

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Konzept zur Bestimmung der Polarität im Bereich der Mikroumgebung fluoreszierender Moleküle in Dendrimeren entwickelt. Zu seiner Realisierung wurden Modellverbindungen entworfen und in chemische Strukturen umgesetzt. Das Konzept basiert auf dem generationsspezifischen Einbau von solvatochromen Fluoreszenzsonden und ihren Volumendummies in Dendrimere. Tatsächlich konnten, gemäß des auf Seite 13 entworfenen Bauplans, fünf Sonden- und Dummy-Paare der ersten Generation synthetisch realisiert werden. Jedes erhaltene Paar wurde auf seine fluoreszenzspektroskopischen und chemischen Eigenschaften hin überprüft. Die Resultate wurden in darauffolgenden Synthesesequenzen berücksichtigt, so daß sukzessive eine Optimierung der Eigenschaften gemäß der Aufgabenstellung erfolgte. Als erfolgversprechendste Sonde und Dummy erwiesen sich **119** und **121**, da diese sowohl unter chemischen als auch photochemischen Gesichtspunkten ein ideales Verhalten zeigten.

Hauptreaktion für den Aufbau aller Dendrons war die Suzuki-Kreuzkupplung. Ihre Chemoselektivität zwischen Brom- und Iodsubstituenten und Boronsäurefunktionalitäten in palladiumkatalysierten Bindungsknüpfungen konnte bei der Darstellung von Sonde **38** und Dummy **39** genutzt werden. In diesem Zusammenhang konnte auch der sterische Einfluß der Reaktanden auf den Erfolg der Suzuki-Kupplung überprüft werden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang weiterhin die Darstellung des pyrenhaltigen Kernbausteins **57**. Dieser konnte mit verschiedenen Akzeptoren in der Peripherie funktionalisiert werden. Erste Ergebnisse photophysikalischer Messungen am Nitrosubstituierten Kern **62** weisen darauf hin, daß aufgrund der Fluoreszenzquantenausbeute und Lebensdauer bei Lichteinwirkung tatsächlich ein Elektronentransfer von diesem Kern ausgehen kann.

Durch ihr orthogonales Schutzgruppenmuster konnten an ausgewählten Dendrons voneinander unabhängige synthetische Manipulationen entweder am fokalen Punkt oder in der Peripherie durchgeführt werden. Die Kombinationsmöglichkeit der sonden- und dummyhaltigen Dendrons wurde anhand mehrerer Synthesen zu G2-Dendrons **50**, **51**, **112**, **113** und **125** über Peptidchemie bzw. Esterknüpfung demonstriert. Des Weiteren wurden auch die Dendrimere **67**, **116** und **128** der zweiten Generation dargestellt, mit denen nachgewiesen werden konnte, daß es in den verwendeten Systemen zumindest bei kleineren Generationen nicht zur

Excimerfluoreszenz kommt. Verbindung **67** ist das erste in der Literatur beschriebene Dendrimer mit pyrenhaltigem Kern.

Bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen kristallisierte sich heraus, daß zwei Estergruppen als Akzeptoren, verbunden über ein konjugiertes π -Elektronensystem mit dem Donor Pyren, zu Sonden mit hervorragenden Eigenschaften führen. Es wurden Differenzen der Fluoreszenzwellenlänge in Methylcyclohexan und Acetonitril gemessen, die bis zu 185 nm betragen. Damit war der geforderten Solvatochromie zum Abtasten der lokalen Polarität der einzelnen Generationen mehr als Genüge getan. Die Solvatochromie ist so ausgeprägt, daß sie mit dem menschlichen Auge wahrgenommen werden kann. Dies wurde bei Verbindung **119** (

Abbildung 42) nachhaltig demonstriert. Bei der Untersuchung der Dummys zeigte sich, daß bereits eine Methylengruppe als Spacer zwischen Donor und Akzeptor ausreichen kann, um die Anregungswellenlänge dahingehend zu verändern, daß eine selektive Anregung der Sonde durchführbar ist. Die besten Absorptionseigenschaften zeigte jedoch der Dummy **121** auf Tetrahydropyrenbasis. Dessen Absorption endet bereits im Absorptionsmaximum der zugehörigen Sonde **119**.

Zum Abschluß der Arbeit wurden erste vergleichende Messungen mit Sonde **119**, eingebettet in unterschiedlich große dendritische Strukturen, durchgeführt. Die Sonde wurde dabei jeweils in der ersten Generation von **119**, **125** und im Dendrimer **128** positioniert. Die Fluoreszenzwellenlänge verschob sich in Acetonitril beim Übergang vom kleinsten zum größten dendritischen Baustein von 531 nm hypsochrom auf 509 nm und spiegelt womöglich das Abnehmen der Polarität im Bereich der Sonde, induziert durch das dendritische Gerüst wider. Dies war ein vielversprechender Hinweis darauf, daß das vorgestellte Konzept und die synthetisierten Strukturen in Zukunft zur Quantifizierung des Polaritätsgradienten in Dendrimeren dienen können.