4. ALLGEMEINER TEIL

4.1 Das Konzept

4.1.1 Die Natur der Sonde

In der Literatur lassen sich viele Beispiele finden, in denen die Solvatochromie von Chromophoren zur Bestimmung von lokaler Polarität ausgenutzt wurde.¹⁰⁴ Auch Pyrene fanden reichlich Verwendung. Pyren und alkylsubstituierte Pyrenderivate besitzen ein charakteristisches Fluoreszenzspektrum mit Schwingungsfeinstruktur.¹⁰⁵ Das Verhältnis der Intensitäten I₁ der (0 \rightarrow 0)-Bande bei 375 nm und I₃ der (0 \rightarrow 2)-Bande bei 384 nm (für Pyren) ist abhängig vom umgebenden Lösungsmittel (Abb. 17).¹⁰⁶ Mit zunehmender Polarität des Solvens¹⁰⁷ steigt die Intensität der symmetrieverbotenen Bande für den 0 \rightarrow 0-Übergang, die für die (0 \rightarrow 2)-Bande sinkt. Die Werte für I₁/I₃ reichen von 0.52 in Perfluordecalin bis hin zu 1.93 in Dimethylsulfoxid.¹⁰⁸ Praktisch alle Arbeiten mit Pyrenderivaten als Solvatationssonde nutzen diese Abhängigkeit, um die Umgebungspolarität zu bestimmen.^{109,110}

Abweichend hiervon sollten in der vorliegenden Arbeit phenylsubstituierte Pyrene verwendet werden. Es i st bekannt, daß die Emissionsspektren von Pyren mit einem Anilin-¹¹¹ oder Acetophenon-Substituenten¹¹² solvatochrome *Charge Transfer* (CT)- Banden zeigen. Im ersten Fall stellt der Substituent den Elektronendonor, im zweiten den Elektronenakzeptor dar.

¹⁰⁴ z. B. W. Rettig, R. Lapouyade, *Top. Fluor. Spectr.* **1994**, *4*, *Probe Design and Chemical Sensing*, J. R. Lakowicz (Ed.), Plenum Press, New York, S. 109-149.

¹⁰⁵ Das abgebildete Spektrum (verändert) stammt aus I. B. Berkman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Compounds*, 2nd Ed., Academic Press, New York, **1971**, S. 383.

Auch bekannt als Ham-Effekt, nach: J. S. Ham, J. Chem. Phys. **1953**, 21, 756-758.

¹⁰⁷ Zur Beschreibung der Polarität von Lösungsmitteln gibt es keine universelle physikalische Größe. Die zwei wichtigsten Größen sind dabei das Dipolmoment μ und die Dielektrizitätskonstante ε_r (DK), die jeweils Stoffkonstanten darstellen. Darüberhinaus müßten aber jeweils auch alle molekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Verbindung berücksichtigt werden (u. a. Wassertoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol- und Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen). Die DK ist nur eine sehr ungefähre Größe, da sie in unmittelbarer Umgebung des gelösten Moleküls kleiner ist als im isotropen Lösungsmittel. Der Grund dafür liegt darin, daß die Lösungsmittelmolekül-Dipole in der Solvathülle weniger frei in ihrer Orientierung sind als zwischen zwei Kondensatorplatten (experimentelle Bestimmung der DK).

 ¹⁰⁸ Eine empirische Skala der Lösungsmittelpolarität von 95 Lösungsmitteln für Pyren findet sich in: D. C. Dong, M. A. Winnik, *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2560-2565.

 ¹⁰⁹ Im Experiment stellt die genaue Bestimmung der Intensitäten immer noch eine Schwierigkeit dar, da Fluoreszenzdaten mit einem immanenten Fehlers von mehreren Prozent behaftet sind.

¹¹⁰ Für eine Übersicht Polymere betreffend: F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587-614.

 ¹¹¹ (a) S. Hagopian, L. A. Singer, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1874-1880; (b) J. C.-C. Tseng, L. A. Singer, J. Phys. Chem. 1989, 93, 7092-7095; (c) A. Wiessner, G. Hüttmann, W. Kühnle, H. Staerk, J. Phys. Chem. 1995, 99, 14923-14930.

