

wurden in den berechneten Positionen berücksichtigt; max./min. Restelektronendichte $1.06\text{--}0.89\text{ e Å}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115498“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Das Sammeln von Licht und die Energieübertragung in neuen konvergent aufgebauten Dendrimeren**

Sylvain L. Gilat, Alex Adronov und Jean M. J. Fréchet*

Ein Charakteristikum dendritischer Makromoleküle sind die zahlreichen peripheren Kettenenden, die alle einen einzigen Kern umgeben.^[1] Wenn es gelänge, eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen diesen vielen Kettenenden und dem Initiatorkern (dem Brennpunkt) des Dendrimers einzuführen, könnte der Kern des Makromoleküls durch Ereignisse beeinflußt werden, die ursprünglich mit weitaus höherer Wahrscheinlichkeit an der Peripherie des Dendrimers eintraten.^[2] Nach diesem Prinzip gelang es uns, durch die Funktionalisierung eines Dendrimers mit geeigneten, miteinander wechselwirkenden Chromophoren, eine lichtsammelnde Antenne aufzubauen.^[3] In diesen Farbstoff-tragenden Dendrimeren wird das Licht von den zahlreichen peripheren Chromophoren auf den zentralen fluoreszierenden Kern fokussiert; die Effizienz ist bemerkenswert hoch und der Mechanismus unabhängig von der dendritischen Struktur. Diese neue Strategie unterscheidet sich also von allen früheren Ansätzen zum Energie- oder Elektronentransfer in dendritischen Strukturen,^[4] bei denen die Übertragung durch „Through-bond“- oder „Hopping“-Prozesse erfolgte.

Die Anordnung der terminalen Chromophore sorgt für einen großen Gesamtquerschnitt zur Energieaufnahme, sie wirkt in den vorliegenden Makromolekülen als Antenne bei der Sammlung von Licht; der zentrale Farbstoff (Abbildung 1) dagegen fungiert als Fluoreszenzsonde, deren Emission anzeigt, daß die Energie tatsächlich auf eine einzige, räumlich begrenzte Stelle übertragen wurde. Darüber hinaus tragen sowohl die peripheren Chromophore als auch der zentrale Farbstoff zur Absorption des gesamten Makromole-



Abbildung 1. Molekülmodell (MM3) des G-4-Dendrons. Die peripheren Donorchromophore umgeben den zentralen Acceptor (dunkelgrau dargestellt).

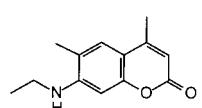
küls bei. Ihre individuellen Absorptionen erfolgen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, so daß die Absorption des gesamten Makromoleküls besonders breit ist und einen größeren Spektralbereich abdeckt als der zentrale Farbstoff allein. Durch den Energietransfer wird diese breite Absorption in eine schmale Emission des zentralen Laserfarbstoffs umgewandelt. Solch ein Farbstoff-tragendes Dendrimer ist also eine räumliche und spektrale Fokussierseinrichtung: Die Energie eines jeden Photons beliebiger Wellenlänge, das irgendwo in dieser Anordnung von Chromophoren absorbiert wird, wird auf einen einzigen Punkt übertragen und in Form einer relativ schmalbandigen Emission wieder abgegeben.

Dieser Vorgang erinnert an den primären Prozeß bei der Photosynthese, bei dem Sonnenenergie, die irgendwo in einer Anordnung von Hunderten von Chlorophyllmolekülen absorbiert wird, mit hohem Wirkungsgrad auf ein einziges Reaktionszentrum übertragen wird.^[5] Für Dendrime gilt, je höher die Generation, desto größer ist die Zahl der endständigen Gruppen, die den Kern umgeben,^[1] und desto größer ist der Querschnitt für die Energiesammlung. Mit der Generation G- x ($x = 1\text{--}4$) nimmt auch der mittlere Abstand zwischen dem Kern und den peripheren Gruppen zu. Bedenkt man die Größe dendritischer Makromoleküle,^[1] ist eine Energieübertragung von der Peripherie zum Kern über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen am wahrscheinlichsten. Nach Försters Theorie^[6, 7] nimmt die Effizienz der Energieübertragung mit der inversen sechsten Potenz des Abstands zwischen den beteiligten Chromophoren ab. Es mußte also geprüft werden, ob diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung stark genug ist, um eine – auch bei höheren Generationen – effiziente Energieübertragung zu erreichen.

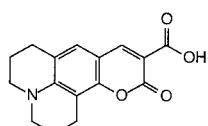
Um dieses Konzept zu verwirklichen, unterzogen wir die kommerziell erhältlichen Chromophore im Hinblick auf ihre Eigenschaften einer sorgfältigen Prüfung.^[8] Wir entschieden uns schließlich für den Laserfarbstoff Cumarin 2 als endständigen Donorchromophor und für Cumarin 343 als fokalen Acceptorfarbstoff (Schema 1). In diesen Molekülen kommt es infolge ihrer hohen Extinktionskoeffizienten und großen

[*] Prof. J. M. J. Fréchet, A. Adronov
Department of Chemistry, 718 Latimer Hall
University of California at Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-643-3079
E-mail: frechet@ccchem.berkeley.edu
S. L. Gilat
Bell Laboratories, Murray Hill, NJ 07974 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das AFOSR-MURI-Programm und ein Graduate Research Stipendium (A.A.) von der Eastman Kodak Company unterstützt.



Cumarin 2
 $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm (20 000)}$
 $\lambda_{\text{em}} = 435 \text{ nm}$



Cumarin 343
 $\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm (44 300)}$
 $\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$

Schema 1. Strukturen und spektrale Eigenschaften der Donor- und Acceptorfarbstoffe. Die zugehörigen Extinktionskoeffizienten [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] sind in Klammern angegeben.

