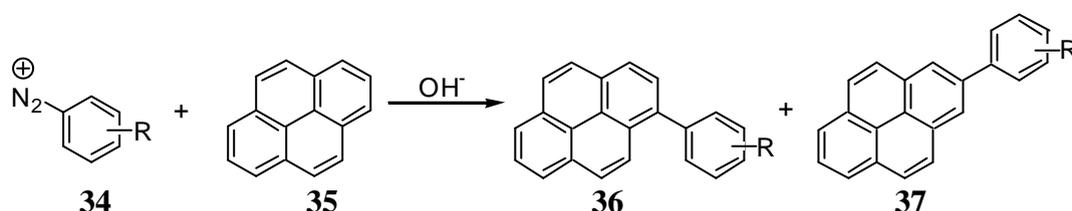


4.3 Modellverbindungen für eine Sonde

4.3.1 Synthese von möglichen Sondenmolekülen

Um eine geeignete Sonde zu finden, sollten zunächst eine Reihe donor- und akzeptor-substituierter Phenylpyrenederivate synthetisiert und fluoreszenzspektroskopisch auf den Effekt der Art des Substituenten und der gehinderten Rotation untersucht werden (vgl. Kap. 4.1.1). Phenylpyrene werden meist über die Gomberg-Reaktion,¹⁶³ der elektrophilen Substitution von aromatischen Diazoniumverbindungen **34** und mit Pyren **35** erhalten (Schema 10). Die Ausbeuten liegen meist unter 20 %, und es werden zwei schlecht voneinander zu trennende Regioisomere **36** und **37** erhalten. Auf diesem Wege wurden bisher Phenylpyren¹⁶⁴ und mit *p*-^{111a} und *o*-Nitro-,¹⁶⁵ *p*-*N,N*-Dimethylamino-¹⁶⁶ und *p*-Acetylgruppen¹¹² substituierte Phenylpyrene dargestellt. Auch palladiumkatalysierte Kupplungen zu Phenylpyrenen sind beschrieben: Die Kumada-Kupplung einer geeigneten Grignardverbindung mit Brompyren verläuft zu 83 %.¹⁶⁷ Die Suzuki-Kupplung von Pyrenylboronsäure mit geschütztem Bromphenylalanin wurde erwähnt, jedoch ohne experimentelle Details anzugeben.¹⁶⁸ Da die Suzuki-Kreuzkupplung^{122b,c} eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert, meist mit hohen Ausbeuten verläuft und in unserer Gruppe verbreitet Anwendung findet,¹⁶⁹ sollte sie auch hier eingesetzt werden.



Schema 10: Gomberg-Synthese zur Darstellung von Phenylpyrenen. (R = H, NO₂, NMe₂, COMe)

Aromatische Boronsäuren werden üblicherweise durch Lithiierung von Halogenaromaten und folgender Borylierung mit Borsäureester erhalten. Da 1-Brompyren für eine Synthese im 20 g-Maßstab zu teuer war, wurde es selbst hergestellt. Diverse Reaktionsbedingungen wurden nachvollzogen, darunter die Substitution mit elementarem Brom¹⁷⁰ in

¹⁶³ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., Wiley, New York, **1985**, S. 640-642.

¹⁶⁴ R. O. C. Norman, G. A. Thompson, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. (London)* **1958**, 175-179.

¹⁶⁵ (a) J. E. Rice, E. J. LaVoie, D. J. McCaustland, D. L. Fischer, J. C. Wiley Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2428-2434; (b) J. E. Rice, A. Czech, N. Hussain, E. J. LaVoie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1775-1779.

¹⁶⁶ A. Kapturkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *302*, 131-144.

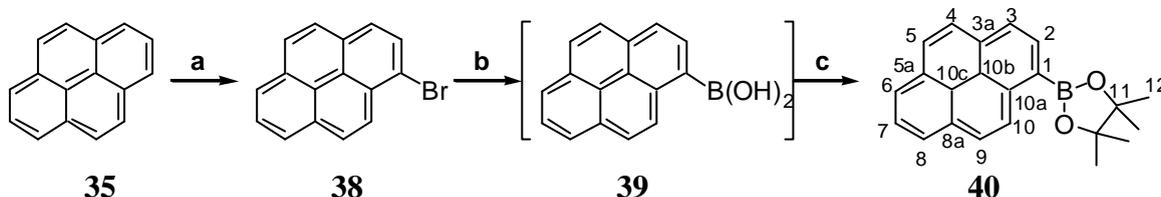
¹⁶⁷ J. E. Rice, Z.-W. Cai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1675-1678.

¹⁶⁸ M. J. Burk, J. R. Lee, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10847-10848.

¹⁶⁹ z. B. A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556.

¹⁷⁰ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, G. Langbein, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1-159.

verschiedenen Lösungsmitteln,¹⁷¹ mit *N*-Bromsuccinimid¹⁷² und mit Kupfer(II)bromid (Schema 11).¹⁷³ Alle Prozeduren ergaben Gemische isomerer Brompyrene. Auf Grund der Äquivalenz der aktivierten 1-, 3-, 6- und 8-Positionen von Pyren (vgl. Schema 11) wurde immer ein Gemisch aus Monobrompyren, den drei möglichen Dibrompyrenen, Tribrompyren und unsubstituiertem Pyren in variabler Zusammensetzung erhalten. Die genaue Zusammensetzung wurde mittels analytischer RP-HPLC bestimmt (Abb. 25).^{174,175} Als Detektionswellenlänge dienten 335 nm, da bei dieser die Extinktionen der Pyrene praktisch identisch sind. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Dichlormethan war es möglich, relativ reine Chargen zu erhalten. Noch enthaltenes Pyren störte bei der folgenden Umsetzung nicht, jedoch mußte der Anteil an mehrfach bromierten Pyrenen möglichst gering gehalten werden.



