

### ***3 Kenntnisstand***

Die vorliegende Arbeit befindet sich an der Schnittstelle mehrerer Forschungsbereiche. Darum soll zunächst ein Überblick über tangierte Themengebiete gegeben werden, die für die Realisierung des Projektes relevant waren:

- *Dendrimere mit generationsspezifischen Funktionalitäten*
- *Dendrimere und Dendrons mit kovalent gebundenem Pyren*
- *Fluoreszenzsonden als Sensoren für die lokale Polarität*
- *Pyren als Polaritätssonde*
- *Problemfall Excimerbildung*
- *Pyren als Kernmolekül in Dendrimeren*
- *Hydrierung von Pyren*

#### ***3.1 Dendrimere mit generationsspezifischen Funktionalitäten***

Zu Beginn dieser Arbeit waren nur wenige Versuche bekannt, um Dendrimere generationsspezifisch zu funktionalisieren<sup>26</sup>. Diese Veröffentlichungen beschrieben mehrheitlich die nachträgliche Funktionalisierung des Dendrimergerüsts an dafür vorgesehenen Anknüpfungspunkten<sup>27</sup>. Dadurch kann man in diesen Fällen nicht von fehlerstellenfreiem Material ausgehen. Beispielsweise wurden nach der Dendrimer-synthese Borcluster, TMS- oder Carboxylgruppen<sup>28</sup> an bestimmten Stellen ins Dendrimergerüst eingefügt.

Fréchet und Mitarbeiter entwickelten einen Baukasten, um generationsspezifische Funktionalitäten in Dendrimere einbauen zu können<sup>29</sup>. Abbildung 9 zeigt Dendrons der dritten Generation mit generationsspezifisch gebundenen Allyloxygruppen. Das gleiche System wurde von Schlüter und Mitarbeiter verwendet<sup>30</sup>, anstelle der Allyloxy-Gruppe wurde hier tert.-Butylphenyl als Substituent eingebaut. Von Zimmerman erschien jüngst eine Publikation über Fréchet-Dendrimere der dritten Generation, die im Inneren mit Allylgruppen funktionalisiert sind<sup>31</sup>. Diese konnten anschließend Ru-katalysiert vernetzt werden.

Die drei letztgenannten Beispiele, basierend auf den Benzylether-Dendrimern, sind die ersten Ansätze, um analytisch reine, defektstellenfreie generationsspezifisch funktionalisierte Dendrimere zu synthetisieren.

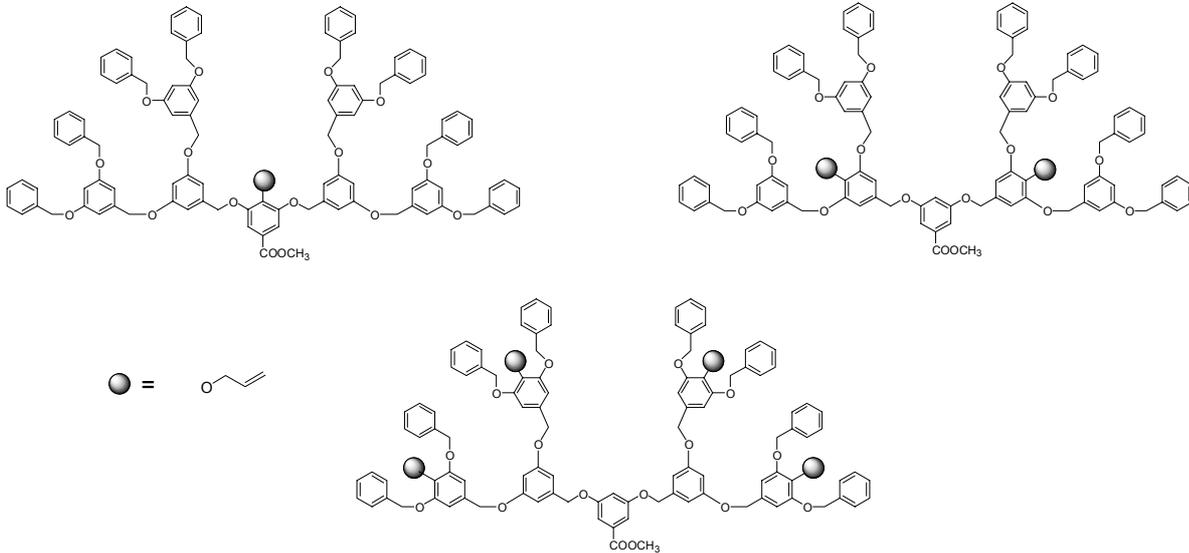


Abbildung 9: Dendronbaukasten mit generationsspezifisch eingeführten Allyloxygruppen.

### 3.2 Dendrimere mit kovalent gebundenem Pyren

Bisher wurden nur sehr wenige Dendrons oder Dendrimere synthetisiert, die kovalent gebundenes Pyren enthalten.