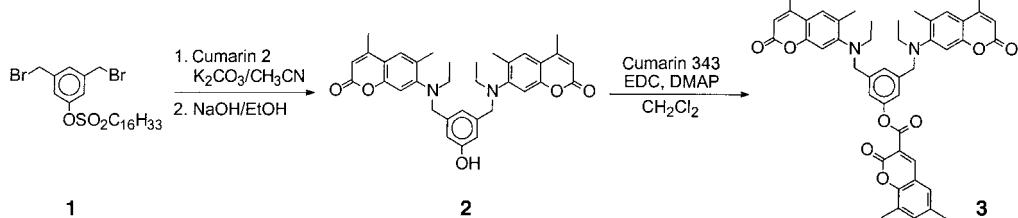
Dipolmomente, die für eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung notwendig sind, im angeregten Zustand zu einer günstigen intramolekularen Ladungsübertragung. Dieses Chromophorenpaar erfüllt die grundlegende Forderung für einen Energietransfer: Die Donoremissionsbande überlappt deutlich mit der Acceptorabsorptionsbande (Resonanzbedingung). Außerdem erfährt die Emission von Cumarin 2 eine starke Stokes-Verschiebung, was die Wahrscheinlichkeit für eine Selbstlöschung zwischen den zahlreichen peripheren Chromophoren vermindert. Des Weiteren werden diese Cumarine wegen ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und ihrer Löslichkeit – ein entscheidender Vorteil beim Aufbau von Makromolekülen mit mehreren Chromophoren – intensiv in Farbstofflasern genutzt und sind deshalb kommerziell in hoher Reinheit (> 99 %) zugänglich.

Nach Auswahl der Chromophore galt es, eine Synthesestrategie zu entwickeln, mit der die Kettenenden eines konvergenten dendritischen Poly(arylether)-Gerüsts durch Umsetzung mit der nucleophilen Aminogruppe von Cumarin 2 und der Brennpunkt durch Reaktion mit der elektrophilen Säurefunktion von Cumarin 343 funktionalisiert werden können. Die Reaktivität ist hinsichtlich der Polarität im Vergleich zur „klassischen“ konvergenten Synthese von Poly(arylether)-Dendrimeren, die von Hawker und Fréchet^[9] beschrieben wurden, genau umgekehrt. Die Verteilung reaktiver Gruppen auf dem Dendron und damit auch auf dem Monomer mußte umgekehrt werden, damit die gleichen effizienten Kupplungsreaktionen verwendet werden konnten. Deshalb wurde anstelle des üblicherweise eingesetzten 3,5-Dihydroxybenzylalkohols beim Aufbau der „umgekehrten“ dendritischen Struktur ein Hexadecansulfonyl-geschütztes 3,5-Bis(brommethyl)phenol (**1**, Schema 2)^[10] als AB₂-Monomer verwendet. Der erste Schritt bei der Herstellung des Farbstoff-tragenden Poly(arylether)-Dendrons^[11] der Generationen 1 bis 4 war der nucleophile Angriff von zwei Cumarin-2-Molekülen auf die Benzylbromidfunktionen des geschützten Monomers. Das resultierende Farbstoff-tragende

