zweier Pyrrolringe und dem verbindenden *meso*-C-Atom gebildet wird.<sup>[4]</sup> Im Bereich der Q-Banden ähneln sich die Spektren von **7**·DMAP und von **1** qualitativ.<sup>[17, 18]</sup> In konzentrierteren Lösungen von **1** ( $5.1\text{--}12.9 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ist die Intensität aller Absorptionen gemäß dem Beer-Gesetz größer, während bei der schrittweisen Verdünnung der Lösung bis zu  $0.026 \text{ mg mL}^{-1}$  blauverschobene Q-Banden bei 19 200, 18 200 und 17 200  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar wurden, die für das Zink(II)-porphyrinmonomer **7** charakteristisch sind.<sup>[19]</sup>

Alle Versuche, Kristalle von **1** zu erhalten, schlugen fehl. Durch langsames Verdunsten eines Gemisches aus *p*-Xylol und  $\text{CHCl}_3$  (1/1) wurde allerdings das cyclische Zink(II)-porphyrin-Hexamer **8** (Abb. 3) in Form roter, rhombischer Kristalle

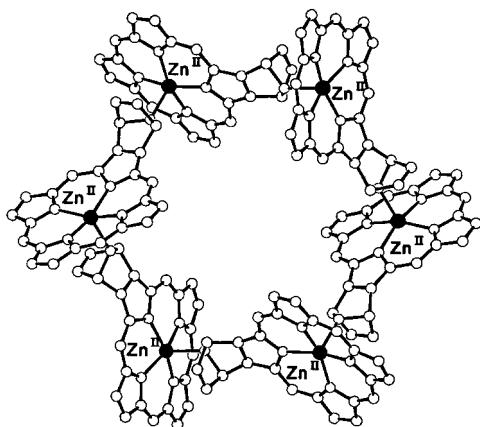


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung des hexameren Aufbaus in Kristallen von **8**; Blickrichtung entlang der dreizähligen Inversionsachse. H-Atome, Estergruppen, Difluorphenylgruppen und Solvatmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

erhalten.<sup>[20]</sup> Jedes Zinkatom in **8** koordiniert apikal so an das sekundäre Aminstickstoffatom einer benachbarten Untereinheit **7**, daß die Zinkatome wie bei selbst-koordinierenden Zink(II)-porphyrin- und Bakteriochlorindimeren quadratisch-pyramidal umgeben sind.<sup>[4, 5]</sup> Anders als bei den Dimeren, in denen die Porphyrinebenen fast parallel angeordnet sind, stehen benachbarte Porphyrinringe in **8** ungefähr orthogonal aufeinander (Abb. 4), ähnlich wie in einem Oligomer von [10,15,20-Triphenyl-5-(4-pyridyl)porphyrinato]zink(II)<sup>[22]</sup> und in anderen Metalloporphyrinen.<sup>[23]</sup> Die Soret-Banden der artiger orthogonaler Porphyrinsysteme sind nicht aufgespalten.<sup>[22, 23]</sup>

**1** und **8** unterscheiden sich auch in der Konfiguration der Aminogruppe: In **1** steht das freie Elektronenpaar *syn* zum Porphyrinring und die N-H-Bindung *anti*, im Hexamer **8** ist es umgekehrt. Daher kann **8** nicht direkt aus einer Trimerisierung von **1** resultieren, sondern beide müssen aus dem Monomer **7** entstehen. Dem NMR-Spektrum zufolge lösen sich Kristalle von **8** in  $\text{CDCl}_3$  unter Rückbildung von **1** auf. Der Aggregationsgrad von **7** ist also phasen-, konzentrations- und additivabhängig.

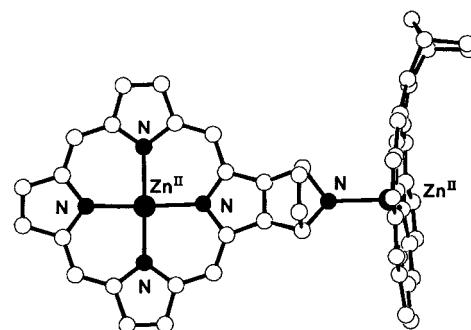


Abb. 4. Kugel-Stab-Darstellung zweier benachbarter Porphyrinringe von **8** im Kristall, Blickrichtung nahezu senkrecht zu einem der beiden Porphyrinringe.