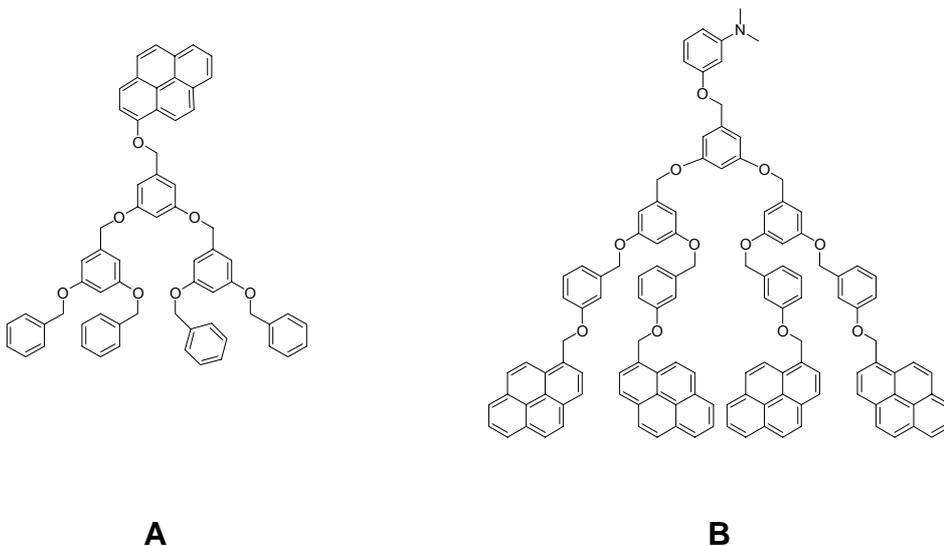


Abbildung 10: Dendrons mit Pyren am fokalen Punkt (A) und in der Peripherie (B).

Fréchet-Dendrons mit Pyren als fokalem Punkt wurden von Hanson<sup>32</sup> et al. bis zur 4. Generation hergestellt (Abb. 10A). Fox<sup>33</sup> und Mitarbeiter synthetisierten Dendrons bis zur 3. Generation des gleichen Typs mit Pyren in der Peripherie (Abb. 10B). Adams<sup>34</sup> und Mitarbeiter synthetisierten Dendrimere mit Pyren in der Peripherie auf Esterbasis (Abb. 11A), Crooks<sup>35</sup> und Mitarbeiter mit einem Poly(propylimin)-Grundgerüst bis zur fünften Generation (Abb. 11 B).

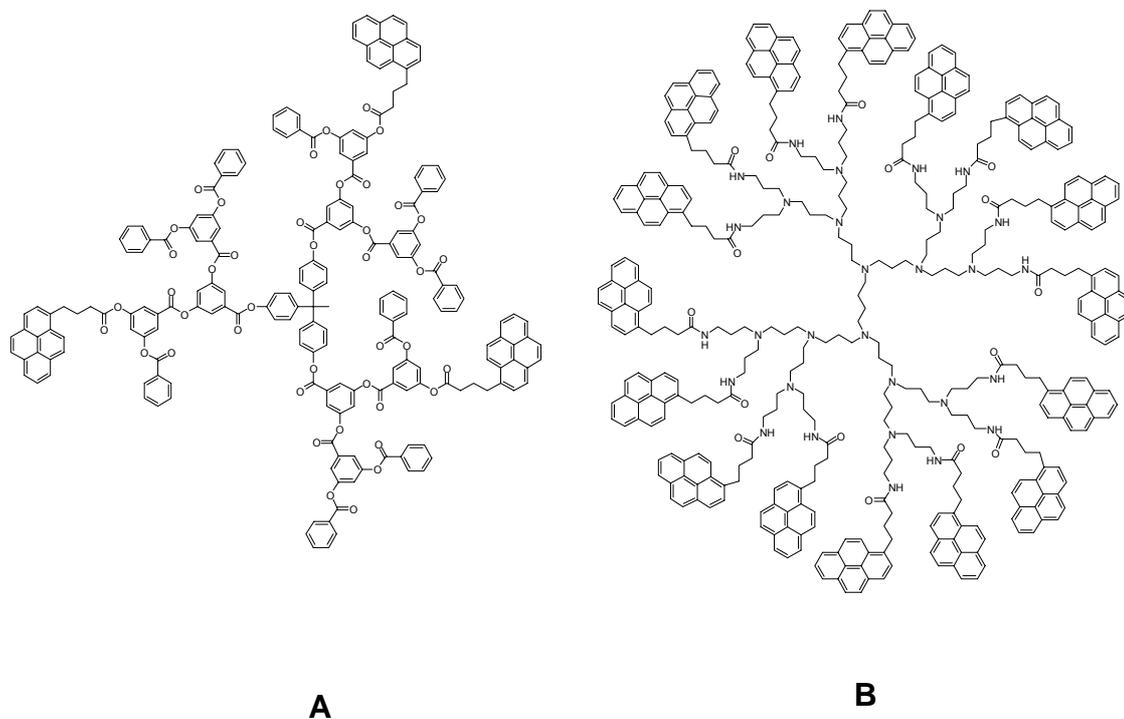


Abbildung 11: Literaturbekannte Dendrimere mit kovalent in der Peripherie gebundenem Pyren.