¹¹² J. Dobkowski, J. Waluk, W. Yang, C. Rullière, W. Rettig, New. J. Chem. 1997, 21, 429-445.



Abb. 17: Typisches Absorptions- (links) und Emissionsspektrum von Pyren (rechts) bei niedriger Konzentration (in Cyclohexan, 510^{-5} M). Der I/I_3 -Wert liegt hier bei 0.58. In einer 5·10⁻³ M Lösung tritt eine intensive und breite Excimer-Emissionsbande um 480 nm auf.¹⁰⁵

Die Solvatochromie der CT-Banden kann folgendermaßen erklärt werden: Bei Lichtabsorption gelangen diese Moleküle zunächst in den lokal angeregten (*locally excited*, LE)- Zustand, der sich durch ein kleines Dipolmoment auszeichnet. Im angeregten Zustand kann ein ladungsgetrennter (CT-) Zustand gebildet werden, wobei ein Elektron ganz oder teilweise auf den Akzeptorteil übergeht. Der CT-Zustand besitzt im Gegensatz zum LE-Zustand ein hohes Dipolmoment. Dieser polare Zustand wird von polaren Lösungsmitteln stabilisiert. Es kommt zu einer energetischen Absenkung des CT-Zustandes, die als eine Verbreiterung und Rotverschiebung der Fluoreszenzbande beobachtet wird (positive Solvatochromie). Die breite Bandenform läßt sich qualitativ mit den unterschiedlichen Geometrien von Grund- und CT-Zustand erklären. Die Lage des Fluoreszenzmaximums hängt stark von der Lösungsmittelpolarität ab und kann so als ein Maß für die Umgebungspolarität eingesetzt werden. Der solvatochrome Effekt ist proportional zum Quadrat des Dipolmomentes des CT-Zustandes. Besonders hohe Dipolmomente der angeregten Phenylpyrene können bei der elektronischen Entkopplung von Donor- und Akzeptorteil als Folge einer gegenseitigen Vorverdrillung erwartet werden. Bei Biphenyl-Derivaten mit sterisch hindernden ortho-Substituenten wurde in polaren Lösungsmitteln ein TICT (twisted intramolecular charge transfer)-Zustand ausgebildet eine stark positive Solvatochromie und oder Fluoreszenzlöschung beobachtet.^{104,113}

 ¹¹³ (a) W. Rettig, Angew. Chem. 1986, 98, 969-986; Angew. Chem. Int. Ed. 1986, 25, 971-988; (b) W. Rettig, Top. Curr. Chem. 1994, 169, Electron Transfer I, 253-299.

Dem folgend sollten zunächst eine Reihe von Modellverbindungen der Grundstruktur 1-Pyrenyl-Phenyl-FG dargestellt werden, um den Einfluß der Art der funktionellen Gruppe (FG) und der sterischen Hinderung (R) auf das Fluoreszenzverhalten studieren zu können und anhand der erhaltenen Daten einen geeigneten Sondenbaustein aus zuwählen (Abb. 18).



Abb. 18: Angestrebte Grundstruktur der Sonde. (FG: funktionelle Gruppe, R: H oder Methylgruppe)

4.1.2 Der Volumendummy

Um nun mit einer geeigneten Sonde die Solvatation im Dendrimer ortsspezifisch aufzulösen, muß die Sonde auch ortsspezifisch angebracht werden. Das Phenylpyren ist im Vergleich mit gängigen Wiederholungseinheiten von Dendrimeren eine räumlich recht anspruchsvolle Gruppe. Die Sonde darf aber die lokale Solvatation am zu untersuchenden Ort, sprich der Generation, nicht durch ihren eigenen Platzbedarf verzerren. Daher sollen auch die anderen Generationen ein Pyrenderivat enthalten, den sog. Volumendummy. Die Pyrenmoleküle werden somit integraler Bestandteil des Astwerkes. Gewonnene Ergebnisse sind dann nur für diese konkrete Struktur gültig und lassen sich nicht ohne weiteres auf ähnliche Dendrimere z. B. ohne Pyreneinheiten übertragen.