Drei Strukturvarianten partiell  $\pi$ -überlappender Porphyrindimere sind nun also bekannt: Pyrrol-über-Pyrrol **1**, Kante-über-Kante<sup>[3, 4]</sup> und Pyrrol-über-Kante.<sup>[4]</sup> Die Veränderungen der Absorptionsspektren sind in den beiden ersten Fällen ähnlich: aufgespaltene Soret-Banden und kaum beeinflußte Q-Banden. Im Unterschied dazu weist das Spektrum des Pyrrol-über-Kante-Dimers<sup>[4]</sup> ungewöhnlich breite Soret-Banden und eine geringfügig aufgespaltene, niedrigerenergetische Q-Bande auf. Die Ursache für die Strukturabhängigkeit dieser Phänomene und anderer photophysikalischer Eigenschaften der Dimere und ihrer Radikalkationen (z. B. der Fluoreszenzpolarisation oder des Resonanz-Raman-Effekts) ist noch zu klären.

Eingegangen am 5. Januar, veränderte Fassung am 20. April 1998 [Z11327]

**Stichwörter:** N-Liganden · NMR-Spektroskopie · Photosynthese · Porphyrinoide · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] a) J. Deisenhofer, H. Michel, *Science* **1989**, *245*, 1463–1473; J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872–892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 829–847; b) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 8487–8491.
- [2] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517–521; b) J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **1996**, *4*, 581–597; c) H. Savage, M. Cyrklaff, G. Montoya, W. Kühlbrandt, I. Sinning, *Structure* **1996**, *4*, 243–252.
- [3] Y. Kobuke, H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4111–4112.
- [4] R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3980–3981.
- [5] J. Vasudevan, R. T. Stibrany, J. Bumby, S. Knapp, J. A. Potenza, T. J. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11676–11677.
- [6] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1–70.
- [7] Mögliche überlagerte Absorptionen sind z. B. höherenergetische Q-Banden, Soret-Banden und vorhergesagte „Ladungsresonanz“-Absorptionen. Für eine Diskussion dieser Absorptionen siehe: E. J. P. Lathrop, R. A. Freisner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3056–3066.
- [8] M. M. Catalano, M. J. Crossley, M. M. Harding, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1535–1536.
- [9] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445.
- [10] a) D. H. R. Barton, J. Kervagoret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587–7598; b) L. Jaquinod, C. Gros, M. M. Olmstead, M. Antolovich, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1475–1476.
- [11] H. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *41*, 1492–1496.
- [12] J. Tang, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7793–7802.

- [13] N. W. Gabel, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 301–303.
- [14] L. Verbit, R. L. Tuggey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, *17*, 49–54.
- [15] a) M. A. Thompson, M. C. Zerner, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5693–5700; b) M. A. Thompson, G. K. Schenter, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6374–6386.
- [16] H. Kessler, C. Griesinger, R. Kerssebaum, K. Wagner, R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 607–609.
- [17] Gauß-aufgelöste UV/Vis-Spektren: **7** DMAP:  $\lambda_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$  ( $\epsilon \times 10^{-3} \text{ mol cm L}^{-1}$ ) = 23800 (60), 22900 (400), 18800 (3), 17900 (22), 16500 (7); **1** ( $\epsilon$  ber. für die Konzentration von Zn<sup>II</sup>): 24880 (46), 23600 (130), 22700 (180), 18700 (5), 17600 (17), 16400 (7).
- [18] Eine kleinere Aufspaltung der relativ schwachen Q-Banden wird vom Excitonen-Kopplungs-Modell vorhergesagt: M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [19] K. M. Kadish, L. R. Shiue, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3623–3630.
- [20] Kristalle von **8** waren ohne Mutterlauge zerbrechlich und instabil. Ein Kristall ( $0.64 \times 0.64 \times 0.18 \text{ mm}$ ) und Mutterlauge wurden voneinander getrennt in eine Glaskapillare gebracht. Die Daten wurden bei 297 K aufgenommen (CAD-4-Diffraktometer, rotierende Cu-Anode, Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Messungen bei tiefen Temperaturen waren wegen des Zerbrechlichkeit des Kristalls nicht möglich. Kristallstrukturanalyse:  $\text{C}_{66}\text{H}_{39}\text{F}_8\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2.5\text{C}_8\text{H}_{10} \cdot 0.2\text{CHCl}_3$ ;  $M_r = 1472.67$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148);  $a = 42.183(4)$ ,  $c = 21.849(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 33670(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 18$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.307 \text{ g cm}^{-3}$ , 10108 Reflexe ( $2 < \theta < 42$ ), davon 5120 unabhängig, 3211 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (numerisch, SHELX-76<sup>[21a]</sup>). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode SHELXS-86<sup>[21b]</sup> gelöst und mit allen unabhängigen Daten gegen  $F^2$  verfeinert. Fehlordnungen in den Difluorophenyl- und Estergruppen und die Gegenwart von lose gebundenen Solvensmolekülen erforderten die Anwendung von Restraints für Entfernungs- und Auslenkungsparameter. Allerdings scheinen weder die Restraints schwerwiegend noch der zentrale Zink(II)-porphyrin-Teil strukturell fehlgeordnet zu sein. Eine Verfeinerung (SHELXL-97<sup>[21c]</sup> 5120 Reflexe, 973 Parameter, 820 Restraints) ergab  $R_F = 0.062$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_F = 0.150$  (alle Daten) und GOF = 0.94. Min./max. Restelektronendichte  $-0.3/0.3 e \text{ \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center als „supplementary publication no. CCDC-100975“ hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [21] a) G. M. Sheldrick, *SHELX76 Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Großbritannien, **1976**; b) G. M. Sheldrick, *SHELX86 Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1986**; c) G. M. Sheldrick, *SHELXL97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [22] E. B. Fleischer, A. M. Shacter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763–3769.
- [23] Einige Beispiele: a) A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, K. Y. Wild, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 122–125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 114–117; b) R. K. Kumar, S. Balasubramanian, I. Goldberg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 541–552; c) N. Kariya, T. Imamura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 833–839; d) K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, A. Ichimura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1625–1635; e) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2563–2565; f) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2567–2569; g) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1196–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1096–1099; h) M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 923–924; i) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315.