Ein Dendrimer, aufgebaut durch Ruthenium- und Osmium-Polypyridinkomplexe und Pyren in der Peripherie, wurde von Campagna und Mitarbeitern dargestellt<sup>36</sup>. Das besondere an diesem Molekül ist der Schichtaufbau. Das Dendrimer besteht aus drei verschiedenen Chromophoren. Im Kern befindet sich ein Osmiumkomplex, in der ersten Generation drei Rutheniumkomplexe und in der Peripherie sechs Pyrenmoleküle.

In einer kürzlich erschienenen Publikation von Majoral wurde erstmals ein Dendrimer der dritten Generation spezifisch in der ersten Generation funktionalisiert<sup>37</sup>.

Soweit bekannt<sup>38</sup>, sind dies die einzigen Beispiele für pyrensubstituierte Dendrimere. Insbesondere sind Dendrimere mit Pyren als Core-Molekül bisher nicht beschrieben.

### 3.3 Fluoreszenzsonden als Sensoren für die lokale Polarität

#### 3.3.1 Einfluß des Lösemittels auf die Wellenlänge von Absorption und Emission

Wenn Moleküle in Lösung photochemisch angeregt werden, verändert sich ihre Wechselwirkung mit den umgebenden Solvensmolekülen. Bei Anregung vergrößert sich in der Regel das Dipolmoment des Moleküls. Die Moleküle der Solvathülle passen sich dieser neuen Situation an und richten sich aus (Abb.12).

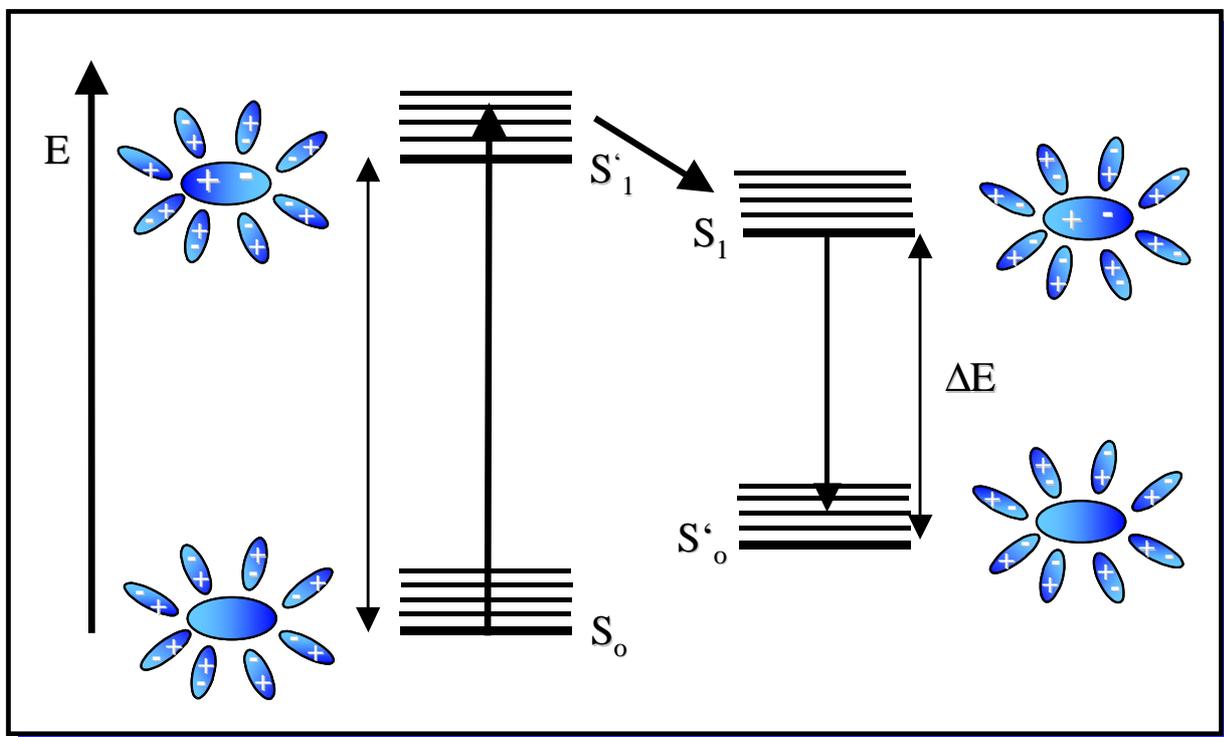


Abbildung 12: Einfluß des Solvens auf die Emissionsenergie. Je polarer das Lösemittel, desto kleiner die Energielücke  $\Delta E$  zwischen  $S_1$  und  $S'_0$ .