Der Volumendummy muß nun mehrere Anforderungen erfüllen:

- (a) Er sollte sich von der Sonde in Größe und Struktur möglichst wenig unterscheiden, um eine vergleichbare Solvatationsmöglichkeit in allen Generationen zu ermöglichen.
- (b) Die Sonde muß gezielt anregbar sein. Wie oben ausgeführt erfolgt die Informationsabfrage durch optische Anregung der Sonde und Beobachtung der Emission. Die Absorptionsspektren von Sonde und Volumendummy müssen sich also deutlich unterscheiden.
- (c) Aus synthetischen Gründen wird sich die Anzahl der Pyrenderivate pro Generation unterscheiden. Es muß daher gelingen, ein Sondenmolekül auch in Gegenwart von mehreren Volumendummies anzuregen. Für den Fall eines G4-Dendrimers mit einem Sondenmolekül in der ersten Generation sind 14 Moleküle des Volumendummies pro Dendron vorhanden (vgl. Abb. 7, links, Kap. 2). Das bedingt entsprechende Extinktionskoeffizienten in der Absorption der beteiligten Pyrene.

Das Design eines Volumendummies läßt grundsätzlich zwei Wege möglich erscheinen (Abb. 19): Man könnte das konjugierte π -System des Pyrens durch gezielte Hydrierung verkleinern, so daß die Absorptionsbanden im Vergleich zur Sonde hypsochrom und

hypochrom verschoben werden (Abb. 19, links und Mitte). Da bei der Hydrierung von Pyrenderivaten meist nur schlecht voneinander zu trennende Isomerengemische erhalten werden,¹¹⁴ sollte hier die Konjugation durch eine Alkylgruppe zwischen Donor- und Akzeptorteil unterbrochen werden (Abb. 19, rechts).¹¹⁵ Diese Alkylgruppe sollte möglichst nicht mehr als drei CH₂-Einheiten enthalten, da sonst mit der Bildung von intramolekularen Exciplexen durch Zurückklappen des Akzeptors auf das Pyren gerechnet werden müßte.¹¹⁶



Abb. 19: Mögliche Grundstrukturen eines Volumendummy. FG entspricht der FG einer geeigneten Sonde (vgl. Abb. 18).

4.1.3 Die Verknüpfungschemie

In der Literatur sind verschiedene All-Kohlenwasserstoff-Dendrimere beschrieben, die aus Phenylen-Phenylen-, Phenylen-Acetylen-, Phenylen-Vinylen- und Alkylen-Alkylen-Wiederholungseinheiten bestehen.

Miller und *Neenan* verknüpften über palladiumkatalysierte Suzuki-Reaktion aromatische Bromide mit aromatischen Boronsäuren konvergent zu Polyphenylenen der 2. Generation¹¹⁷ und in einem *double stage* Prozeß bis zur 3. Generation^{13b} basierend auf 1,3,5trisubstituierte Phenylen-Einheiten (Abb. 20a). *Müllens* Polyphenylene unterscheiden sich davon besonders in ihrem Durchmesser, da nur jeder zweite Phenylring auf einer Achse zwischen Kern und Peripherie eine Verzweigungseinheit darstellt (Abb. 20b).¹¹⁸ Diese Dendrimere wurden über Diels-Alder-Cycloaddition geeigneter Vorläufer synthetisiert und ließen sich in der Peripherie und am Kern funktionalisieren. Sowohl eine divergente als auch eine konvergente Synthese sind beschrieben.

 ¹¹⁴ (a) P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2797-2803; (b) M. Minabe, K. Nakada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1962-1966; (c) M. Yalpani, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 983-987.
 ¹¹⁵ Ähnliche Derivate sind beschrieben: (a) M. Migitta, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, N.

¹¹⁵ Ahnliche Derivate sind beschrieben: (a) M. Migitta, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3304-3311; (b) H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8286-8288; (c) H. Staerk, W. Kühnle, A. Weller, U. Werner, *Z. Phys. Chem.* **1995**, *188*, 61-73; (d) A. Wiessner, W. Kühnle, T. Fiebig, H. Staerk, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 350-359.