Schema 11: Darstellung des Pyrenylboronsäurepinakolesters 40. (a: Br₂; b: 1. *n*-BuLi, -78 °C, 2. B(OR)₃, 3. H⁺; c: HO(CH₃)₂C-C(CH₃)₂OH, 40 °C)

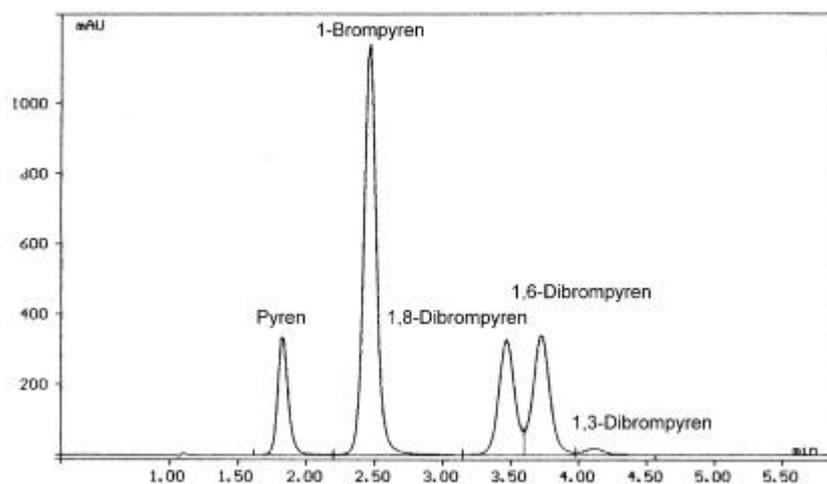


Abb. 25: RP-HPLC-Elugramm (Laufmittel MeOH:THF = 9:1) eines typischen Brompyren-Ansatzes nach der ersten Fällung.

¹⁷¹ Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Eisessig.

¹⁷² R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733-4735.

¹⁷³ (a) D. C. Nonhebel, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 307; (b) D. J. McCaustland, A. B. Susan, J. C. Wiley Jr., *J. Labelled Compd. and Radiopharm.* **1981**, *18*, 1465-1470.

¹⁷⁴ Der Schmelzpunkt des dargestellten Gemisches betrug 93 °C und unterscheidet sich so nur unwesentlich vom Literaturwert für reines 1-Brompyren (95 °C). Der Schmelzpunkt ist also ein ungeeignetes Kriterium zur Abschätzung der Reinheit!

¹⁷⁵ Die Brom- und Dibrompyrene unterscheiden sich auch signifikant in ihren IR-Spektren: P. E. Hansen, A. Berg, *Acta Chem. Scand.* **1981**, *B 35*, 131-137.

Die Lithiierung von 1-Brompyren **38** erfolgte bei kleinen Ansätzen (<5 g) in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei größeren (bis 50 g) zur besseren Löslichkeit in Lösungsmittelgemischen aus Diethylether und Tetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran und Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Schema 11). Durch Zusatz von Trimethyl- oder Triisopropylborat und saurer Aufarbeitung wurde die freie Pyrenylboronsäure **39** erhalten. Diese ist mittlerweile von drei Gruppen beschrieben, ohne daß sie je vollständig charakterisiert wurde.^{168,176} Das erscheint nachvollziehbar, denn sie ist u. a. wegen ihrer schlechten Löslichkeit nicht einfach zu handhaben. Die freie Boronsäure **39** wurde normalerweise nicht isoliert, sondern während der Aufarbeitung quantitativ (DC-Kontrolle) in den korrespondierenden Pinakolester **40** überführt. Dieser war stabil auf Kieselgel und konnte in kristalliner Form über ein Jahr ohne Veränderung (HPLC) gelagert werden. Durch Kombination eines 2D-HMQR-NMR-Experimentes mit einer NOE-Analyse konnten die Signale aller Protonen und C-Atome eindeutig zugeordnet werden (Abb. 26). Auffällig sind die beiden Dubletts bei 8.67 und 9.21 ppm für die Protonen H-2 und H-10. Gegenüber der freien Boronsäure sind sie noch einmal um 0.32 und 0.42 ppm tieffeldverschoben. Die stark unterschiedlichen 3J -Kopplungskonstanten von 7.6 und 9.0 Hz sind ein generelles Unterscheidungsmerkmal für die Protonen H-2, H-3, H-6 bis H-8 und H-4, H-5, H-9 und H-10 von in 1-Position substituierten Pyrenen. Sie wurden in dieser Arbeit oft für die Zuordnung von Signalen herangezogen.