Die Reorientierungszeit  $\tau_R$  der Lösemittelmoleküle und der Kerne des angeregten Moleküls beträgt ca.  $10^{-10}$  s<sup>39</sup>. Mit der Relaxation ( $S'_1 \rightarrow S_1$ ) ist eine Energieerniedrigung verbunden. Diese ist umso ausgeprägter, je größer die Dipolmomente des gelösten Moleküls und des Lösemittels sind. Dadurch wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen angeregtem- ( $S_1$ ) und Grundzustand ( $S'_0$ ) kleiner. Nach einer Lebensdauer  $\tau_L$  von ca.  $10^{-9}$  s erfolgt der fluoreszierende Übergang in den Grundzustand, wobei die Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  um so größer ist (bathochrome Verschiebung), je kleiner  $\Delta E$  war. Den geschilderten Einfluß des Solvens auf die

Emissionswellenlänge bezeichnet man als Solvatochromie. Nach erfolgter Emission in den angeregten Grundzustand schließt sich wiederum eine verzögerte Reorientierung der Solvensmoleküle an ( $S'_o \rightarrow S_o$ ).

Die Differenz zwischen dem Maximum der Absorptionswellenlänge  $\lambda_{\max \text{ Abs.}}$  und demjenigen der Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{\max \text{ Fluor.}}$  wird als Stokes shift bezeichnet und zeigt bei vielen Molekülen die geschilderte Solvatochromie, deren Intensität vom fluoreszierenden System und von der Polarität des Solvens abhängt.

### 3.3.2 Dendritische Bausteine mit solvatochromen Sonden

Die Umgebung eines Chromophors ist nach obigen Ausführungen in der Lage, dessen photophysikalische Eigenschaften zu beeinflussen. Von Fréchet und Mitarbeitern wurden Dendrons untersucht, die ein Farbstoffmolekül als solvatochrome Sonde am fokalen Punkt tragen (Abb. 13 A).

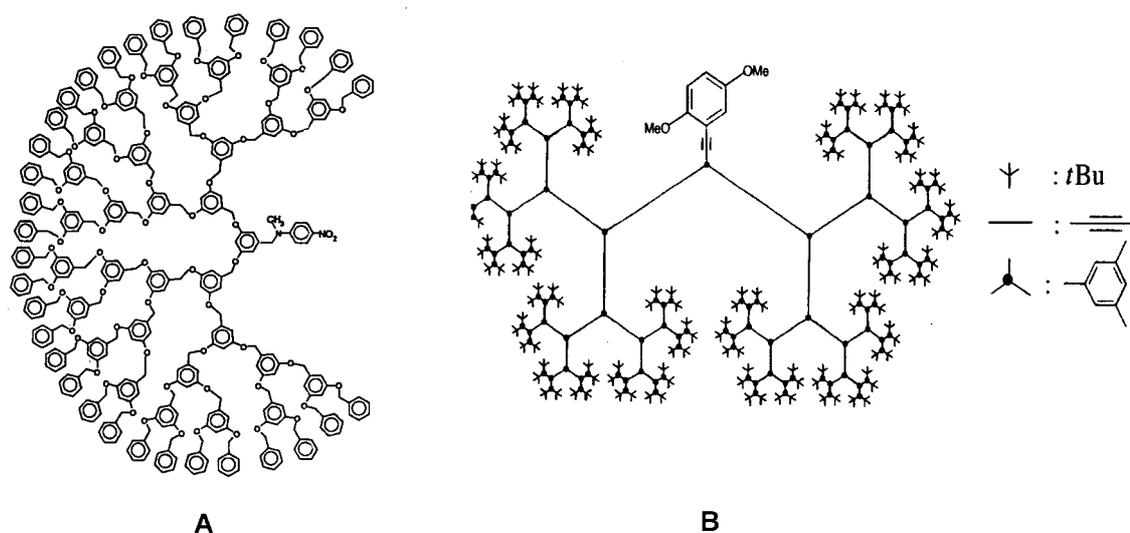


Abbildung 13: Dendrons mit solvatochromer Sonde am fokalen Punkt.

Die UV/VIS – Absorptionsspektren des angeknüpften p-Nitroanilinderivates ergaben, daß mit zunehmender Generation die Absorptionsmaxima in apolaren Lösungsmitteln wie  $\text{CCl}_4$  oder Toluol bathochrom verschoben werden. In  $\text{CCl}_4$  beträgt die Differenz der Absorptionswellenlänge zwischen dem Dendron der ersten und der sechsten Generation 16 nm. Die größte Wellenlängenänderung trat zwischen der dritten und vierten Generation auf, vermutlich aufgrund des Überganges von einer eher ausgedehnten zu einer kugelförmigeren Struktur, die den Kern effektiver umhüllt<sup>40</sup>.

