

- [9] J. R. Durig, W. H. Green, A. L. Marston, *J. Mol. Spectr.* **1968**, 2, 19–37.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**-AsF₆: Kristalle aus HF, kubisch, Raumgruppe *P*2₁3 (Nr. 198), *a* = 860.0(1) pm, *Z* = 4, *V* = 636.0(1) × 10⁶ pm³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.631 g cm⁻³, Kristallabmessungen = 0.18 × 0.18 × 0.18 mm³, MoK α -Strahlung (λ = 71.069 pm), $2\theta/\omega$ -Scans, $2\theta_{\text{max}}$ = 51.0°, *T* = 173(2) K; 3410 gemessene Reflexe, 384 unabhängige Reflexe, σ -Schranke 2.0; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 5.433 mm⁻¹, Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Synthese; SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, DENZO, SCALEPACK, 35 freie Parameter, Wasserstoffatome nicht aus ΔF bestimmt, *R* = 0.0283, *wR* = 0.0659, *R* = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen *F*² für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichte = -0.332/0.343 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410089 angefordert werden.
- [11] R. Minkwitz, H. Hartl, S. Schneider, M. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1404–1410.
- [12] I. Nahringerbauer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 315–318.
- [13] A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund, **1988**.

Eine konvergente Route zu metallorganischen Dendrimern aus Platin-Acetylid-Einheiten**

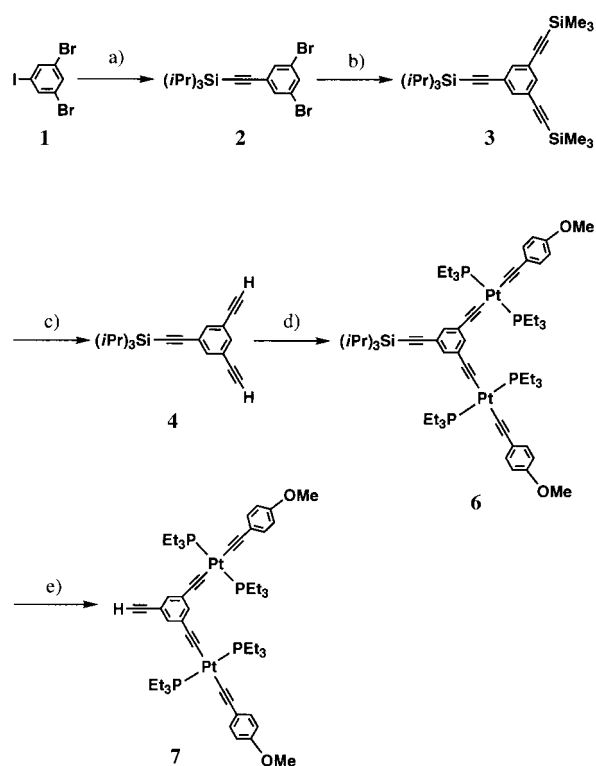
Kiyotaka Onitsuka, Masanori Fujimoto,
Nobuaki Ohshiro und Shigetoshi Takahashi*

Es besteht ein zunehmendes Interesse an der Entwicklung neuer Strategien zur Synthese wohldefinierter, nanometergroßer Makromoleküle mit spezifischen Funktionen. Dendrimere sind gleichmäßig verzweigt strukturiert und haben eine große, sphärische Gestalt; sie sind vielversprechend für Materialien mit neuartigen Eigenschaften.^[1] Eine Methode, die Dendrimere zu funktionalisieren, ist der Einbau von Übergangsmetallionen. Die meisten metallorganischen Dendrimere, über die bisher berichtet wurde, enthalten jedoch Metallionen entweder nur im Kern^[2] oder an der Oberfläche;^[3] metallorganische Dendrimere mit Übergangsmetallionen in jeder Generation sind bisher kaum untersucht worden.^[4] Da solche metallorganischen Dendrimere durch aufeinanderfolgende metallorganische Reaktionen aufgebaut werden, ist diese Strategie wegen der niedrigen Stabilität der metallorganischen Komplexe nur sehr eingeschränkt nutzbar.