^{1995, 188, 61-73; (}d) A. Wiessner, W. Kühnle, T. Fiebig, H. Staerk, J. Phys. Chem. A 1997, 101, 350-359.
¹¹⁶ Für ein Beispiel effektiver Exciplexbildung eines Pyrens mit einem über vier Atome entkoppelten Benzonitrils siehe: J. Kawakami, T. Furuta, J. Nakamura, A. Uchida, M. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999, 72, 47-54.

¹¹⁷ T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346.

¹¹⁸ Eine gute Übersicht gibt: U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *212*, *Dendrimers III*, 1-40.



Abb. 20: All-Kohlenwasserstoff-Dendrimere. Polyphenylen-Dendrimere nach *Miller* und *Neenan* (a) und Müllen (b), Poly(phenylenvinylen)-Dendrimer nach Yu (c) und ein Poly(phenylenalkylen)-Dendron nach *Schlüter* und *Shu* (d).

Moore et al. verwendeten die palladiumkatalysierte Sonogashira-Kupplung zum Aufbau von Phenylen-Acetylen-Dendrimeren (vgl. Abb. 2e und 8b).¹¹⁹ In den letzten Jahren sind unabhängig voneinander verschiedene Synthesen zu stilbenoiden Phenylen-Vinylen-Dendrimeren veröffentlicht worden (Abb. 20c). Schlüsselreaktionen sind hier die Wittig-Horner¹²⁰- und die Heck-Reaktion.^{120a} Die Synthese von Phenylen-Alkylen-Dendrimeren wurde bisher

¹¹⁹ (a) Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 83-87; (b) P. Bharati, U. Patel, T. Kawaguchi, D. J. Pesak, J. S. Moore, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5955-5963.

 ¹²⁰ (a) S. K. Deb, T. M. Maddux, L. Yu, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9079-9080; (b) J. N. G. Pillow, M. Halim, J. M. Lupton, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, Macromolecules 1999, 32, 5985-5993; (c) H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb, Chem. Eur. J. 2000, 6, 2462-2469; (d) J. L. Segura, R. Gomez, N. Martin, D. M. Guldi, Org. Lett. 2001, 3, 2645-2648.

nur von unserer Arbeitsgruppe beschrieben (Abb. 20d).¹²¹ Phenylen-Alkylen-Dendrimere sollten sehr viel flexibler sein als die mehr oder weniger formstabilen Phenylen- und Phenylen-Acetylen-Dendrimere, aber auch als die Phenylen-Vinylen-Dendrimere, deren Rückgrat sehr viel weniger Freiheitsgrade aufweist.

Der Aufbau des Dendrimerastwerkes sollte über die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von aromatischen Halogeniden und Alkylboranen erfolgen (Suzuki-Miyaura-Kupplung).^{122,123} Mit dieser Alkyl-Aryl-Verknüpfungsmethode waren in unserer Arbeitsgruppe bereits Erfahrungen vorhanden.^{121,124}

In dieser Kupplung wird zunächst ein terminales Olefin *in situ* mit einem voluminösen Dialkylboran, meist 9 -BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan), hydroboriert (Schema 1).¹²⁵ 9-BBN liegt in THF überwiegend als Dimer vor. Die Dissoziation ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gefolgt von einer schnellen Reaktion des Monomers mit dem Alken **a**.¹²⁶ Die Hydroborierung mit 9-BBN verläuft zu >99.9 % regioselektiv zum sterisch weniger gehinderten *anti*-Markownikow-Addukt **b** mit Gesamtausbeuten von ebenfalls >99 %.¹²⁷ Das erzeugte Trialkylboran geht nun unter Palladium(0)-Katalyse in Gegenwart einer starken Base eine C(sp³)-C(sp²)-Verknüpfung mit einem Halogenaromaten (typischerweise Brom oder Iod) ein.



Schema 1: Vorgeschlagener Ablauf der Hydroborierung eines terminalen Alkens mit 9-BBN in THF.

 ¹²¹ (a) M. Beinhoff, *Diplomarbeit*, Freie Universität Berlin, **1997**; (b) B. Karakaya, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **1998**; (c) L. Shu, A. Schäfer, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4321-4328; (d) L. Shu, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 239-245; (e) L. Shu, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2001**.