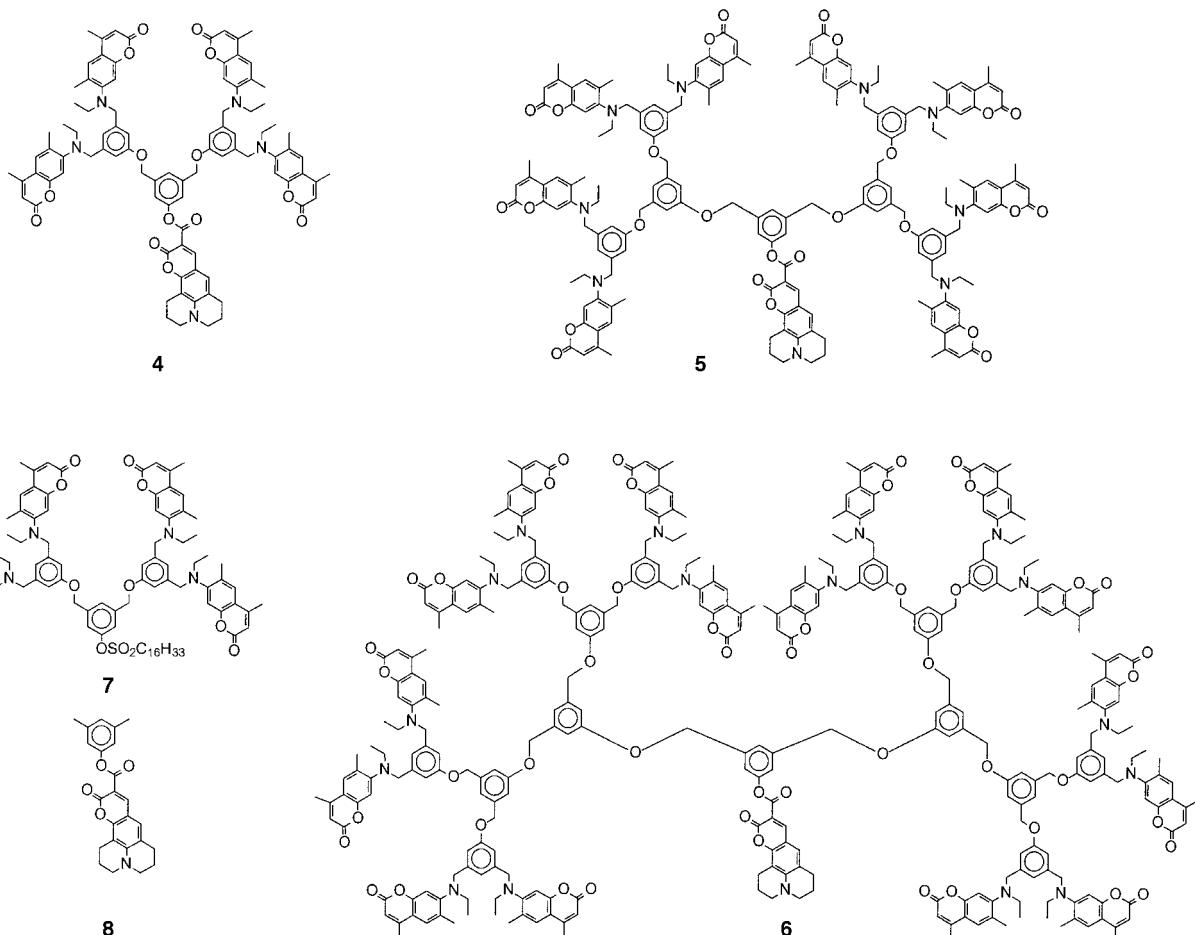
Fragment wurde dann durch Erhitzen mit Natriumhydroxid in absolutem Ethanol unter Rückfluß von den Schutzgruppen befreit. Die Verknüpfung des resultierenden Phenols **2** mit Cumarin 343 mit *N*'-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimid (EDC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in CH₂Cl₂ lieferte das vollständig Farbstoff-substituierte Dendron erster Generation **3**. Gemäß der konvergenten Strategie der Dendrimersynthese^[9] wurde das G-1-Phenol **2** mit dem AB₂-Monomer zum geschützten Fragment der zweiten Generation verknüpft, das vier Cumarin-2-Farbstoffmoleküle enthält. Die Abspaltung der Schutzgruppen und die Kupplungsschritte wurden wiederholt, um die G-2- und G-3-Dendronen **4** und **5** zu erhalten, die sowohl mit Cumarin 2 als auch mit Cumarin 343 funktionalisiert sind (Schema 3). Das Fragment der vierten Generation wurde mit Natriumethoxid in DMF entschützt. Durch die Verknüpfung des Phenols vierter Generation mit Cumarin 343 wurde das vollständig Farbstoff-substituierte G-4-Makromolekül **6** erhalten. Diese Synthesestrategie ermöglicht auch den Zugang zu Modellverbindungen mit dem gleichen Arylethergerüst, aber ohne den Acceptorfarbstoff im Brennpunkt (**7**) oder ohne Donorchromophore an der Peripherie (**8**). Die Reinheit aller Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch und durch matrixunterstützte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit-(MALDI-TOF)-Massenspektrometrie (Abbildung 2) sorgfältig kontrolliert; besondere Aufmerksamkeit galt dabei der vollständigen Funktionalisierung der Farbstoff-tragenden Dendrone.

Die optischen Eigenschaften jeder der beiden miteinander wechselwirkenden Komponenten wurden anhand der Modellverbindungen **7** und **8** untersucht.^[7] Wie erwartet überlappen die Emissionsbande der Donoreinheit und die Absorptionsbande des Acceptorfragments deutlich, so daß eine hocheffiziente Energieübertragung möglich wird (Abbildung 3). Des Weiteren läßt sich die hohe Wahrscheinlichkeit eines Heterotransfers gegenüber einem Homotransfer durch den Vergleich dieser großen spektralen Überschneidung (in Abbildung 3 grau hervorgehoben) mit der sehr schwachen Überlappung der Absorptions- und Emissionsbanden der Donoreinheit (schwarz) verdeutlichen. Während erstere die Energieübertragung zum zentralen Farbstoff repräsentiert, steht letztere für den konkurrierenden Prozeß der Selbstlöschung zwischen den endständigen Chromophoren.

Abbildung 3 zeigt außerdem, daß das Absorptionsmaximum jedes Donor- oder Acceptorfragments genau einem Minimum der jeweils komplementären Einheit entspricht. Es ist daher möglich, entweder die Donorchromophore oder den Acceptorfarbstoff selektiv anzuregen; das garantiert eine zuverlässige Energieübertragung und vereinfacht die Datenanalyse erheblich. Besonders wichtig ist, daß eine Energieübertragung über das Dendrimergerüst sicher ausgeschlossen werden kann, weil die Poly(arylether)struktur selbst oberhalb von 310 nm nicht absorbiert: Tatsächlich ist



Schema 2. Synthese des vollständig Farbstoff-substituierten G-1-Dendrons.



Schema 3. Strukturen der Farbstoff-tragenden Dendrimere G-2 (4), G-3 (5) und G-4 (6) sowie der Modelldonor- (7) und der Modellacceptor-Verbindung (8).