Wir berichteten bereits über die Synthese von Platin-Acetylid-Dendrimern, in denen Triethynylmesitylen als verbrückender Ligand eingesetzt wurde, um einen 21kernigen Komplex aufzubauen, der ein Dendrimer der zweiten

Generation ist.^[5] Metall-Acetylid-Dendrimere lassen sich möglicherweise als Materialien mit neuartigen Eigenschaften einsetzen, zumal manche Metallacetylide einzigartige Eigenschaften aufweisen.^[6] Es wäre aber schwierig, die früher von uns angewendete Methode auf die Synthese von Dendrimern einer höheren Generation auszuweiten, da es, wenn keine Schutzgruppen eingesetzt wurden, großer Anstrengungen bedurfte, die resultierenden Dendrimere aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Hier berichten wir über eine effiziente Route zur Synthese eines metallorganischen Dendrimers mit Platin-Acetylid-Einheiten in der Hauptkette durch ein konvergentes Verfahren. Dabei kommen zwei Trialkylsilylschutzgruppen – Trimethylsilyl und Triisopropylsilyl – an der endständigen Acetylen-Einheit für die Synthese von Platin-Acetylid-Dendrimern zum Einsatz.^[7]

Die als verbrückende Liganden eingesetzten Triethynylbenzol-Derivate wurden, wie in Schema 1 dargestellt, geschützt. Die Behandlung von 1,3-Dibrom-5-iodbenzol **1** mit



Schema 1. Synthese von **7**. a) $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{iPr})_3$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (kat.), CuI (kat.), Et_2NH , Raumtemperatur (RT), Ausbeute quantitativ; b) $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (kat.), CuI (kat.), Et_3N , Benzol, Rückfluß, 90 %; c) K_2CO_3 (aq.), Aceton, Rückfluß, 95 %; d) $\text{Cl}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**5** (2 Äquiv.), CuI (kat.), Et_2NH , RT, 96 %; e) Bu_4NF , THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 95 %.

einem Äquivalent Triisopropylsilylacetylen bei Raumtemperatur führte in Anwesenheit eines $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ -Katalysators in Diethylamin zur selektiven Bildung des Mono(silylethynyl)-Derivates **2**, das durch Reaktion mit einem Überschuß an Trimethylsilylacetylen in Triethylamin unter Rückflußbedingungen quantitativ in das Tri(silylethynyl)-Derivat **3** überführt wurde.^[8] Da eine Triisopropylsilylgruppe gegenüber Basen weniger reaktiv ist als eine Trimethylsilylgruppe,^[7] konnte diese mit K_2CO_3 in Aceton selektiv entfernt

[*] Prof. Dr. S. Takahashi, Dr. K. Onitsuka, M. Fujimoto, N. Ohshiro
Institute of Scientific and Industrial Research
Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki
Osaka 567-0047 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-8459
E-mail: takahashi@sanken.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas; Metal-assembled Complexes, No. 10149228).

werden, was zu Verbindung **4** mit zwei terminalen Ethinylgruppen führte. *p*-Methoxyphenylethinyl-Platin-Einheiten (als mögliche Endgruppen unserer Dendrimere) wurden durch Reaktion von **4** mit zwei Äquivalenten des Platin-Komplexes **5** in Anwesenheit eines Cu-Katalysators bei Raumtemperatur eingeführt; dabei wurde der zweikernige Acetylid-Komplex **6** erhalten.^[9] Die Entfernung der Triisopropylsilylgruppe von **6** durch Behandlung mit Bu₄NF lieferte das Dendron der ersten Generation **7**.

Die Molekülstruktur von **7** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).^[10] Die Pt-C-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.992(9)–2.01(1) Å; da der *trans*-Einfluß einer Ethinylgruppe stärker ist als der eines

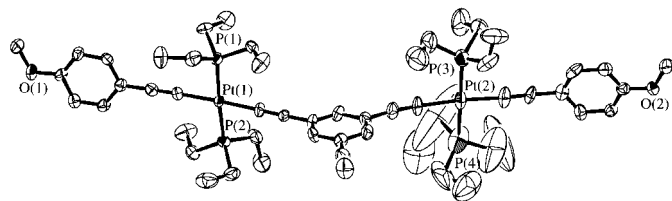
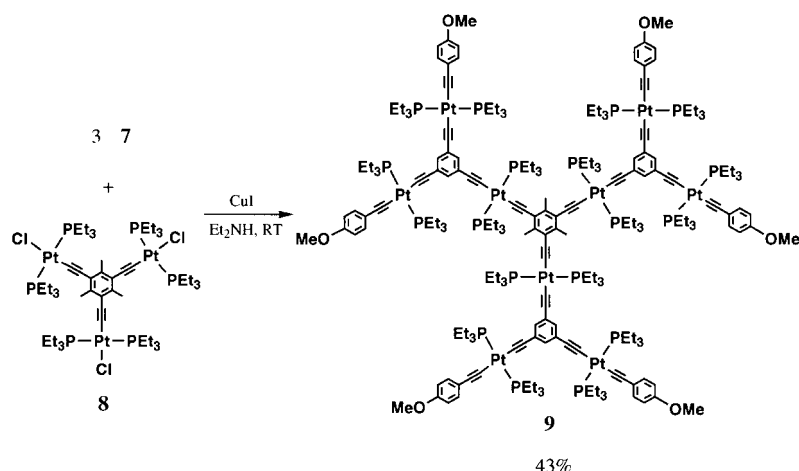