## Synthese von hochverzweigten Aminopolysacchariden

Jun-ichi Kadokawa,\* Mitsuru Sato, Masa Karasu, Hideyuki Tagaya und Koji Chiba

Dendritische Polymere wie Dendrimere und hochverzweigte (hyperbranched) Polymere haben ein stark verzweigtes Grundgerüst und weisen deutlich andere Eigenschaften als ihre linearen Analoga auf. Dendrimere mit perfekt verzweigter und monodisperser Struktur werden entweder durch eine divergente oder eine konvergente Synthese hergestellt.<sup>[1]</sup> Gewöhnlich erfordert die Herstellung von Dendrimeren allerdings zahlreiche Schritte zur Einführung und Abspaltung von Schutzgruppen sowie zur Reinigung.

Einfacher als Dendrimere können hochverzweigte Polymere, die nicht quervernetzt sind, aus Monomeren vom AB<sub>x</sub>-Typ mit  $x = 2$  oder 3 hergestellt werden. Zwar wurde das Konzept für Verbindungen dieses Polymertyps schon 1952 von Flory beschrieben,<sup>[2]</sup> doch wurden sie erst in den letzten Jahren synthetisiert und charakterisiert.<sup>[3]</sup> Seitdem hat das Interesse an diesen Verbindungen stark zugenommen, und viele Arbeiten über neuartige, hochverzweigte Polymere sind erschienen.<sup>[4]</sup> So wurden mehrfachverzweigte Glycopolymere und Glycodendrimere hergestellt, die Zuckerreste als endständige Gruppen tragen.<sup>[5]</sup> Über die Synthese eines hochverzweigten Polysaccharids wurde bisher nicht berichtet.

In Glycoproteinen an Zelloberflächen und in interzellulären Systemen wurden verschiedenste Oligosaccharide mit verzweigten Ketten gefunden.<sup>[6]</sup> Beispiele hierfür sind Oligosaccharide, die aus Kalbsthyroglobulin,<sup>[7]</sup> Immunoglobulinytpeptid<sup>[8]</sup> und Ovalbumin<sup>[9]</sup> isoliert wurden. Diese Oligosaccharide wurden bereits synthetisiert, so daß weitere Untersuchungen zu ihren ungewöhnlichen Strukturen und biologischen Funktionen durchgeführt werden können.<sup>[10]</sup> Auch die Synthese hochverzweigter Polysaccharide ist von Interesse, denn diese sollten außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen.

Wir berichteten kürzlich über die säurekatalysierte Polymerisation von benzylgeschützten Zucker-Dihydrooxazolmonomeren, die an Position 4 oder 6 eine freie Hydroxygruppe tragen, zu Aminopolysacchariden.<sup>[11]</sup> Die Polymerisation verläuft über die stereoreguläre Glycosylierung einer Alkoholfunktion mit dem Dihydrooxazolring<sup>[12]</sup> und liefert Aminopolysaccharide des natürlich vorkommenden Dibenzylchintintyps und des nichtnatürlich vorkommenden Typs. Diese Polymerisation ist nicht auf die Synthese von linearen Polysacchariden beschränkt, sondern kann unter Verwendung eines Saccharidmonomers vom AB<sub>2</sub>-Typ auf die Bildung von hochverzweigten Verbindungen ausgeweitet werden. Wir berichten im folgenden über die Synthese der hochverzweigten Aminopolysaccharide **2** durch die säurekatalysierte Poly-

[\*] Dr. J. Kadokawa, M. Sato, M. Karasu, Prof. Dr. H. Tagaya, Prof. Dr. K. Chiba  
Department of Materials Science and Engineering  
Faculty of Engineering, Yamagata University  
Yonezawa, Yamagata 992-0038 (Japan)  
Fax: (+81) 238-26-3413  
E-mail: tj321@dip.yz.yamagata-u.ac.jp