Die Bromaromaten **44a-n**, die zur Kupplung mit dem Boronsäureester **40** verwendet wurden, waren teilweise käuflich, andere wurden nach Literaturvorschriften dargestellt,¹⁷⁷ einzig für 4-Brom-3,5-dimethylbenzonnitril **44e**¹⁷⁸ mußte eine neue Synthese entworfen werden (Schema 12). Dazu wurde das Produkt der regioselektiven Lithiierung des Dibromxylols **41**¹⁷⁹ mit DMF formyliert¹⁸⁰ und der entstandene Aldehyd **42** durch Reaktion mit Hydroxylamin und folgender thermisch induzierter Dehydratation¹⁸¹ in das Benzonnitril **44e** überführt. Die Gesamtausbeute konnte durch Dehydratation des als Hauptprodukt gebildeten Oxims **43** mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Natronlauge auf 81 % erhöht werden.¹⁸²

¹⁷⁶ (a) H. Suenaga, M. Mikami, K. R. A. Samankumara Sandanayake, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4825-4828; (b) H. Suenaga, H. Yamamoto, S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2179-2186; (c) H. Suenaga, K. Nakashima, T. Mizuno, M. Takeuchi, I. Hamachi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1263-1267; (d) M. Baumgarten, L. Gherghel, J. Friedrich, M. Jurczok, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1130-1140.

¹⁷⁷ Details in Kapitel 7.1.

¹⁷⁸ A. S. Zulkasheva, N. R. Bukeikhanov, B. V. Suvorov, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* **1980**, 3, 70-75.

¹⁷⁹ P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogowski, B. E. Babb, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 544-549.

¹⁸⁰ vgl. Ref. 144.

¹⁸¹ A. Saednya, *Synthesis* **1982**, 190-191.

¹⁸² H. Shinozaki, M. Imaizumi, M. Tajima, *Chem. Lett.* **1983**, 929-932.

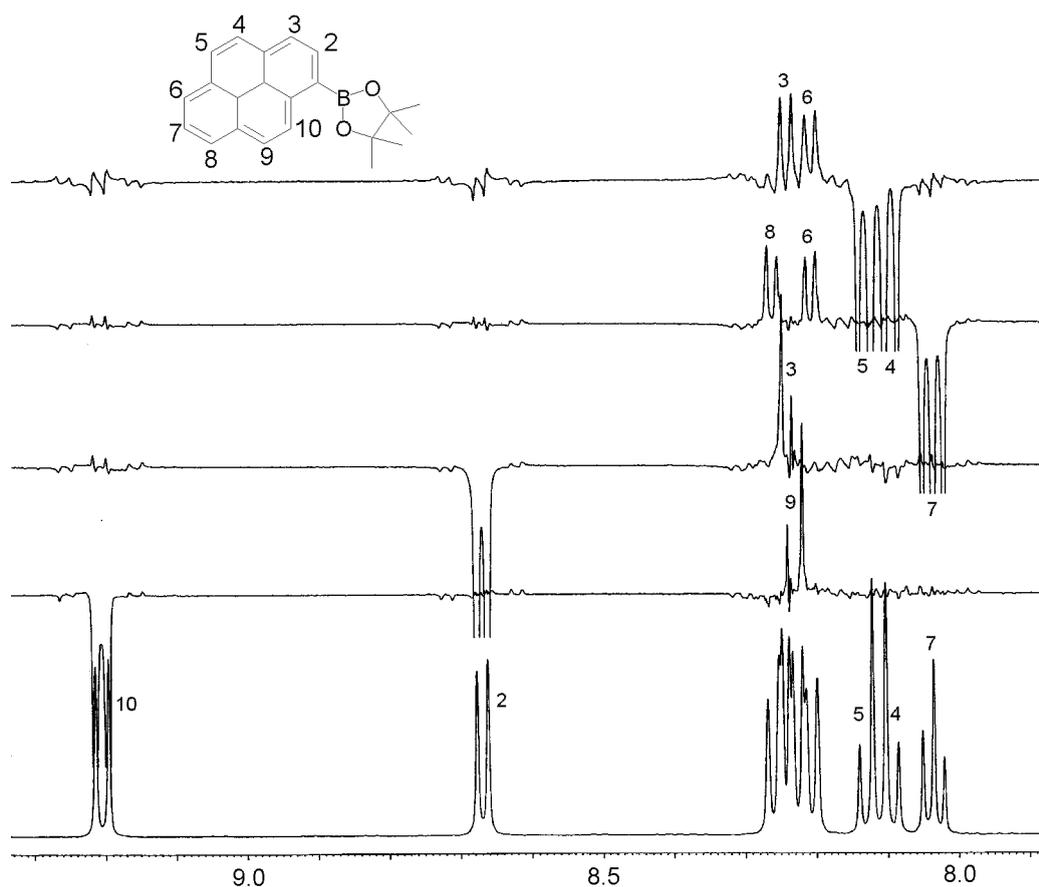
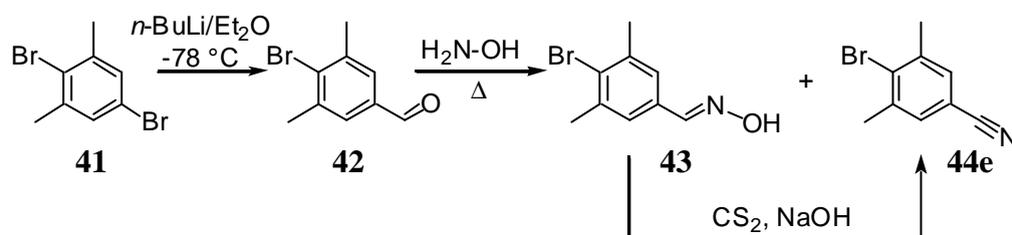


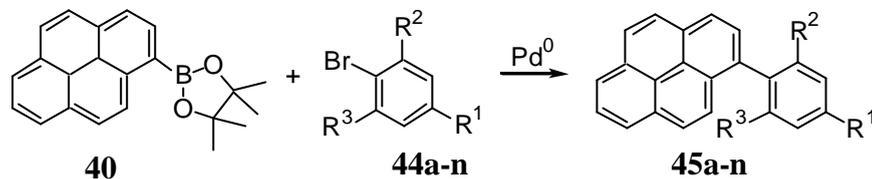
Abb. 26: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **40** (unten) und NOE-Analyse (darüber).