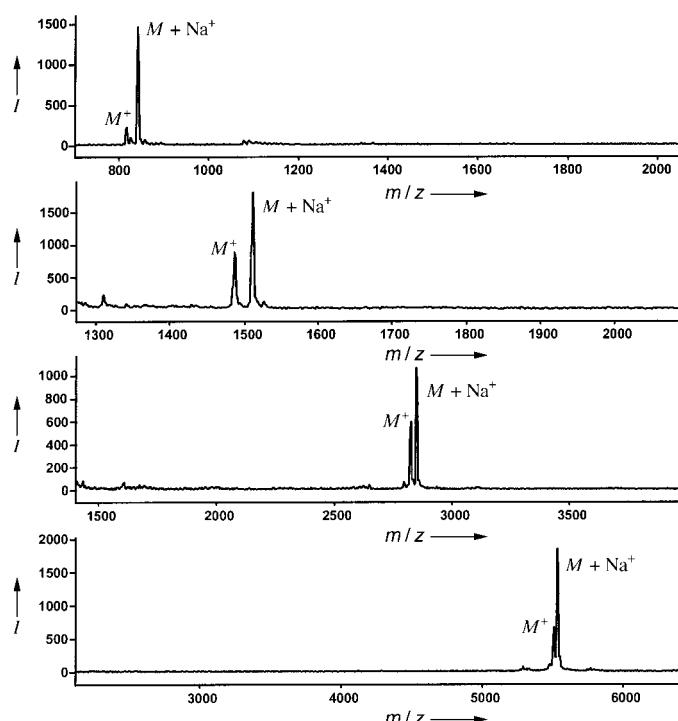


Abbildung 2. MALDI-TOF-Massenspektren der Dendrimere G-1 bis G-4 (3–6; von oben nach unten).

kein Energiebandabstand innerhalb des inneren dendritischen Gerüstes klein genug, um zur Energie der Donoremission (418 nm) zu passen oder zur Energie der einfallenden Photonen bei Anregung der peripheren Chromophore mit Licht der Wellenlänge $\geq \lambda_{\max}$ (343 nm).

Die Absorption des gesamten Makromoleküls entspricht in jeder Generation recht genau der Summe der Beiträge der einzelnen Fragmente. Dies beweist nicht nur die Gültigkeit des Modells, sondern deutet auch darauf hin, daß die beiden Laserfarbstofftypen im Grundzustand innerhalb des gleichen Dendrons nicht miteinander wechselwirken. Folgerichtig nimmt die Absorptionskapazität des Dendrimers als Funktion der Zahl terminaler Chromophore zu, und die Effizienz der lichtsammelnden Antenne steigt mit der Dendrimergeneration.

Die Fähigkeit, die von der dendritischen, peripheren Antenne absorbierte Energie auf den zentralen Farbstoff zu fokussieren, ist in Abbildung 4 für das G-3-Dendron dargestellt. Der Anregung der terminalen Chromophoren bei 343 nm folgt die effiziente Energieübertragung auf den Kern und führt hauptsächlich zur alleinigen Fluoreszenz des fokalen Farbstoffs bei 470 nm (Bande b). Dagegen wird bei der Anregung der gleichen peripheren Chromophore in der G-3-Modellverbindung ohne den fokalen Acceptorfarbstoff nur deren einzige Emission bei 418 nm beobachtet (wie in Abbildung 3 für die G-2-Modelldonorverbindung gezeigt).

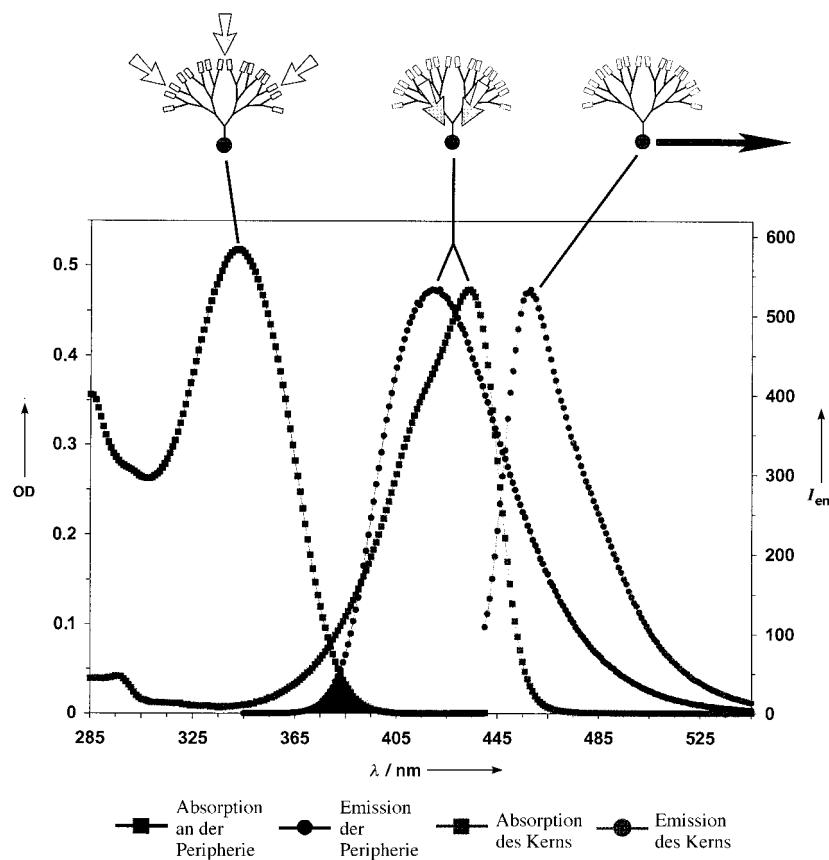


Abbildung 3. Absorptions- und Emissionsspektren der G-2-Modelldonor- und -acceptorfragmente in Toluol. Die überlappenden Bereiche von Hetero- und Homotransfer sind grau bzw. schwarz schattiert hervorgehoben.