 ¹²² (a) N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 314-321; (b) N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. **1995**, 95, 2457-2483; (c) A. Suzuki, J. Organomet. Chem. **1999**, 576, 147-168.

 ¹²³ Im folgenden soll die Kupplung von aromatischen Halogeniden mit aromatischen oder vinylischen Boronsäuren als Suzuki-Kupplung, die mit Alkylboranen als Suzuki-Miyaura-Kupplung bezeichnet werden. Eine strikte Differenzierung hat sich in der aktuellen Literatur allerdings (noch) nicht durchgesetzt. Jüngst wurde auch von einer Suzuki-Kupplung von Alkylboranen mit β-Hydrid-haltigen Alkylhalogeniden berichtet: M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 10099-10100.

 ¹²⁴ (a) I. Neubert, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **1999**; (b) Sabine Koch, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2000**.

¹²⁵ Einen Überblick über Hydroborierungen gibt: M. Zaidlewicz in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, *Vol.* 7, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 143-160.

¹²⁶ ibid. S 153-156.

¹²⁷ H. C. Brown, Organic Synthsis via Boranes, Wiley, New York, **1975**, S. 41.

Der Mechanismus der Kupplung wurde für Standardbedingungen¹²⁸ im Detail untersucht¹²⁹ und unterscheidet sich vom vorgeschlagenen Katalysezyklus der "normalen" Suzuki-Reaktion mit aromatischen Boronsäuren.^{122b} Er soll daher an dieser Stelle erläutert werden (Schema 2). Der Katalysatorvorläufer Pd(PPh₃)₄ spaltet in Lösung zwei Phosphanliganden ab, und die koordinativ ungesättigte Pd⁰-Spezies I reagiert mit dem Kohlenstoff-Elektrophil **A** unter oxidativer Addition zum Pd^{II}-Komplex **II**. Dieser für die Kupplung geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist schon bei Raumtemperatur möglich. Das in situ erzeugte Trialkylboran **B** (vgl. Schema 1) liegt in Gegenwart einer starken Base fast ausschließlich als Hydroxoborat C vor. C reagiert schnell mit II unter Ausbildung eines μ_2 verbrückten Hydroxo-Intermediates **IV**, das die Alkylboran \rightarrow Pd-Transmetallierung über den viergliedrigen Übergangszustand V zum *cis*-Pd^{II}-Komplex VI erleichtert. Die Transmetallierung verläuft unter Retention der Konfiguration an der α-CH₂-Gruppe des Alkylsubstituenten zum *cis*-Komplex VI.¹³⁰ Als Triebkraft für diesen Schritt wird der Elektronegativitätsunterschied zwischen Palladium (1.4) und Bor (2.0) angesehen.¹³¹ Alternativ ist auch die Reaktion des neutralen Trialkylborans **B** möglich. Der Halogen-Pd-Komplex **II** tauscht das Halogenid gegen ein Hydroxidion aus und der gebildete Komplex III reagiert mit B wiederum zu IV. Dieser Reaktionspfad spielt jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da die Reaktion langsamer verläuft als die von **II** mit **C**. Als zweites Produkt der Transmetallierung entsteht neben VI auch noch die Borinsäure D, die eine große Basenaffinität aufweist und der Reaktionslösung durch Bildung von E ein zweites Äquivalent Hydroxidionen entzieht. Der Komplex VI reagiert nun rasch unter reduktiver Eliminierung zum Kupplungsprodukt F bei gleichzeitiger Regeneration der katalytisch aktiven Spezies I.

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung liefert i. a. die Reaktionsprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten, auch sind Beispiele mit quantitativem Verlauf beschrieben. Zur Optimierung können verschiedene Bedingungen variiert werden: Das Lösungsmittelsystem, jeweils die Art und die Menge der Base und des Katalysatorvorläufers und die Reaktionstemperatur und -dauer. Eine Optimierungsstudie sollte aber einer folgenden Arbeit vorbehalten bleiben.