Schema 12: Synthese des Benzonitrils **44e**.

Die Suzuki-Reaktion zu den Phenylpyrenen **45a-n** wurde unter Standardbedingungen in einem heterogenen Lösungsmittelsystem aus Toluol und 1M Na_2CO_3 -Lösung und mit 2 Mol-% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysatorvorläufer durchgeführt (Schema 13). Die Substitutionsmuster und die Ausbeuten der erzeugten Phenylpyrene **45a-n** sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die erzielten Umsätze waren abhängig von den Substituenten R^2 und R^3 : je größer die sterische Abschirmung der Bromposition, desto geringer die Ausbeuten. Für die in *ortho*-Stellung unsubstituierten Aromaten wurden Ausbeuten von 78 bis 89 % erzielt; im Fall der cyanosubstituierten Aromaten fielen diese von 87 % auf 53 % bei der Anwesenheit einer und auf 28 % bei zwei *ortho*-Methylgruppen. Dieser Effekt bei der Suzuki-Reaktion von sterisch

beanspruchten Boronsäuren ist bekannt, kann jedoch durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Basenstärke, aufgehoben werden.¹⁸³ Da hier aber zunächst nur jeweils einige Milligramm für die optische Spektroskopie benötigt wurden, konnte auf eine Optimierung verzichtet werden.



Schema 13: Suzuki-Kupplung zu den Phenylpyrenen 45a-n. (R^1 , R^2 , R^3 siehe Tabelle 1.)

Tabelle 1: Erzielte Ausbeuten der Phenylpyrene 45a-n.

Nr.	R^1	R^2	R^3	Ausbeute (%)
45a	H	H	H	83
45b	CN	H	H	87
45c	H	H	CN	66
45d	CN	Me	H	53
45e	CN	Me	Me	28
45f	CO ₂ Et	H	H	88
45g	CO ₂ Et	Me	H	46
45h	COMe	H	H	87
45i	NO ₂	H	H	78
45j	CF ₃	H	H	85
45k	OMe	H	H	89
45l	OMe	Me	H	58
45m	OMe	Me	Me	37
45n	^a	H	H	83

a: 4,4-Dimethyl-2-oxazolin.

¹⁸³ T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207-210.

4.3.2 Photophysikalische Untersuchung und Auswahl der Sonde

Die photophysikalischen Eigenschaften der Phenylpyren-Derivate wurden bei Raumtemperatur im apolaren Lösungsmittel Methylcyclohexan und dem polar aprotischen Acetonitril untersucht.¹⁸⁴ Einige Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abb. 27 exemplarisch dargestellt, die wichtigsten photophysikalischen Parameter der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.¹⁸⁵

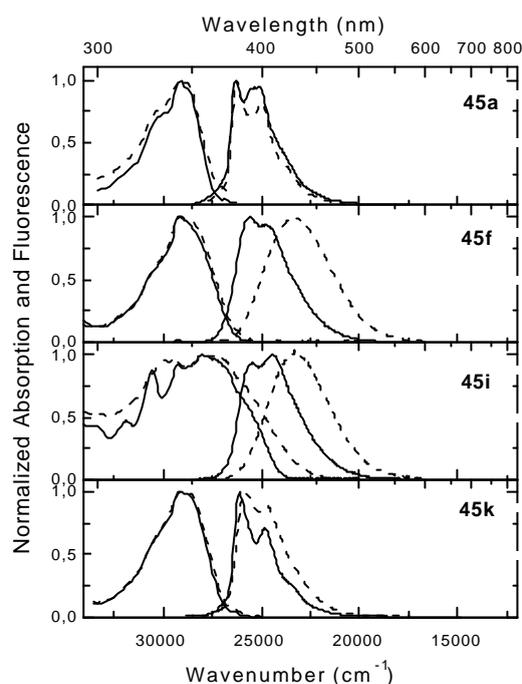


Abb. 27: Normierte UV-Absorptions- und Emissionsspektren von Phenylpyren 45a und den *p*-Ethylester (45f)-, *p*-Nitro (45i)- und *p*-Methoxy (45k)-substituierten Derivaten. (–: Methylcyclohexan, ---: Acetonitril)

Die Absorptionsspektren zeigen nicht die Feinstruktur des unsubstituierten Pyrens (vgl. Abb. 17), sondern jeweils eine intensive, breite Bande mit einem Maximum bei 342 bis 344 nm und Extinktionskoeffizienten von $\log \epsilon \sim 4.5$. Damit ähneln sie dem Spektrum des unsubstituierten Phenylpyrens (Abb. 27, oben). Die zu vernachlässigende solvatochrome Verschiebung der Absorptionsspektren mit der Lösungsmittelpolarität (ϵ_r)¹⁸⁶ läßt sich mit dem geringen Unterschied der Dipolmomente des angeregten Franck-Condon-Zustandes und des Grundzustandes erklären und deutet auf einen unbedeutenden Anteil von Ladungstransfer im angeregten Franck-Condon-Zustand hin. Die längstwellige Absorptionsbande der Pyren-derivate wird durch den $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*)-Übergang hervorgerufen.

