

2 Aufgabenstellung

2.1 Konzept

Das Studium von Elektronentransferreaktionen in Dendrimeren ist wie beschrieben eine wichtige Frage in den Naturwissenschaften. Durch Kenntnis der strukturellen und energetischen Voraussetzungen wird nicht nur das Verständnis für vergleichbare Prozesse in biologischen Systemen gefördert, sondern auch eine Basis für eine gezielte Anwendung getrennter Ladungszustände, z.B. in Oberflächen vermittelten Reduktionsreaktionen, geschaffen. Eine solche Fragestellung ist komplex und erfordert die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Chemikern, Physikochemikern und Physikern. Es war deshalb zunächst notwendig, Etappen zu definieren, die man auch als Nah- und Fernziele beschreiben könnte. Im Forschungsfeld des Elektronentransfers in dendritischen Strukturen entlang eines solvensinduzierten Polaritätsgradienten galt es zunächst zu klären, ob sich durch unterschiedliche Solvation in Dendrimeren tatsächlich ein Polaritätsgradient einstellen und nachweisen läßt. Erst wenn dieser Gesichtspunkt positiv geklärt ist, kann daran gegangen werden, das Fernziel, den Elektronentransfer, zu realisieren. Vor diesem Hintergrund galt es eine Zielstruktur zu entwerfen, die in dendritische Strukturen eingebaut werden soll, um dort eine Information über die Polarität bzw. Solvation zu geben. Der Einbau dieser sogenannten Polaritätssonden soll generationsspezifisch erfolgen, so daß immer nur eine Generation des Dendrimers zum Abtasten der Polarität fähig ist. Auf diese Weise sollte ein Satz von Dendrimeren erhältlich sein, in welchem die Sonde entweder in der ersten, zweiten, dritten oder vierten Generation lokalisiert ist (Abb. 7).

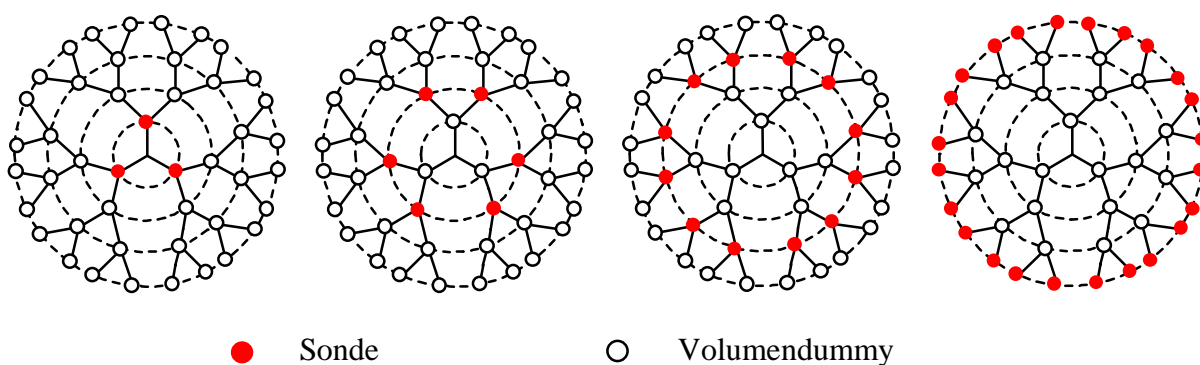


Abbildung 7: Set von Dendrimeren mit generationsspezifisch eingebauten Polaritätssonden. Deutlich ist ihre größer werdende Anzahl beim Einbau in eine höhere Generation zu erkennen.

Ein Vergleich der Polaritätsinformation der verschieden platzierten Sonden untereinander sollte Rückschlüsse auf den Polaritätsgradienten und seinen Verlauf zulassen.

Das Abtasten und Quantifizieren der Polarität sollte mit fluoreszenzspektroskopischen Messungen erreicht werden (genauer siehe Kap. 3.3). Das Thema der Arbeit ist Teilprojekt eines DFG-Sonderforschungsbereichs²⁴, der wegen seines interdisziplinären Charakters auf die Zusammenarbeit von Synthetikern und Spektroskopikern angewiesen ist. Im vorliegenden Projekt wurden die fluoreszenzspektroskopischen Messungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Rettig²⁵ durchgeführt.

Zunächst galt es, geeignete Dendrimerbausteine zu entwerfen, die für das Projekt fluoreszenzspektroskopisch und synthetisch sinnvoll erschienen. Dabei waren folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Welches fluoreszierende System eignet sich am besten? Wichtige Gesichtspunkte bei der Wahl der Sonde waren: chemische Modifizierbarkeit, Kenntnis der photochemischen Eigenschaften, selektive Anregbarkeit.
- Wie modifiziert man den Chromophor, um eine möglichst starke Empfindlichkeit der Fluoreszenz auf die Polarität zu erhalten (Solvatochromie)?
- Lassen sich vom räumlichen Anspruch der Sonden her ganz ähnliche Molekülfragmente aufbauen (sog. Volumendummies), die aber im betrachteten Wellenlängenfenster nicht fluoreszenzaktiv sind? Die Dummies sind für den Einbau in die Dendrimere ebenso notwendig wie die Sonden selber, um die lokale Solvation am Ort der Sonde nicht durch ihren eigenen Platzbedarf zu verzerren.
- Kommt es bei Anwesenheit von mehreren Chromophoren in einem Dendrimer, bedingt durch die räumliche Nähe, zur Excimerfluoreszenz?
- Die Modellsysteme müssen neben dem Chromophor mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen versehen werden, damit sie sich als Bausteine für die Dendrimersynthese eignen. Welche Chemie einschließlich der benötigten Schutzgruppen legt man dem Aufbauvorgang zugrunde?