Moore und Mitarbeiter nutzten Phenylacetylen-Dendrons (Abb.13 B), die am fokalen Punkt mit einem Elektronendonator ausgestattet waren, um die lokale Umgebung zu untersuchen<sup>41</sup>. Bei denjenigen höherer Generation trat ein anderes spektrales Verhalten auf. Die gemessene Änderung zwischen der vierten und fünften Generation bestätigte die Ergebnisse von Fréchet und damit das Vorliegen einer dendritischen Einkapselung. Ein weiterer Nachweis dieses Phänomens gelang Smith<sup>42</sup>. Er verwendete Dendrons mit Amidbindungen und Tryptophan als solvatochrome Sonde im fokalen Punkt. Tatsächlich konnte in Cyclohexan zwischen dem Dendron der 0. Generation und dem Dendron der 2. Generation eine bathochrome Verschiebung von 10.5 nm gemessen werden.

Nach obigen Ausführungen sind Chromophore als Sensoren für die lokale Umgebung in dendritischen Strukturen geeignet. Bisher sind Arbeiten bekannt, in denen der Chromophor entweder in oder am Core, am fokalen Punkt oder an der Peripherie lokalisiert ist, bzw. in denen das fluoreszierende Molekül nur ins Dendrimer diffundiert<sup>43</sup>, ohne eine konkrete Bindungsstelle zu haben. Soweit wir wissen, gibt es keine Arbeit über generationsspezifisch kovalent angebundene Fluoreszenzsonden.

### ***3.4 Pyren als Polaritätssonde***

Pyren ist ein photophysikalisch umfangreich untersuchter Fluorophor<sup>44</sup>. Als fluoreszierendes Molekül sollte Pyren in die Generationen eingebaut werden.

Die Art des Solvens kann sich nicht nur auf die Lage einer Emissionsbande (Kapitel 3.3.1), sondern auch auf die relative Intensität der Schwingungsfeinstruktur auswirken (Ham-Effekt). Besonders gut wurde dies am Pyren untersucht und anhand der Meßergebnisse die sogenannte Pyren-Skala, ein „empirischer Solvens-Parameter“, entwickelt<sup>45</sup>. Sie basiert auf dem solvensabhängigen Verhältnis zweier Schwingungsbanden der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Emission. Bei dieser sieht man fünf gut aufgelöste Schwingungsbanden zwischen 370 und 400 nm, gekennzeichnet mit I-V (Abb. 14).

Peak I entspricht in der Abbildung 14 dem  $0 \rightarrow 0$  Schwingungsübergang, Peak II dem  $0 \rightarrow 1$  Übergang. Peak I zeigt, verglichen mit Peak III ( $0 \rightarrow 2$ ), eine beträchtliche Intensitätserhöhung mit steigender Solvenspolarität. Das Verhältnis der Intensität der Schwingungsbanden I und III gibt also einen guten qualitativen Aufschluß über die Solvenspolarität. Das Verhältnis von Peak I zu Peak III in Methanol beträgt beispielsweise 1.35, während es in Isooktan nur 0.59 ist<sup>46</sup>.

Tatsächlich wurde diese Empfindlichkeit bereits ausgenutzt, um die Polarität im Innenraum eines Dendrimers abzutasten<sup>47</sup>. Pyren wurde durch Diffusion in ein

Dendrimer eingebracht, welches sich in wässriger Lösung befand. Die Fluoreszenz zeigte ein Intensitätsverhältnis  $I_1/I_3$  von 1.19 statt der in Wasser erwarteten 1.87 und spiegelte damit das unpolare Innere der dendritischen Struktur wieder. Leider konnte der Innenraum mit diesem Ergebnis nur generalisierend als unpolarer eingestuft werden.

Ein Polaritätsgradient konnte wegen der fehlenden örtlichen Auflösung nicht untersucht werden, da in diesem Experiment das Pyren frei durch den Innenraum diffundieren konnte und man so nur ein gemitteltes Bild erhielt.