¹⁸⁴ Die Messungen und die Datenanalyse wurden von Martin Jurczok, Dr. Wilfried Weigel und Annette Rothe am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt.

¹⁸⁵ Für eine gute, verständliche Einführung in die Photophysik: M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1989.

¹⁸⁶ Zum Begriff der Polarität vgl. Ref. 107.

Das Nitro-Derivat **45i** macht hier eine Ausnahme (Abb. 27, zweites Spektrum von unten). Dessen Absorptionsspektrum zeigt eine gewisse Strukturierung und eine deutliche Rotverschiebung. Möglicherweise läßt sich die niederenergetische Absorption bei über 400 nm durch einen (n, π^*)-Übergang oder einen Charge-Transfer-Zustand erklären.

Die Fluoreszenzspektren in Methylcyclohexan zeigen für alle Verbindungen **45a-n** Maxima zwischen 380 und 400 nm.¹⁸⁷ Auch hier gleichen die Banden der substituierten Phenylpyrene **45b-n** in ihrer strukturierten Form und der Lage des Maximums denen des unsubstituierten Phenylpyrens **45a**. Ganz anders ist die Situation bei Verwendung des polaren Lösungsmittels Acetonitril.¹⁸⁸ Die akzeptorsubstituierten Phenylpyrene **45b-j** und **45n** haben hier alle eine breite, unstrukturierte Emissionsbande, die gegenüber der in Methylcyclohexan bathochrom verschoben ist.

Die Verschiebung der Fluoreszenzbande gegenüber der Absorption ist ein Maß für die Ladungsverteilung zwischen dem Franck-Condon-Zustand (mit der Energie des Überganges vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_1 , Absorption) und dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes nach der Lösungsmittel- und Kernrelaxation (S_1' , Abb. 28). Diese Energiedifferenz entspricht dem Abstand der Maxima der Absorption und der Emission und wird für ein Lösungsmittel durch die Stokessche Verschiebung $\Delta\nu_{\text{Stokes}}$ ausgedrückt (Tabelle 2). Die Differenz der Abstände in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, also die Differenzen der Stokesschen Verschiebungen $\Delta(\Delta\nu_{\text{Stokes}})$, ist ein Maß für den solvatochromen Effekt in Bezug auf das Referenzlösungsmittel.

Aus diesen Daten kann abgeleitet werden, daß durch die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten in *para*-Stellung der Phenylgruppe nach Anregung ein gewisser Ladungstransfer vom Pyrendonor auf den Akzeptorteil stattfindet. Die beste Stabilisierung dieses CT-Zustandes durch das dipolare Acetonitril erfolgt bei den sterisch ungehinderten Phenylpyrenen mit Acetyl-, Nitro-, Ester und Cyanosubstituenten. Diese zeigen somit die größte Solvatochromie. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Lösungsmittelpolarität ist in Abb. 29 der Wert der Stokesschen Verschiebung einiger Phenylpyrene gegen die Lösungsmittelpolarität, ausgedrückt durch den Parameter Δf ,¹⁸⁹ aufgetragen. Je größer die Steigung der Kurve zwischen zwei Lösungsmitteln, desto größer ist

¹⁸⁷ Die acetylsubstituierte Verbindung **45h** bildet mit 425 nm hier eine Ausnahme.

¹⁸⁸ Die Relativität des Polaritätsbegriffs zeigt sich gut beim Vergleich von Acetonitril (ACN) und z. B. Wasser. Den DKn der beiden Lösungsmittel folgend (ACN: 35.9, H₂O: 78.3), wäre Wasser als polarer zu bezeichnen. Das kehrt sich aber um, wenn man die Dipolmomente miteinander vergleicht: μ (ACN) = 11.8 D, μ (H₂O) = 5.9 D.

¹⁸⁹ Δf wird aus der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Brechungsindex n berechnet und ist daher ein Maß für die die Lösungsmittelpolarität und -polarisierbarkeit. $\Delta f = (\epsilon - 1)(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$. Vgl. E. Lippert, Z. Naturforsch. **1955**, 10a, 541-545; W. Liptay, Z. Naturforsch. **1965**, 20a, 1441-1471.

der solvatochrome Effekt. Ein Fallen des Graphen bedeutet eine Blauverschiebung der Fluoreszenzbande bei steigendem Polaritätsparameter Δf . Solche nichtlinearen, lösungsmittelabhängige Verläufe deuten auf die Beteiligung von mehr als einem angeregten Zustand hin.