¹²⁸ Als Standardbedingungen werden beschrieben: 1.0 Äq. B-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan, 0.8 Äq. Brombenzol, >2.0 Äq. NaOH_{aq}, THF, 3 Mol-% Pd(PPh₃)₄, 12 h, 65 °C. ¹²⁹ K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470.

¹³⁰ Dies wurde bestätigt durch: B. H. Ridgway, K. A. Woerpel, J. Org. Chem. **1998**, 63, 458-460.

¹³¹ J. Tsuji, Palladium Reagents and Catalysts, Wiley, New York, 1995, S. 8.



Schema 2: Schematische Darstellung des Katalsezyklus' für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung nach *Soderquist.* (X = Br, I; Ar = Aryl; R = Alkyl)

4.1.4 Synthesestrategie

Aus der erörterten Problemstellung ergibt sich zunächst eine Dreiteilung der synthetischen Arbeiten. Zum einen mußte zu Beginn ein geeignetes Sonden-/Volumendummypaar entworfen, hergestellt und fluoreszenzspektroskopisch untersucht werden. Parallel dazu sollte das Potential der Suzuki-Miyaura-Kupplung ausgelotet werden, um in einer konvergenten Synthese Phenylen-Alkylen-Dendren mindestens der 2. Generation zu erhalten.¹³² Im letzten Schritt mußte ein Weg gefunden werden, die Pyrenderivate kovalent und generationsspezifisch an das Dendron zu binden.

Für den konvergenten Aufbau von Phenylen-Alkylen-Dendrimeren sollte ein 1,3,5verzweigender aromatischer AB₂-Baustein entwickelt werden (Abb. 21). Die Synthese von 1,3-Dibrom-5-allylbenzol in niedrigen Ausbeuten gelang *Neubert*.^{124a} Im Laufe der vorliegenden Arbeit stellte *Shu* einen besseren Weg vor, ausgehend von Tribrombenzol über den einfach stannylierten Aromaten und Stille-Kupplung mit einem Überschuß an Allylbromid.^{121d} Da palladiumkatalysierte C-C-Kupplungen i. a. mit Iodaromaten schneller verlaufen und meist höhere Ausbeuten liefern,¹³³ sollte hier ein Diiodderivat entwickelt werden, z. B. mit einer Allylgruppe (n = 1); aber auch Vinyl (n = 0) oder Homoallyl (n = 2) als A-Funktion schienen denkbar (Abb. 21).

Der Aufbau der Dendren sollte nun von außen nach innen erfolgen. Da sich Olefine in der Suzuki-Miyaura-Kupplung inert zeigen, können zuerst die Halogengruppen funktionalisiert werden. Es handelt sich also um einequasi orthogonale Kupplungsstrategie eines AⁱB₂-Monomers (i: inaktiv). Nach *in situ*-Aktivierung des Olefins durch Hydroborierung kann es mit den B-Funktionen eines weiteren AⁱB₂-Monomers reagieren und so in *einem* Schritt*eine* neue Generation erzeugen. Im Vergleich dazu werden in konvergenten Prozeduren üblicherweise zwei Stufen isoliert (Entschützung der A-Funktion und Kupplung mit einer B-Funktion, vgl. Kap. 1).

¹³² Ein divergenter Syntheseversuch scheiterte am Schritt der Iododesilylierung von Trimethylsilyl-Platzhaltern mit Iodmonochlorid an der nicht zu verhindernden Nebenreaktion der Iodierung von Trialkylaromaten (den Verzweigungsstellen). Vgl. Ref. 121a.

¹³³ Z. B. V. Hensel, A. D. Schlüter, Chem. Eur. J. 1999, 421-429.



Abb. 21: Konvergente, quasi orthogonale Kupplungsstrategie zum Aufbau von Dendren mit $A^{i}B_{2}$ -Monomeren. (X: Br, I; F: funktionelle Einheit; n = 0, 1, 2)

Die Synthese der Sonde sollte über eine Suzuki-Kupplung von Pyrenylboronsäure mit substituierten Bromaromaten erfolgen (Abb. 22).^{122b,c} Durch Einführung von Methylgruppen in *ortho*-Stellung zur Kupplungsposition am Phenylderivat sollte der Einfluß der gehinderten Rotation auf die photophysikalischen Eigenschaften näher betrachtet werden. Zur Synthesesequenz des Volumendummies konnten erst Überlegungen angestellt werden, wenn die Struktur der Sonde feststehen würde.