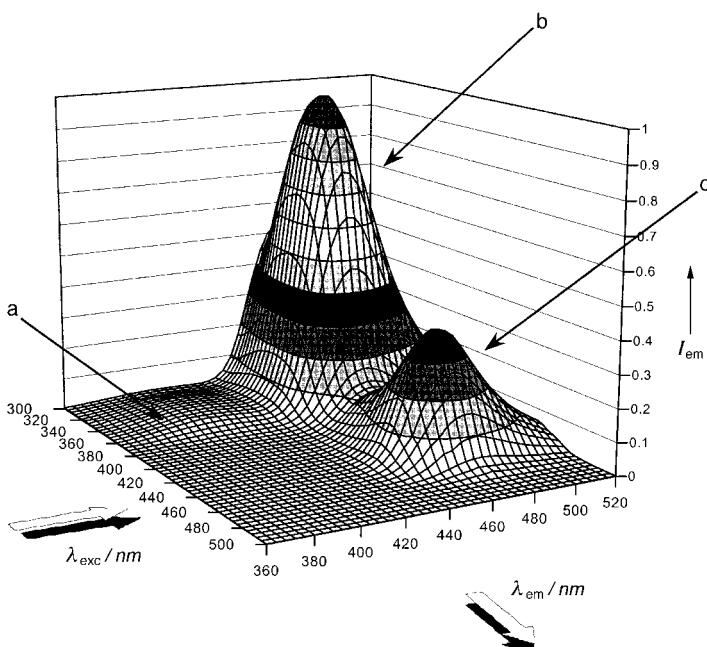


Abbildung 4. Gesamtfluoreszenz des G-3-Dendrons ($c = 1.17 \times 10^{-6} \text{ M}$). a) Spontane Emission der peripheren Farbstoffe; b) Emission des zentralen Farbstoffs nach der Energieübertragung von den peripheren Chromophoren; c) Emission des zentralen Farbstoffs bei direkter Anregung. Alle Emissionsspektren wurden hinsichtlich leichter Schwankungen in der Anregungsintensität korrigiert, indem für jede Anregungswellenlänge die relative Lampenleistung rechnerisch eliminiert wurde.

Die zentrale Cumarineinheit fungiert als „Senke“ oder als räumliche Fokussiereinrichtung, die Energie von der Peripherie des Dendrimers ableitet. Die geringe Intensität der Fluoreszenz beim Emissionsmaximum λ_{em} der peripheren Farbstoffe (Abbildung 4, Bande a) beweist, daß die Fluoreszenzlösung bemerkenswert effizient ist; die Emission des zentralen Chromophors (Bande b) deutet darauf hin, daß die aufgenommene Energie nicht strahlungslos abgegeben, sondern tatsächlich an einer örtlich begrenzten Stelle empfangen wurde und dazu verwendet wird, den fokalen Farbstoff anzuregen.

Für jede gegebene Generation des vollständig markierten Dendrons kann die Effizienz der Energieübertragung auf verschiedene Arten bestimmt werden.^[7a] Eine Methode beinhaltet den Vergleich des Absorptionspektrums mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum, das bei der Emissionswellenlänge λ_{em} des fokalen Chromophors aufgenommen wurde. Werden diese beiden Spektren auf das Absorptionsmaximum λ_{max} des zentralen Farbstoffs normiert, steht die Intensitätsabnahme bei λ_{max} der peripheren Chromophore im Anregungsspektrum bezogen auf die Absorption des zentralen Farbstoffs für den Energieverlust beim Übertragungsschritt.^[12] Für G-1 bis G-3 ist die Ähnlichkeit zwischen den beiden normierten Spektren bemerkenswert groß und beweist, daß die

Energieübertragung mit sehr hoher Effizienz (nahezu 100 %) erfolgt. Die Effizienz beginnt bei G-4 abzunehmen: Werden die peripheren Farbstoffeinheiten bei ihrem λ_{max} -Wert angeregt, ist eine spontane Fluoreszenz im Emissionspektrum zu beobachten.^[11] Eine quantitativer Analyse der Effizienz des Energietransfers umfaßt die Untersuchung der Fluoreszenzlösung der Donorfarbstoffe durch den Acceptor.^[7a] Tatsächlich nimmt die Intensität der Fluoreszenz der Donorfarbstoffe in Gegenwart des Acceptors in den ersten drei Generationen um mehr als das 40fache ab, was auf eine Effizienz beim Energietransfer von über 97 % hinweist. In der vierten Generation war die Lösung etwas weniger ausgeprägt, und die Effizienz der Energieübertragung sank auf 86 %. In den synthetisierten Verbindungen ist also bis zur vierten Generation eine effiziente Energieübertragung möglich.

Abbildung 4 veranschaulicht das Prinzip einer Einrichtung zur Fokussierung spektraler Energie. Unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge wird nahezu die gesamte absorbierte Energie zur Anregung der fokalen Farbstoffeinheit verwendet und schließlich in Form einer schmalbandigen Emission von diesem abgegeben. Im direkten Vergleich zur sensibilisierten Anregung der fokalen Farbstoffeinheit führt die räumliche Fokussierung der Energie in diesen Molekülen bei den höheren Generationen (G-3 und G-4) außerdem zu einer Fluoreszenzverstärkung (siehe Banden b und c in Abbildung 4). Da die Fluoreszenzquantenausbeute des zen-

tralen Farbstoffs groß ist, ist das gesamte Makromolekül ein wirksames molekulares optisches Gerät mit ausgezeichneten Absorptions- und Emissionseigenschaften und nur sehr geringen Energieverlusten.