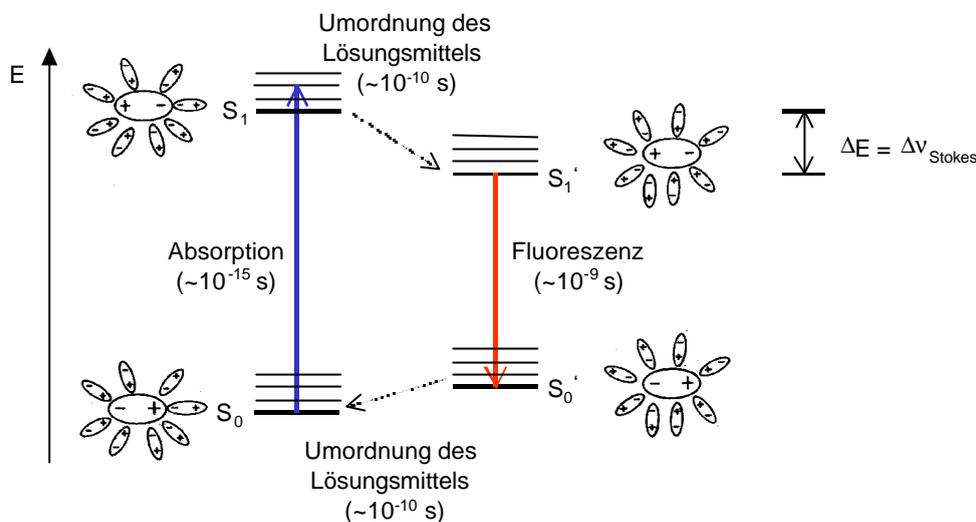


Abb. 28: Schematische Darstellung von Absorption und Fluoreszenz und des Effektes der Reorientierung eines dipolaren Lösungsmittels auf die Stokesche Verschiebung Δn_{Stokes} . S_1 ist der angeregte Franck-Condon-Zustand, S_0' der Franck-Condon-Grundzustand. S_0 und S_1' bezeichnen die korrespondierenden Gleichgewichtszustände.

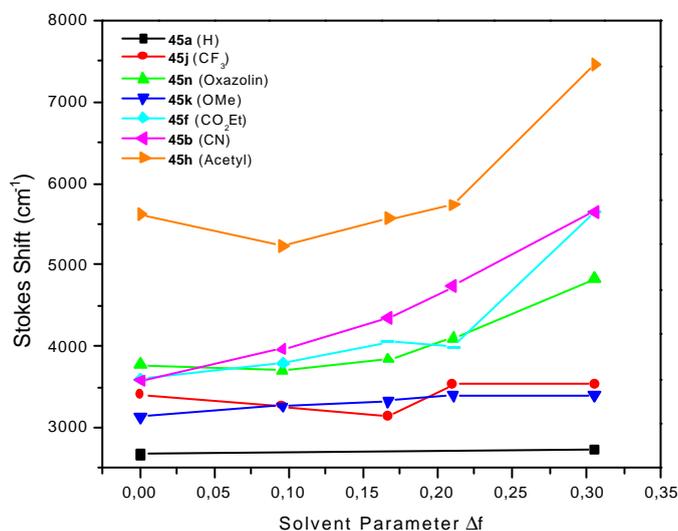


Abb. 29: Darstellung der Abhängigkeit der Stokeschen Verschiebungen Δn_{Stokes} vom Lösungsmitteleffektivparameter Δf ¹⁸⁹ für ausgewählte, ausschließlich in *p*-Stellung substituierte Phenylpyrene. Verwendete Lösungsmittel (von rechts nach links): Methylcyclohexan, Dibutylether, Diethylether, Tetrahydrofuran, Acetonitril.

Im Fall der Phenylpyrene **45k-m** mit elektronschiebenden Methoxy-Substituenten konkurriert die Anisol- mit der Pyreneinheit um die Rolle des Donors (die Spektren der *p*-Methoxyverbindung **45k** sind in Abb. 27, unten, dargestellt). Aus den geringen Rotverschiebungen der Fluoreszenz aller drei Derivate im polaren Lösungsmittel (vgl. $\Delta(\Delta v_{\text{Stokes}})$ in

Tabelle 2) kann gefolgert werden, daß beide Teile etwa die gleiche Donor- bzw. Akzeptorqualität besitzen und nach Anregung nur ein unbedeutender Ladungstransfer stattfindet. Das mit einem etwas stärkeren Donor ausgestattete *p*-*N,N*-Dimethylanilin-Derivat^{111c} weist dagegen eine sehr starke bathochrome Verschiebung auf. Der Anilinteil wirkt hier als Donor.

Tabelle 2: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Phenylpyren-Derivate 45a-n in den Lösungsmitteln (LM) Methylcyclohexan (MCH) und Acetonitril (ACN).