Es galt, geeignete Strukturen zu synthetisieren und ihre chemischen und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften zu testen.

Als weiteres Ziel der Arbeit sollte ein Kernmolekül für die Dendrimersynthese entwickelt werden, das photochemisch angeregt als Elektronendonator fungieren kann.

2.2 Bauprinzip für Sonde und Volumendummy

Nach konzeptioneller Abstimmung aller erforderlichen Aspekte für die Modellsubstanz zum Abtasten der Polarität, ergab sich das in Abbildung 8 dargestellte allgemeine Bauprinzip für aussichtsreiche Strukturen. Der Chromophor der Sonde sollte aus einem Elektronendonator bestehen, der über ein konjugiertes π -Elektronensystem mit mindestens einem Akzeptor verbunden ist. Der Elektronenakzeptor soll die Ausbildung eines dipolaren angeregten Zustandes begünstigen, damit die Sonde eine ausgeprägte Solvatochromie bei der Fluoreszenz zeigen kann.

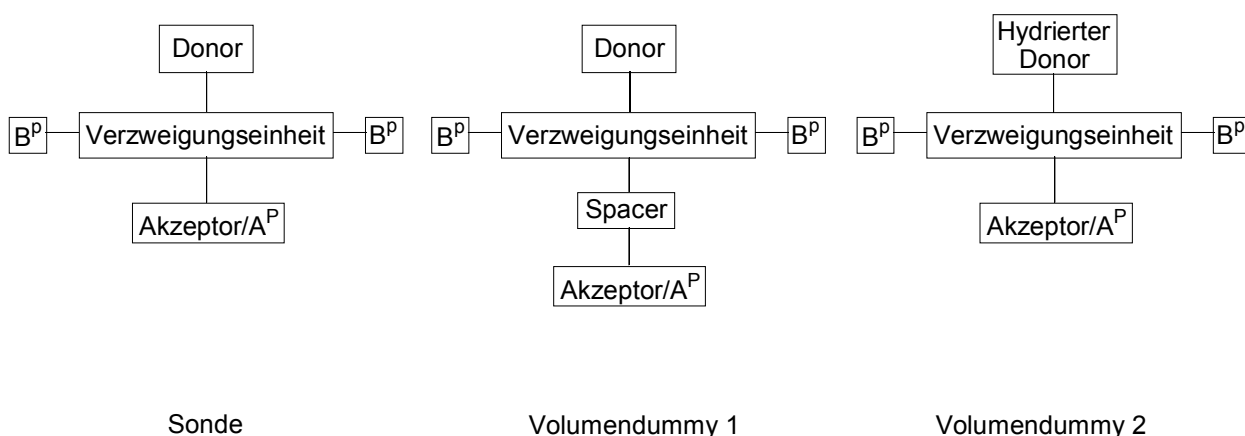


Abbildung 8: Bauprinzip für sonden- und dummyhaltige Dendrimerausteile vom AB_2 -Typ.

Um eine Sonde in einen Volumendummy umzuwandeln, der im betrachteten Wellenlängenfenster nicht fluoreszenzaktiv ist, standen prinzipiell zwei Wege offen. Man könnte den Elektronendonator (teil)hydrieren, um dessen Absorption zu kürzeren Wellenlängen zu verschieben. Den gleichen Effekt könnte man auch durch Entkopplung von Donor und Akzeptor erzielen, indem sie durch einen aliphatischen Spacer getrennt werden.

Die Einführung von geschützten Funktionalitäten (B^P) für die Dendrimersynthese sollte sich durch den Einbau einer aromatischen Verzweigungseinheit im Mittelpunkt der Grundkörper von Sonde und Dummy elegant bewältigen lassen. Diese Vorgehensweise hätte den Vorteil, daß die funktionellen Gruppen (B^P) an die

Verzweigung als letzten Schritt in der Synthese eingeführt werden können. Dies ermöglicht ein flexibles Reagieren auf Veränderungen der synthetischen Anforderungen. Die zweite Verknüpfungsfunktionalität in den Modellsystemen für Sonde und Volumendummy stellt der Akzeptor dar. Der geschützte Akzeptor (A^P) wird beim Aufbau des Dendrimers direkt in das Gerüst integriert.

Für die Verknüpfung der Dendrons mit AB_2 -Funktionalitätenmuster bot sich die Peptidchemie an. Das bei der Synthese neu entstandene Arylamid sollte dabei als Akzeptor fungieren. Als Donor wurde Pyren ausgewählt, weil seine Photophysik bereits detailliert untersucht worden ist und die Kooperationspartner im Rahmen des Sonderforschungsbereichs fundierte Kenntnisse auf diesem Forschungsgebiet besitzen.