Unser Ansatz zur Energieübertragung ist von einmaliger Flexibilität, da prinzipiell auch jede andere dendritische Struktur zum Aufbau dieses molekularen photoaktiven Gerätes verwendet werden kann. Dabei werden nicht nur die speziellen Eigenschaften dendritischer Polymere (hohe Löslichkeit, Bearbeitbarkeit, genaue Charakterisierung und wohldefinierte Struktur) zum Aufbau von Anordnungen mit mehreren Chromophoren genutzt, sondern auch die Möglichkeit, über die Wahl des dendritischen Gerüstes eine weitere wichtige Eigenschaft in der Struktur zu verankern, z.B. die Affinität gegenüber einer Zelle, einem Protein oder einem Wirkstoff, eine spezifische Viskosität, einen spezifischen Glasübergang oder die Fähigkeit zur Elektron/Loch-Übertragung. Des weiteren kann ein beliebiges Chromophorenpaar verwendet werden, solange es den Anforderungen für eine gegenseitige Wechselwirkung gerecht wird. Infolgedessen kann die Emissionswellenlänge eines solchen molekularen Gerätes prinzipiell im gesamten sichtbaren Bereich liegen, eine entscheidende Eigenschaft für das Design lichtemittierender Materialien. Daher sind solche Farbstofftragenden Dendrimere vielversprechende Kandidaten für eine Vielzahl von Anwendungen: für die Katalyse (Spaltung und Freisetzung eines photoaktiven Wirkstoffs oder Abbau einer lichtempfindlichen toxischen Substanz), als Display- oder Mapping-Verstärker, für die niederenergetisch stimulierte Emission,^[13] für die Umsetzung von Sonnenenergie, für die spektrale und räumliche Refokussierung von Licht in Ummantelungen von Glasfaseroptiken und in organischen optischen Medien usw.

Experimentelles

Die Absorptionsspektren ($OD_{max} < 0.1$) wurden (soweit nicht anders vermerkt) in Toluol mit einem Uvicon-933-Spektrophotometer aufgenommen. Die Extinktionskoeffizienten wurden nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnet, das von allen Verbindungen bis zu einer optischen Dichte (OD) von mindestens 0.6 befolgt wird. Die Emissions- und Anregungsspektren wurden von den gleichen Proben und in den gleichen Küvetten (1 cm) mit einem ISA/SPEX-Fluorolog-3.22 aufgenommen, das mit einer 450-W-Xe-Lampe, Doppelanregungs- und Doppelemissionsmochromatoren sowie einem digitalen photonenzählenden Photomultiplier bestückt war. Die Spaltbreiten wurden sowohl bei der Anregung als auch bei der Emission auf 1.3 nm eingestellt. Zeitliche und Wellenlängen-Schwankungen der Lampenintensität wurden mit einer Festphasen-Silicium-Photodiode als Referenz korrigiert. Die Spektren wurden außerdem bezüglich Unregelmäßigkeiten des Photomultipliersignals mit λ und bezüglich des Gangunterschieds zwischen der Probe und der Referenz durch Multiplikation mit Emissions- und Anregungseichkurven korrigiert, die mit dem Gerät erstellt wurden. Die Photostabilität der Farbstofftragenden Dendrone wurde durch die Kontrolle der Emissionsintensität des zentralen Farbstoffs bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} der peripheren Chromophore sichergestellt: Nach 1 h Bestrahlung konnte keine photochemische Zersetzung nachgewiesen werden. Massenspektrometrische Messungen nach dem MALDI-TOF-Verfahren wurden mit einem Perseptive-Biosystems-Voyager-DE-Spektrometer im Delayed-extraction-Modus und mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV durchgeführt. Die Proben wurden aus Lösungen des zu analysierenden Stoffes (5 mg mL⁻¹ in THF) und der Matrix (*trans*-Indolacrylsäure, 10 mg mL⁻¹ in THF) im Verhältnis 1:20 hergestellt.

Synthese von G-1 (**3**): Eine Mischung aus **1** (0.590 g, 1.04×10^{-3} mol), Cumarin 2 (0.674 g, 3.10×10^{-3} mol, 3 Äquiv.) und K_2CO_3 (0.576 g, 5.43×10^{-3} mol, 5 Äquiv.) wurde in 27 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst und 72 h in einer Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde dann abgekühlt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Produkt wurde mit einer 8:2-Mischung aus CH_2Cl_2 und Ethylacetat als Elutionsmittel chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Ausbeute 582 mg, 67%). Die Abspaltung der Schutzgruppen von diesem G-1-Fragment (0.475 g, 5.65×10^{-4} mol) gelang durch 3 h Erhitzen unter Rückfluß in Ethanol (200 mL), das 10 Äquiv. NaOH enthielt. Das entschützte Produkt, $(C_2)_2-[G-1]-OH$, wurde chromatographisch (Kieselgel; CH_2Cl_2 /Ethylacetat, 8/2) isoliert (82%). Zur Herstellung des vollständig Farbstoff-substituierten G-1-Verbindung^[11] wurde das entschützte Phenol **2** (0.100 g, 1.81×10^{-4} mol) mit Cumarin 343 (0.103 mg, 3.62×10^{-4} mol, 2 Äquiv.), EDC (0.086 g, 4.53×10^{-4} mol, 2.5 Äquiv.) und DMAP (0.005 g, 3.62×10^{-5} mol, 0.2 Äquiv.) in CH_2Cl_2 gemischt und ca. 14 h unter Argon bei Raumtemperatur gerührt (93%).

Die Dendrimere höherer Generation^[12] wurden durch sukzessives Verknüpfen von **2** mit dem Monomer **1**, Abspalten der Schutzgruppen und dann Verknüpfen entweder mit Cumarin 343 (zum vollständig Farbstoff-substituierten Dendron) oder mit dem Monomer (zur Verbindung der nächsten Generation) hergestellt. Man beachte, daß die Abspaltung der Schutzgruppen von G-4 in DMF statt in Ethanol durchgeführt wurde.