Nr.	R ¹	R ²	R ³	LM	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm]	λ_{fl} [nm]	$\Delta\nu_{\text{St}}^{\text{b}}$ [cm ⁻¹]	$\Delta(\Delta\nu_{\text{St}})$ [cm ⁻¹]	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{c}}$	$\tau_{\text{fl}}^{\text{d}}$ [ns]	M_{f}^{e} [D]
45a	H	H	H	MCH	342	380, 400	3599		0.41	112	0.5
				ACN	342	381, 398	3566	-33	0.58	109	0.6
45b	CN	H	H	MCH	343	391, 406	4060		0.69	5.8	2.8
				ACN	344	427	5651	1591	0.81	2.8	5.4
45c	H	H	CN	MCH	343	383, 401	3644		0.21	11.2	1.1
				ACN	342	407	4670	1026	0.34	7.9	2.0
45d	CN	Me	H	MCH	342	381, 388	3232		0.08	15.5	0.6
				ACN	342	401	4302	1070	0.29	10.6	1.6
45e	CN	Me	Me	MCH	342	378, 389	3467		0.042	-	-
				ACN	342	378, 389	3467	0	0.072	-	-
45f	CO ₂ Et	H	H	MCH	342	390, 404	4051		0.49	7.6	2.1
				ACN	342	424	5655	1604	0.76	2.7	5.4
45g	CO ₂ Et	Me	H	MCH	342	388, 397	3096		0.07	13.8	0.6
				ACN	342	399	4177	1081	0.24	10.5	1.4
45h	COMe	H	H	MCH	343	425	5625		0.011 ^{f,g}	0.2	1.3
				ACN	343	461	7462	1837	0.58 ^f	3.0	5.2
45i	NO ₂	H	H	MCH	342, 356 ^h	392, 408	3090		0.006	6.0	0.3
				ACN	340, 357 ^h	429	4701	1611	0.002	3.2	0.2
45j	CF ₃	H	H	MCH	342	387, 401	3859		0.11	14.5	0.7
				ACN	342	389, 402	3955	96	0.21	12.8	1.1
45k	OMe	H	H	MCH	342	383, 403	3794		0.17	1.2	0.9
				ACN	342	387, 404	3955	161	0.32	2.5	1.4
45l	OMe	Me	H	MCH	342	379, 399	3533		0.09	-	-
				ACN	342	380, 399	3566	33	0.14	-	-
45m	OMe	Me	Me	MCH	343	381, 401	3579		0.14	-	-
				ACN	344	383, 402	3592	13	0.20	-	-
45n	i	H	H	MCH	343	394	3774		0.38	-	-
				ACN	343	411	4824	1050	0.66	-	-

a: Nur die langwelligen Absorptionsmaxima sind angegeben. b: Die Stokessche Verschiebung $\Delta\nu_{\text{St}}$ wurde aus den Absorptions- und Fluoreszenzmaxima berechnet. Im Falle strukturierter Banden wurde jeweils die intensivere Bande verwendet. c: Fluoreszenzquantenausbeute. d: Fluoreszenzlebensdauer. e: Berechnetes Fluoreszenz-Übergangsdipolmoment. $M_{\text{f}} = (3h/64\pi^4n^3)(\Phi_{\text{f}}/\tau_{\text{f}}n^3)$.¹⁹⁰ f: aus Ref. 112. g: In Hexan. h: Schulter. i: 4,4-Dimethyl-2-oxazolin.

Das berechnete Übergangsdipolmoment M_{f} der Fluoreszenz ist ein Maß für die strahlende Übergangswahrscheinlichkeit und so auch für den elektronischen Charakter des fluoreszierenden Zustands.¹⁹⁰ Bei $M_{\text{f}} < 1$ D erfolgt die Fluoreszenz aus einem verbotenen Zustand. Sie ist dann auch relativ unabhängig vom umgebenden Lösungsmittel. Dies ist z. B. für die CF₃- und methoxysubstituierten Derivate **45j** und **45k** der Fall. Für ($1 < M_{\text{f}} < 3$) D in unpolaren Lösungsmitteln und $M_{\text{f}} > 5$ D in polaren Lösungsmitteln ist der emittierende

¹⁹⁰ z. B. M. Maus, W. Rettig, S. Depaemelaere, A. Onkelinx, F. C. D. Schryver, K. Iwai, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 115.

Zustand erlaubt (z. B. bei den cyano-, ester-, und acetylsubstituierten Derivaten **45b**, **45f** und **45h**). Dies kann mit der substituentenabhängigen Kopplung eines fluoreszenzermöglichten Elektronen-Transfer (ET)-Zustandes mit dem fluoreszenzverbotenen lokal angeregten (LE)-Zustand des Pyren-Chromophors erklärt werden. Der daraus resultierende Charge-Transfer (CT)-Zustand besitzt ein hohes Dipolmoment und ist fluoreszenzermöglicht.

Betrachtet man die Daten der Verbindungen **45c-e**, **45g**, **45l-m** (Tabelle 2), in denen durch eine oder zwei Methylgruppen der Diederwinkel zwischen dem Pyren und der Phenyleinheit im Grundzustand vergrößert ist, stellt man deutlich kleinere M_f -Werte fest als für die ungehinderten Analoga **45b**, **45f** und **45k**. Erwartet wird bei den in der Rotation gehinderten Derivaten eine Diederwinkelverteilung, die, verglichen mit den unsubstituierten Verbindungen, stark auf den Bereich um 90° eingeschränkt sein sollte. Die daraus resultierende elektronische Entkopplung beider Molekülteile würde dann zu einem hohen Dipolmoment im angeregten Zustand führen, wenn der fluoreszierende S_1 -Zustand einen überwiegenden CT-Charakter besäße. Damit ergäbe sich bei ähnlichen Grundzustandsdipolmomenten eine *stärkere* solvatochrome Verschiebung. Bei den untersuchten, vorverdrillten Phenylpyrenen wird jedoch ein entgegengesetzter Effekt beobachtet: Es werden durchweg *geringere* Stokessche Verschiebungen festgestellt als bei den ungehinderten Derivaten und die M_f -Werte steigen nur geringfügig mit der Lösungsmittelpolarität. Dies entspricht nicht den Erwartungen einer besonders guten Stabilisierung des angeregten Zustandes durch Ausbildung eines TICT-Zustandes (vgl. Kap. 4.1.1). Hier scheint im angeregten Zustand die Triebkraft zu einer Verringerung des Diederwinkels, also einer Planarisierung des Moleküls, und einer Stabilisierung durch Mesomerie stärker zu sein als die Stabilisierung des ET-Zustandes durch Entkopplung beider Molekülteile infolge einer weiteren Verdrillung. Die Phenylpyrene verhalten sich damit nicht wie ähnliche Donor-Akzeptor-Verbindungen (wie z. B. dem *ortho*-substituierten 4-*N,N*-Dimethylamino-4'-cyano-biphenyl), sondern eher wie das symmetrische Biphenyl mit seinen *ortho*-substituierten Derivaten.