Abbildung 1. Struktur von **7** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Chloridliganden, sind sie ein wenig länger als die im Triethinylmesitylen-verbrückten Triplatinkomplex **8**.^[5] Die Koordinationsebenen um die Pt-Zentren in **7** stehen annähernd senkrecht zur Ebene des zentralen Arenrings und parallel zur Ebene der Arenringe der *p*-Methoxyphenylethinylgruppen; in **8** dagegen beträgt der Diederwinkel zwischen den Koordinationsebenen um die Pt-Zentren und der Ebene des zentralen Arenrings ca. 60°.^[5]

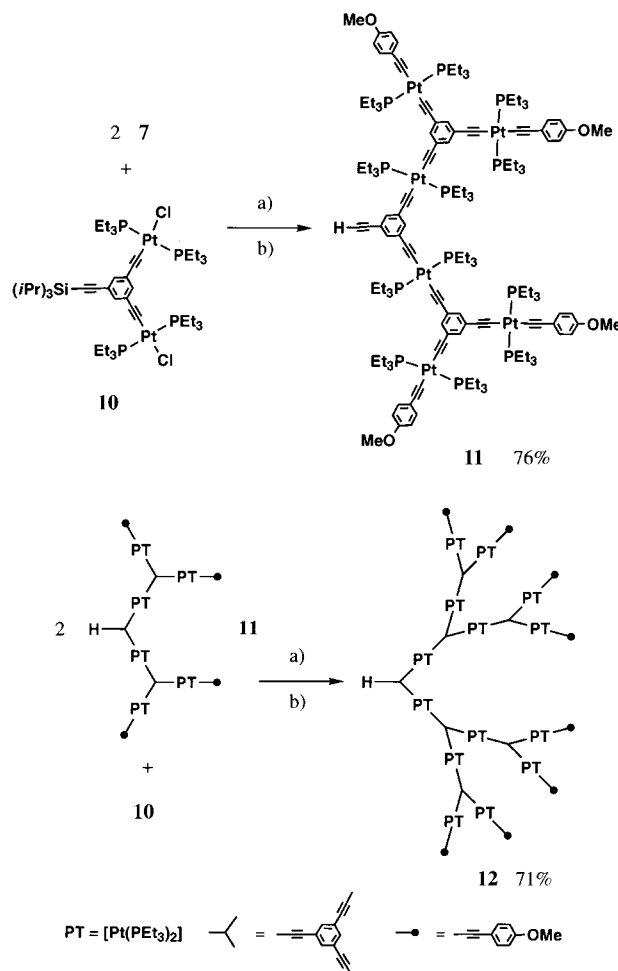
Das Dendrimere der ersten Generation **9**, das neun Pt-Zentren enthält, wurde durch Reaktion von **7** mit dem Kern-Komplex **8** (Molverhältnis 3:1) hergestellt (Schema 2). Das ¹H-NMR-Spektrum von **9** enthält zwei Singulets bei δ = 2.57 und 3.78 im Verhältnis 1:2; das erste Signal läßt sich den Methylprotonen der zentralen Mesitylen-Einheit zuordnen und das andere den Methoxyprotonen der Endgruppe. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **9** enthält zwei Singulets bei δ = 10.88 (*J*_{Pt,P} = 2381 Hz) und 11.10 (*J*_{Pt,P} = 2392 Hz) im Verhältnis 2:1 für die Phosphanylgruppen an den sechs äußeren bzw.



Schema 2. Synthese von **9**.