3: ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 0.99 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.96 (m, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.36 (d, J = 1.0 Hz, 6H), 2.75 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.87 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.99 (q, J = 7.0 Hz, 4H), 3.33 (q, J = 6.1 Hz, 4H), 4.14 (s, 4H), 6.10 (q, J = 1.0 Hz, 2H), 6.68 (s, 2H), 6.97 (s, 1H), 7.03 (s, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.33 (s, 2H), 8.47 (s, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.82, 18.56, 18.72, 20.05, 21.11, 27.41, 46.23, 49.97, 50.36, 56.57, 105.75, 107.67, 109.10, 112.54, 114.81, 119.47, 120.46, 124.91, 126.60, 127.33, 129.51, 139.87, 149.11, 150.12, 151.22, 152.43, 152.65, 153.70, 158.50, 161.59, 162.80; MS (MALDI-TOF): m/z : 818.53 [M^+], 842.03 [$M+Na^+$], ber.: 819.95, 842.94; UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 343 (25000), 437 nm (45000).

4: ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 1.01 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.99 (m, 4H), 2.37 (s, 24H), 2.78 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.90 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.00 (q, J = 7.0 Hz, 8H), 3.36 (q, J = 6.4 Hz, 4H), 4.13 (s, 8H), 3.84 (s, 4H), 6.10 (s, 4H), 6.80 (s, 4H), 6.86 (s, 2H), 6.88 (s, 4H), 6.98 (s, 1H), 7.26 (s, 2H), 7.31 (s, 1H), 7.35 (s, 4H), 8.48 (s, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.86, 14.10, 18.56, 18.71, 20.03, 21.07, 22.63, 25.26, 25.59, 27.39, 31.57, 34.64, 46.25, 49.97, 50.35, 56.62, 67.95, 69.29, 105.61, 105.74, 107.63, 108.99, 112.45, 113.16, 114.66, 119.49, 120.43, 126.55, 127.33, 129.36, 138.78, 139.94, 149.15, 150.08, 151.34, 152.42, 152.61, 153.74, 158.90, 161.56, 162.70; MS (MALDI-TOF): m/z : 1486.61 [M^+], 1510.88 [$M+Na^+$], ber.: 1490.75, 1513.74; UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 343 (45000), 438 nm (40000).

5: ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 0.99 (t, 3J = 7.0 Hz, 24H), 1.96 (m, 4H), 2.34 (s, 48H), 2.75 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.87 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.99 (q, J = 7.0 Hz, 16H), 3.33 (m, 4H), 4.12 (s, 16H), 4.95 (s, 8H), 5.06 (s, 4H), 6.08 (q, J = 1.2 Hz, 8H), 6.80 (s, 8H), 6.85 (s, 4H), 6.86 (s, 8H), 6.93 (s, 1H), 6.99 (s, 4H), 7.06 (s, 2H), 7.30 (s, 2H), 7.32 (s, 9H), 8.44 (s, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.84, 18.53, 18.67, 20.01, 20.04, 21.03, 25.57, 27.37, 35.38, 46.22, 49.92, 50.32, 56.59, 67.94, 69.35, 69.66, 105.42, 105.67, 107.53, 108.95, 112.42, 113.16, 113.30, 114.64, 118.97, 119.48, 120.37, 122.96, 126.53, 127.27, 129.30, 138.64, 138.90, 139.90, 149.16, 150.01, 151.40, 152.39, 152.58, 153.71, 158.34, 158.95, 159.09, 161.49, 162.73; MS (MALDI-TOF): m/z : 2828.37 [M^+], 2852.23 [$M+Na^+$], ber.: 2832.37, 2855.35; UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 343 (82000), 441 nm (39000).

6: ¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 48H), 1.93 (m, 4H), 2.32 (s, 96H), 2.70 (m, 2H), 2.81 (m, 2H), 2.98 (q, J = 7 Hz, 32H), 3.33 (m, 4H), 4.10 (s, 32H), 4.94 (s, 16H), 5.02 (s, 8H), 5.09 (s, 4H), 6.05 (s, 16H), 6.78 (s, 16H), 6.84 (s, 24H), 7.00 (s, 8H), 7.05 (s, 4H), 7.06 (s, 4H), 7.12 (s, 2H), 7.31 (s, 16H), 8.44 (s, 1H); ¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.86, 18.52, 18.68, 25.59, 46.24, 56.53, 67.96, 69.69, 108.91, 112.41, 113.15, 113.33, 114.62, 120.37, 126.54, 129.26, 138.73, 138.86, 139.89, 152.38, 152.57, 153.69, 158.95, 159.18, 161.45; MS (MALDI-TOF): m/z : 5515.05 [M^+], 5534.46 [$M+Na^+$], ber.: 5515.59, 5538.58; UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 344 (152000), 442 nm (38000).

Eingegangen am 4. November 1998 [Z 12615]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1422–1427

Stichwörter: Chromophore · Dendrimere · Energieübertragung · Molekulare optische Geräte