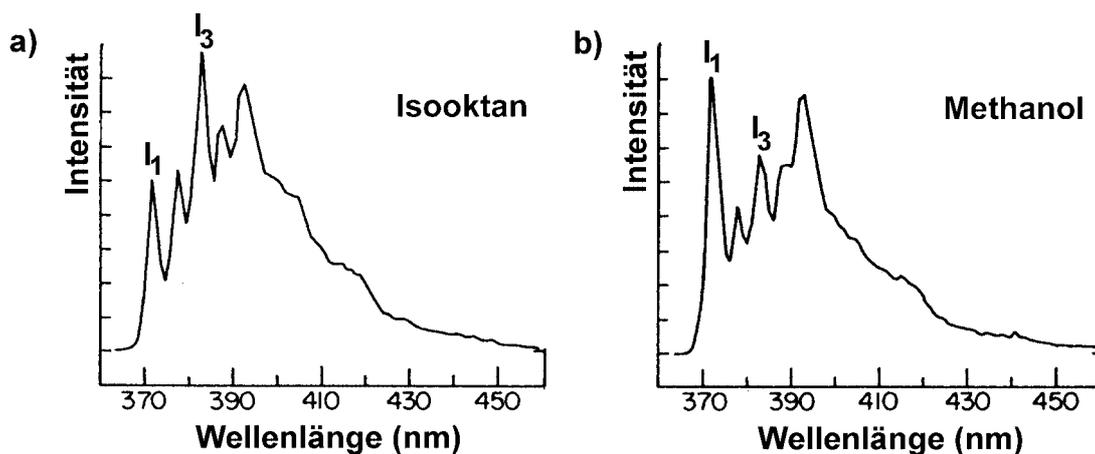


Abbildung 14: Abhängigkeit der Intensitäten der Fluoreszenzschwingungsbanden von der Polarität des Solvens. a) in Isooktan, b) in Methanol.

Leider geht die Schwingungsfeinstruktur bei größeren Molekülen in Lösung häufig verloren (Wechselwirkung mit dem Solvens, Inhomogenitäten), weshalb das Intensitätsverhältnis der Schwingungsbanden von kovalent im Dendrimer gebundenem Pyren nicht genutzt werden kann<sup>48</sup>. Hier muß die Verschiebung des Emissionsmaximums der Fluoreszenz genügen, um Auskunft über die Polarität der Sondenumgebung zu geben.

### 3.5 Problemfall Excimerbildung

Pyrene spielen im vorgestellten Konzept eine herausragende Rolle. Sie bilden nicht nur den Elektronendonorteil in den Sonden, sondern werden wegen ihrer Raumerfüllung auch als Teil der Dummies eingesetzt. Damit ergibt sich eine relativ hohe Konzentration dieser Fluorophore in den angestrebten Dendrimeren. Pyrene neigen ebenso wie diverse andere Chromophore zur Excimerbildung. Die Excimerfluoreszenz würde die Monomerfluoreszenz überlagern und somit in vielen Fällen eine Auswertung der Fluoreszenzspektren erschweren, wenn nicht sogar unmöglich machen. Excimerfluoreszenz kann nicht nur bei hohen Fluorophorkonzentrationen, sondern auch dann auftreten, wenn sich die Chromophore bedingt durch die Konstitution des Makromoleküls näherkommen. In diesem Fall nimmt die Wahrscheinlichkeit von Konformationen, die zur Excimerfluoreszenz führen können, zu.

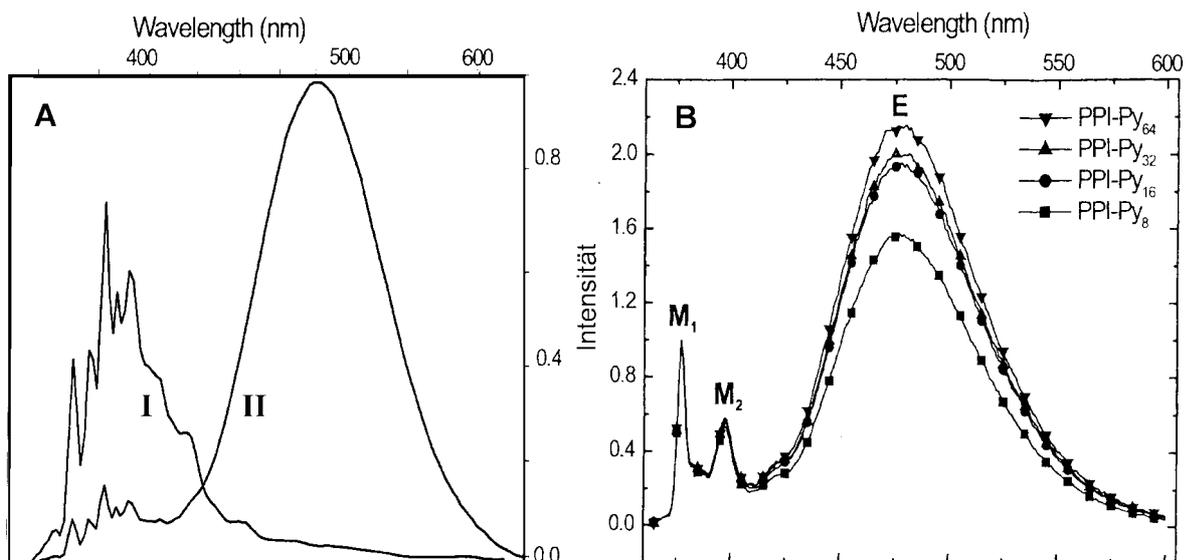


Abbildung 15: A: Monomerfluoreszenz (I  $c = 0.05$  mmol/l) und Excimerfluoreszenz (II  $c = 5.00$  mmol/l) von Pyren in Lösung; B: Monomer (M)- und Excimerfluoreszenz (E) von Pyren in der Peripherie von Polypropylin-Dendrimeren. Die Legende zeigt die Anzahl der Pyrene in der Peripherie.