 R^1 : Donor- oder Akzeptorsubstituent R^2 , R^3 : H, Methylgruppe

Abb. 22: Synthese von Modellverbindungen als mögliche Sonden.

Schließlich mußten die Pyrenderivate und der A^iB_2 -Baustein so funktionalisiert werden, daß eine selektive Verknüpfung möglich ist. Wiederum sind Varianten denkbar. Führt man am Phenylrest des Pyrenderivats eine Halogenfunktion und ein Olefin ein, so ließe sich dieser Baustein zwischen zwei Verzweigungseinheiten setzen, ein neuer A^iB_2 -Baustein müßte nicht entworfen werden (Abb. 23). Zwei Kupplungsschritte für den Aufbau *einer* neuen Generation wären nötig.



Abb. 23: Schematische Darstellung des Einbaus von Pyrenderivaten *zwischen* zwei Verzweigungseinheiten zur generationsspezifischen Ausrüstung eines G2-Dendrons mit Sonde (ot) in der 1. Generation und Volumendummy (VD, blau) in der 2. Generation. (X = Br, I; R: Donor- oder Akzeptorgruppe; F: Funktionalität)

Bei zwei vorhandenen Halogenfunktionen würde das Pyrenderivat selbst einen AⁱB₂-Baustein darstellen (Abb. 24a). Mit *jedem* Kupplungsschritt würde *eine* neue Generation aufgebaut werden. Die zentrale aromatische Einheit stellt hier sowohl die Verzweigungseinheit (3 Substituenten) als auch einen Sonden-/Volumendummyteil (2 Substituenten) dar. Ein solches fünfach substituiertes Benzol schien synthetisch sehr schwierig zugänglich zu sein. Eine kleine Veränderung sollte diese Aufbauidee jedoch attraktiv machen. Man könnte das Pyren von Sonde und Volumendummy an einer weiteren Position so ausrüsten, daß es mit einem passenden AⁱB₂-Monomer verknüpft werden könnte (Abb. 24b). Mit einer solchen AⁱB₂-Einheit sollte der generationsspezifische Aufbau von Monodendren und im finalen Schritt von Dendrimeren möglich sein (vgl. Abb. 1b).



Abb. 24: Schematische Darstellung des Einbaus von Pyrenderivaten in die jeweilige Verzweigungseinheit zur generationsspezifischen Ausrüstung eines G2-Dendrons mit Sonde (\circ t) in der 1. Generation und Volumendummy (VD, blau) in der 2. Generation. (X = Br, I; R: Donor- oder Akzeptorgruppe; F: Funktionalität)

Neben diesen synthetischen Hauptzielen dieser Arbeit sollte schließlich noch die Potenz der Verzweigungseinheit als AB₂-Monomer zur Synthese von *hyperbranched polymers* getestet werden. Darüber hinaus könnte es attraktiv sein, Pyren als photoaktiven Kern in Dendrimere einzubringen. Ansätze dazu sind in dieser Gruppe durchgeführt worden,¹³⁴ jedoch zeigen diese tetra-biphenyl-substituierten Pyrenderivate eine starke Rotverschiebung in der Absorption, was die Kombination mit den oben angedachten Phenylpyrenen aus photophysikalischen Gründen ausschließt.¹³⁵ Wie gut sind demgegenüber mehrfach *alkyl*substituierte Pyrene synthetisch zugänglich?

¹³⁴ (a) U. Maier, *Diplomarbeit*, Freie Universität Berlin, 1996; (b) C. Modrakowski, *Diplomarbeit*, Freie Universität Berlin, 1998; (c) M. Beinhoff, C. Modrakowski, W. Weigel, W. Rettig, A. D. Schlüter, *Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Engin.* 2001, 84, 751-752; (d) C. Modrakowski, S. Camacho Flores, M. Beinhoff, A. D. Schlüter, *Synthesis*, 2001, 2143-2155.

¹³⁵ Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. W. Rettig.