- [1] a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; b) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710–1715; c) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker in *Synthesis and Properties of Dendrimers and Hyperbranched Polymers, Comprehensive Polym. Sci.*, 2nd Suppl. (Hrsg.: S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 140; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] a) A. Bar-Haim, J. Klafter, R. Kopelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6197–6198; b) A. Bar-Haim, J. Klafter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1662–1664.
- [3] a) D. Ng, J. E. Guillet, *Macromolecules* **1982**, *15*, 724–727; b) L. Jullien, J. Cancell, B. Valeur, E. Bardez, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2582–2584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2438–2439; c) L. Jullien, J. Cancell, B. Valeur, E. Bardez, J.-P. Lefèvre, J.-M. Lehn, V. Marchi-Artzner, R. Pansu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5432–5442; d) J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Prathapan, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10578–10592; e) J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, R. J. Donohoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181–11193; M. S. Vollmer, F. Würthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stümpfig, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 260–269.
- [4] a) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944–2950; b) P. Belsler, A. von Zelewsky, M. Frank, C. Seel, F. Vögtle, L. De Cola, F. Barigelli, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4076–4086; c) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26–34; d) Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 83–87; e) C. Devadoss, P. Bharati, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635–9644; f) P.-W. Wang, Y.-J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, *3*, 237–241; g) G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354–4360.
- [5] 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) W. Kühlbrandt, *Nature* **1995**, *374*, 497–498.
- [6] a) T. Förster, *Z. Naturforsch. A* **1949**, *4*, 319–327; b) T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7–17; c) L. Stryer, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 819–846; d) B. Wieb Van Der Meer, G. Coker III, S.-Y. Simon Chen, *Resonance Energy Transfer, Theory and Data*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [7] a) J. Bourson, J. Mugnier, B. Valeur, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *92*, 430–432; b) J. Mugnier, J. Pouget, J. Bourson, B. Valeur, *J. Lumin.* **1985**, *33*, 273–300; c) B. Valeur in *Fluorescent Biomolecules, Methodologies and Applications* (Hrsg.: D. M. Jameson, G. D. Reinhart), Plenum, New York, **1989**, S. 269–303; d) B. Valeur in *Molecular Luminescence Spectroscopy, Part 3, Vol. 77* (Hrsg.: S. G. Schulman), Wiley, New York, **1993**, Kap. 2.
- [8] Für die optischen Eigenschaften kommerzieller Farbstoffe siehe die Kataloge von Kodak oder Molecular Probes.
- [9] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647.
- [10] T. L. Tyler, J. E. Hanson, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 356–357.
- [11] Synthese, ausführliche Charakterisierung und quantitative photophysikalische Eigenschaften dieser Verbindungen: S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] L. Stryer, R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, *58*, 719–726.
- [13] M. Beggan, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao, *Nature* **1997**, *389*, 466–469.

Regioselektive Reduktion von NAD⁺-Modellverbindungen mit [Cp*Rh(bipy)H]⁺: Struktur-Aktivitäts-Beziehungen und mechanistische Aspekte der Bildung von 1,4-NADH-Derivaten**

H. Christine Lo, Olivier Buriez, John B. Kerr und Richard H. Fish*

Es besteht immer noch großes Interesse an praktikablen Methoden zur Regeneration des Coenzyms 1,4-NADH, der reduzierten Form von Nicotinamidenadenindinucleotid (NAD⁺), auf dem Gebiet der Biokatalyse, wo enzymatische Reduktionen zur Synthese chiraler organischer Verbindungen von Bedeutung sind.^[1a, b] Die Überführung von NAD⁺ in 1,4-NADH durch enzymatische, chemische, photochemische und elektrochemische Methoden ist intensiv untersucht worden, vor allem im Hinblick auf eine Erhöhung des Ausmaßes der Regeneration bei gleichbleibend hoher Regioselektivität. Häufig ist die Regeneration der begrenzende Schritt für den möglichen Einsatz von 1,4-NADH bei enzymatischen Synthesen, besonders bei Prozessen, die in großen Ansätzen durchgeführt werden, und bei energieintensiven Prozessen.^[1a, b]

Um höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und einen ökonomischeren Regenerationsprozeß zu erreichen, ist die Eignung verschiedener Übergangsmetallhydride als Katalysator für die regioselektive Reduktion von NAD⁺ und NAD⁺-Modellverbindungen zu den entsprechenden 1,4-NADH-Derivaten untersucht worden.^[2a–g] Beim erfolgreichsten Beispiel, das Steckhan und Mitarbeiter beschrieben haben, wurde *in situ* gebildetes [Cp*Rh(bipy)(H)]⁺ (bipy = 2,2'-Bipyridin, Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) zur regioselektiven Reduktion von NAD⁺ zu 1,4-NADH verwendet.^[2b] Nachfolgend wurde dieser Regenerationsprozeß für den Cofaktor bei enzymatischen, enantioselektiven Reduktionsreaktionen eingesetzt.^[3, 4]

Während für die oben erwähnte Reduktion von NAD⁺ mit [Cp*Rh(bipy)H]⁺ gezeigt wurde,^[2b, 5a] daß dabei regiospezifisch 1,4-NADH gebildet wird, sind die mechanistischen Details dieser wichtigen Cofaktor-Umwandlung und die Rolle der Substituenten an der Nicotinamideinheit noch nicht geklärt. Wir haben daher versucht, die Ursache für die hohe Regioselektivität sowie andere mechanistische Aspekte durch Verwendung der NAD⁺-Modellverbindung 1-Benzylnicotinamidtriflat^[6] **1a** zu ermitteln. Dabei werden [Cp*Rh(bipy)(H₂O)](OTf)₂ **2** (OTf = Trifluormethansulfonat = Triflat) als Katalysatorvorstufe und Natriumformiat als Hydridquelle eingesetzt.^[2b] Außerdem wurde eine Reihe von in 3-Stellung substituierten Derivaten von 1-Benzylpyridiniumtriflat

[*] Dr. R. H. Fish, Dr. H. C. Lo, Dr. O. Buriez, Dr. J. B. Kerr
Lawrence Berkeley National Laboratory
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-486-7303
E-mail: rfish@lbl.gov

[**] Bioorganometallic Chemistry, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Advanced Energy Projects and Technology Research Division, Office of Computational and Technology Research, gefördert (DE AC03-76SF00098). – 10. Mitteilung: S. Ogo, S. Nakamura, H. Chen, K. Isobe, Y. Watanabe, R. H. Fish, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7151.