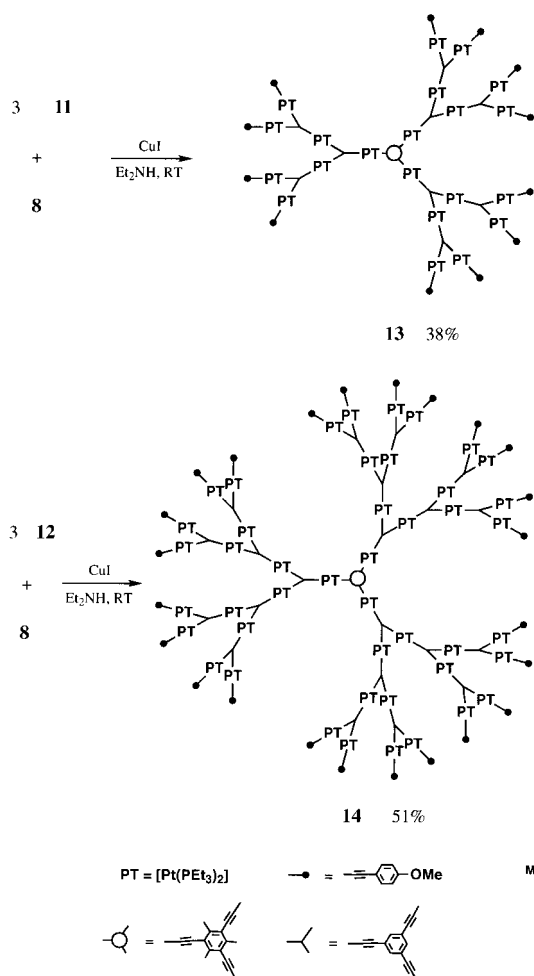
drei inneren Platinzentren. Diese Daten sind mit der erwarteten Struktur von **9** im Einklang und werden durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse gestützt.

Das Dendron der ersten Generation **7** konnte durch Reaktion mit **10** im Molverhältnis 2:1 und anschließende Entfernung der Triisopropylsilylgruppe erfolgreich zum Dendron der zweiten Generation **11** erweitert werden (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **11** und **12**. a) CuI (kat.), Et₂NH, RT; b) Bu₄NF, THF, –78 °C → RT.

Die analoge Reaktion von **10** mit **11** führte zur Bildung des Dendrons der dritten Generation **12**. Die Reaktionen von **11** und **12** mit **8** (Molverhältnis 3:1) führten zur Bildung der Dendrimere der zweiten bzw. dritten Generation **13** bzw. **14** (Schema 4). Das ¹H-NMR-Spektrum von **14** (Abbildung 2) ist, obwohl es sich um ein extrem großes Molekül (*M*_r = 25 840) handelt, sehr einfach, was auf eine hochsymmetrische Struktur hinweist. Die beiden Singulets der zentralen Mesityleneinheit und der Methoxyendgruppe liegen bei δ = 2.57 bzw. 3.77; das Intensitätsverhältnis ist 1:8, was die für **14** vorgeschlagene Struktur stützt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **14** enthält nur zwei Signale bei δ = 10.84 (*J*_{Pt,P} = 2381 Hz) und 11.04 (die Kopplungskonstante *J*_{Pt,P}

Schema 4. Synthese von **13** und **14**.

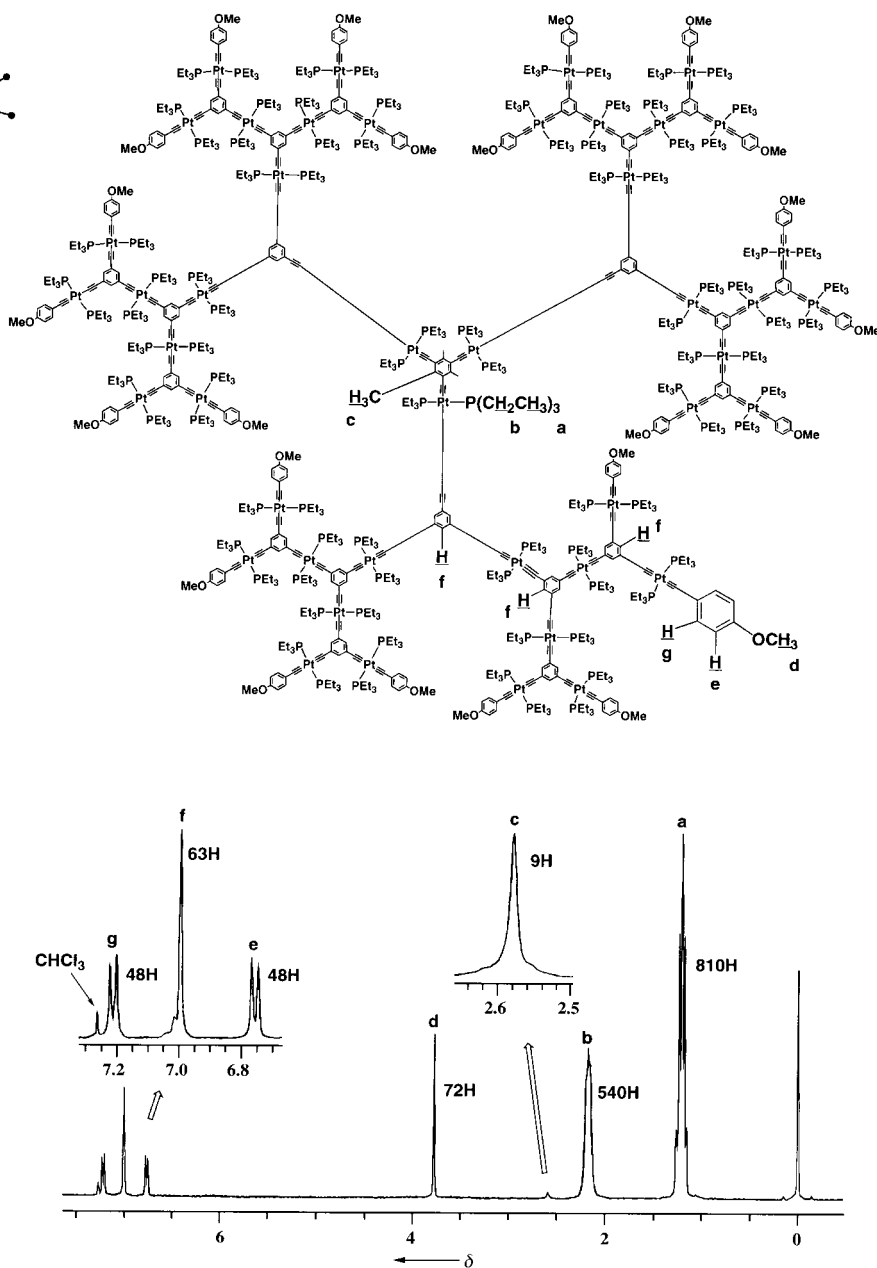
konnte nicht ermittelt werden, da die Signale der Satelliten zu schwach waren) im Verhältnis von ca. 14:1. Das Signal bei $\delta = 11.04$ wird den zentralen sechs Phosphanylgruppen, das erste den anderen 84 Phosphoratomen zugeordnet. Die Verbindung **14**, die 45 Platinzentren enthält, ist eines der größten Organo-Übergangsmetall-Dendrimere und gehört zu den Materialien von Nanometergröße.