In Abbildung 15 A<sup>49</sup> sieht man bei einer Lösung von Pyren in Cyclohexan bei Konzentration I (0.05 mmol/l) nur Monomerfluoreszenz, während bei Konzentration II (5.00 mmol/l) überwiegend dessen Excimerfluoreszenz zu beobachten ist. Crooks und Mitarbeiter untersuchten die Excimerbildung an Polypropylenimin-Dendrimeren (Struktur siehe Abb.11)<sup>35</sup>, die in der Peripherie Pyrenbuttersäure, über Amidbindungen angeknüpft, enthalten. Bei diesen flexiblen Dendrimeren kommt es bereits in der zweiten Generation mit acht Pyrenmolekülen in der Peripherie neben

der Monomerfluoreszenz (M) zur Excimerfluoreszenz (E) (Abb. 15 B). Molekulardynamikberechnungen an diesen Systemen ergaben Konformationen im Energieminimum, die  $\pi$ -Stacking von mehreren Pyrenen zeigen.

Mit der Excimerbildung muß nach obigen Ausführungen in Dendrimeren gerechnet werden, deshalb werden die in dieser Arbeit darzustellenden pyrenhaltigen Dendrimere dahingehend untersucht werden. Sollte sich herausstellen, daß eine starke Excimerfluoreszenz auftritt, so muß die Zahl der Pyrene im einzelnen Dendrimer reduziert werden.

### 3.6 Pyren als Kernmolekül in Dendrimeren

Neben der Synthese generationsspezifisch gebundener Polaritätssonden und den dazugehörigen Volumendummys war für das Projekt auch die Synthese eines Core-Moleküls notwendig. Der Kern sollte nach Verifizierung des Polaritätsgradienten und seiner Richtung als Elektronenquelle verwendet werden.

Es wurde geplant, Pyren nicht nur in den Sonden, sondern auch im Kern als Elektronendonator einzusetzen. Bis dato sind keine Dendrimere in der Literatur beschrieben, bei denen Pyren als Kern verwendet wurde. Erste Versuche zur Zugänglichkeit von pyrenhaltigen Kernmolekülen wurden von U. Maier<sup>50</sup> durchgeführt, indem er den vierfach funktionalisierten und mit Schutzgruppen versehenen Kern **1** synthetisierte. An dieses Molekül (Abb. 16) sollten sich nach der Entschützung Dendrons anknüpfen lassen.

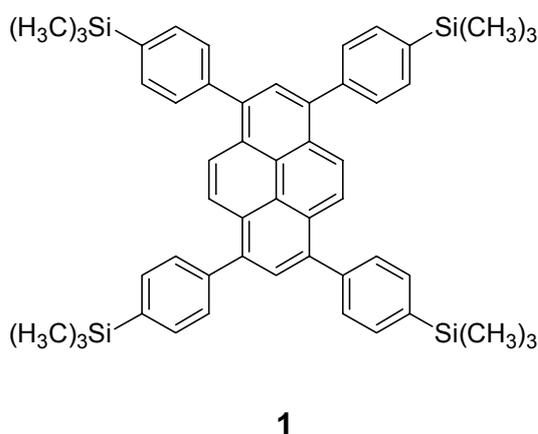
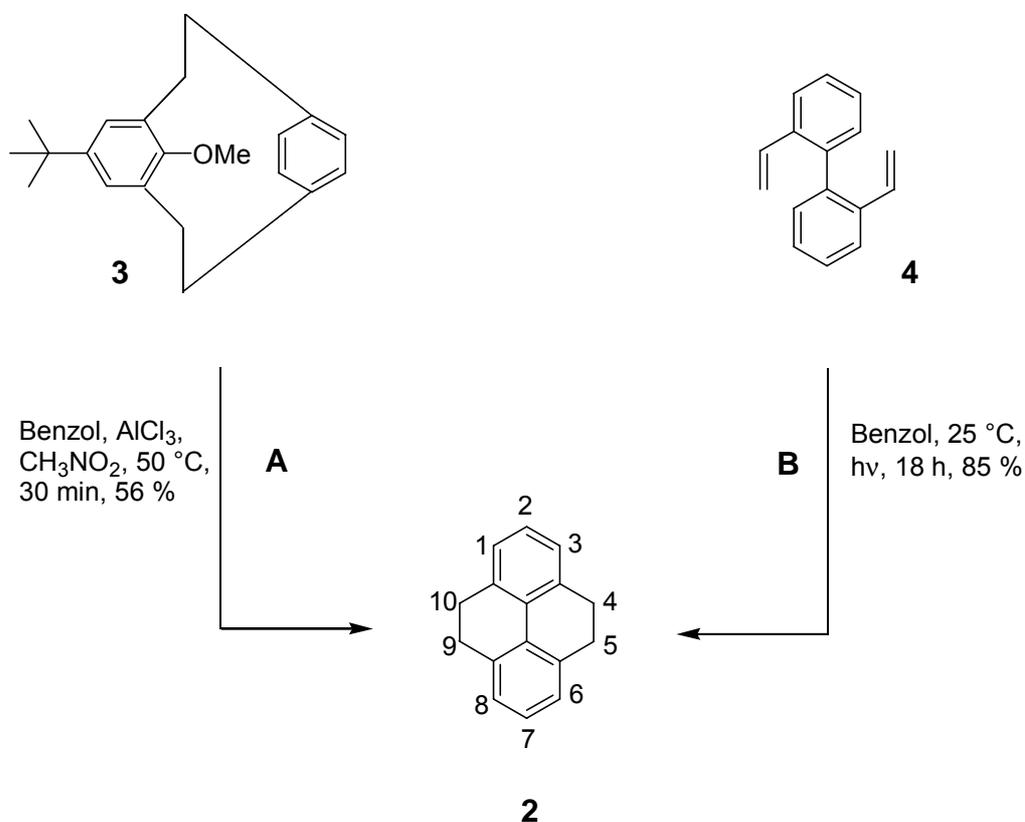