Wir haben hiermit eine Methode zur effizienten Synthese sehr großer Platin-Acetylid-Dendrimere mit bis zu 45 Pt-Zentren durch ein konvergentes Verfahren entwickelt, bei dem zwei verschiedene Trialkylsilylgruppen eingesetzt werden. Diese Methode kann möglicherweise auch für die Synthese anderer Metall-Acetylid-Dendrimere angewendet werden, denn es sind bereits einige stabile Übergangsmetall-Acetylid-Komplexe bekannt.^[9, 11]

Eingegangen am 9. September 1998 [Z12396]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**,
38, 689–692

Stichwörter: Alkinkomplexe • Dendrimere • Platin

- [1] Übersichten: a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. G. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138; b) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; d) H.-F. Chow, T. K.-K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8543; e) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem./Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck.
- [2] a) 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; b) V. J. Catalano, N. Parodi, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 537; c) C. B. Gorman, B. L. Parkhurst, W. Y. Su, K.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1141; d) C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4023.
- [3] a) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**,

Abbildung 2. Struktur und ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) von **14**.

- 372, 659; b) D. Seyferth, T. Kugita, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 5362; c) Y.-H. Liao, J. R. Moss, *Organometallics* **1996**, *15*, 4307; d) M. Bardaji, M. Kustos, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, *16*, 403; e) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Belsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7613.
- [4] a) S. Campagna, G. Denti, S. Serrori, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 211; b) S. Achar, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 43; c) W. T. S. Huck, L. J. Prins, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6240.
- [5] a) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1996**, 871; b) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 569, 195.
- [6] a) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *82*, 139; b) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 3; c) T. Kaharu, H. Matsubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 43; d) T. Kaharu, R. Ishii, T. Adachi, T. Yoshida, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 687.
- [7] a) Y.-F. Lu, C. W. Harwig, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4202; b) O. Lavastre, L. Ollivier, P. H. Dixneuf, S. Sibandhit, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5495; c) M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English, C. A. Johnson, T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956.
- [8] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [9] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 291.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **7**: $C_{54}H_{78}O_2P_4Pt_2$ ($M_r = 1273.28$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 24.461(3)$, $b = 10.286(3)$, $c = 22.814(4)$ Å, $\beta = 106.50(1)^\circ$, $V = 5503(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.536 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 52.10 \text{ cm}^{-1}$, -75°C , ω - 2θ -Scan, $6 < 2\theta < 55^\circ$, R (R_w) = 0.051 (0.061) für 559 Parameter, 6391 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, 12638 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert. GOF = 1.07. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102875“ 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).
- [11] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. G. Matison, S. K. Roy, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1955.