Abbildung 16: Coremolekül auf Pyrenbasis.

### 3.7 Hydrierung von Pyren

Um eine Sonde in einen Dummy mit ähnlichem Raumspruch zu überführen, wurden in Kapitel 2.2 zwei Strukturvorschläge gegeben. Eine Möglichkeit basierte dabei auf der Hydrierung des Donors, im vorliegenden Fall also des Pyrens.

Durch die Hydrierung des Pyrens wird erreicht, daß die Elektronendonatorqualität sinkt und die Anregungswellenlänge hypsochrom nach Blau verschoben wird. Die Absorptionsmaxima von Pyren liegen normalerweise zwischen 370 und 400 nm. Bei Tetrahydropyren **2** befinden sich diese jedoch bei kürzeren Wellenlängen, in Hexan zwischen 215 und 280 nm<sup>51</sup>.



Schema 2: Gezielte Synthese von 4,5,9,10-Tetrahydropyren (**2**).

Die Synthese von 4,5,9,10-Tetrahydropyren (**2**) kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Bei der katalytischen Hydrierung werden meist hohe Temperaturen und hoher Druck angewendet. Das Produktgemisch der Hydrierung ist komplex. Wenn eine Auftrennung überhaupt möglich ist, so funktioniert dies nur mit präparativer Chromatographie.

Die Reaktionsbedingungen der katalytischen Hydrierung mit Pd oder Ni als Katalysator sind häufig extrem, Umsetzungstemperaturen über 200 °C sind keine Seltenheit. In einer von Engewald<sup>52</sup> erschienenen Studie wurden in einem

Hydrierungsgemisch (Ni, 250 °C, 250 atm H<sub>2</sub>, Cyclohexan) von Pyren 40 verschiedene Komponenten gaschromatographisch nachgewiesen. Köster und Mitarbeiter führten die Reaktion bei 200 °C und einem Wasserstoffdruck von 90 bar, unter Zusatz von Tetrapropyldiboran durch. Zur Isolierung des Tetrahydropyrens wurde das Reaktionsgemisch auf eine 2 mm dicke Chromatographieplatte aufgetragen und das Produkt präparativ zu 76 % herausgelöst. Die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff stellt demnach keinen Weg dar, um selektiv hydriertes Pyren in größeren Mengen in analytisch reiner Form zu erhalten. Auch Reduktionen von Pyren mit Alkalimetallen führten nicht zu einheitlichem Material. Tetrahydropyren **2** konnte zu 18 % durch Reduktion mit Li erzielt werden, aber die Kontrolle der Reaktion gelang nicht und verlief teilweise bis zur vollständigen Hydrierung des sp<sup>2</sup> π-Elektronensystems<sup>53</sup>.

Die Synthese von Tetrahydropyren **2** ist auch über Vorläufermoleküle gezielt möglich, Schema 2 zeigt zwei Möglichkeiten. Variante A verläuft über eine säurekatalysierte Isomerisierung des Cyclophans **3** und anschließender elektrophiler Substitution unter Methanolabspaltung<sup>54</sup>. Weg B verläuft über Photocyclisierung von **4** und 1,5 sigmatroper Wasserstoffverschiebung<sup>55</sup> im 100 Milligramm Maßstab, mit 85 % Ausbeute (Schema 2).

Die Zugänglichkeit des Dummys mit hydriertem Pyren erfordert einen hohen synthetischen Aufwand, da entweder die Synthese der Vorläufermoleküle bewältigt werden muß oder eine anspruchsvolle präparative chromatographische Trennung des Hydrierungsgemisches durchzuführen ist. Im Hinblick darauf, daß man zu Beginn der Dendrimersynthese mindestens im Gramm-Maßstab arbeiten sollte, erscheint es sinnvoller, die Volumendummys mit aliphatischen Spacern aufzubauen.