Weitere wichtige Größen bei der Beurteilung der Phenylpyrene in Hinblick auf eine Sondenfunktion sind die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und die Lebensdauer der Fluoreszenz τ_f .¹⁹¹ Für die Quantenausbeute werden für die meisten Phenylpyrene in beiden Lösungsmitteln mittlere bis hohe Werte gefunden ($0.1 < \Phi_f < 0.8$). Besonders groß sind sie für die ungehinderten Cyano- und Ester-Verbindungen **45b** und **45f** (vgl. Tabelle 2). Die sehr geringen Quantenausbeuten für die sterisch gehinderten und die Nitro-Verbindung (in MCH für **45d,g,l** und in beiden Lösungsmitteln für **45e** und **45i**) deuten stark auf den großen Einfluß

¹⁹¹ Φ_f ist die Differenz aus der Anzahl der eingestrahnten und der durch Fluoreszenz emittierten Photonen, τ_f die Halbwertszeit der Fluoreszenz.

strahlungsloser Zerfallskanäle hin.

Einige der Modellverbindungen wurden auch mittels der zur Fluoreszenzspektroskopie komplementären transienten Absorptionsspektroskopie (*excited state absorption*, ESA) untersucht.^{192,193} Diese Methode eignet sich exzellent zum Nachweis optisch induzierter Ladungstransfer-Reaktionen, besonders wenn eine vollständige Ladungsübertragung stattfindet. Hierbei wird nach optischer Anregung das Absorptionsspektrum des angeregten, kurzlebigen Zustandes gemessen (schematisch in Abb. 30 dargestellt) und mit dem herkömmlich gemessenen Absorptionsspektrum von chemisch präparierten Radikationen verglichen.¹⁹⁴ Im Falle des Pyrens können die transienten Absorptionsspektren der Phenylpyrene mit dem Spektrum des Pyren-Radikalkations $\text{Py}^{+\bullet}$ (Abb. 31)¹⁹⁵ verglichen werden. Wären die bei den in der Fluoreszenzuntersuchung gefundenen CT-Zustände verschiedener Phenylpyrene durch vollständigen Elektronentransfer hervorgerufen, dann sollten die transienten Absorptionsspektren eine große Ähnlichkeit mit dem $\text{Py}^{+\bullet}$ -Literaturspektrum aufweisen.

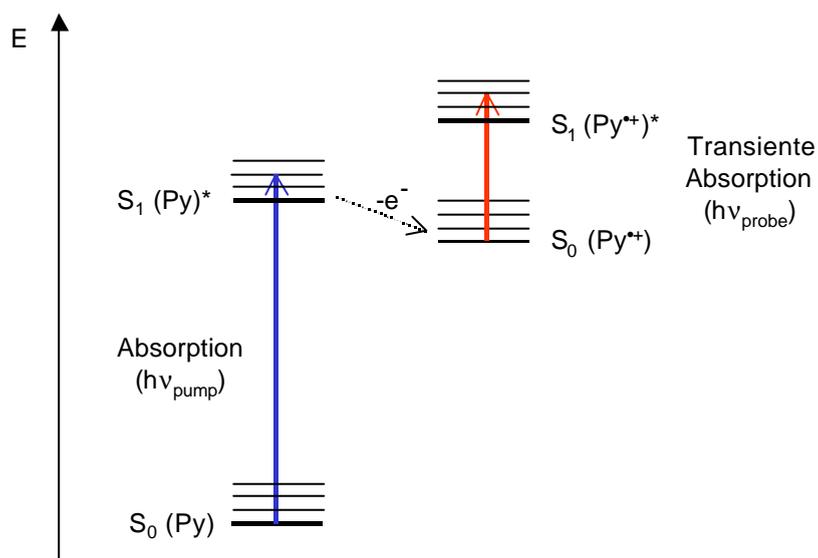


Abb. 30: Schematische Darstellung eines *pump-and-probe*-Experiments zur Bestimmung der transienten Absorption (*Excited State Absorption*, ESA) am Beispiel von Pyren (Py). Dabei wird das Molekül mit Licht einer bestimmten Wellenlänge $h\nu_{\text{pump}}$ angeregt ($\text{Py} \rightarrow \text{Py}^*$) und, nach dem Transfer eines Elektrons auf einen Akzeptor, das Grundzustands-Absorptionsspektrum des gebildeten Pyren-Radikalkations ($\text{Py}^{+\bullet}$) gemessen.

¹⁹² Die Messungen und die Datenanalyse wurden von Dr. Christian Spitz und David von Seggern am Institut für Experimentalphysik und Didaktik der Universität Potsdam vorgenommen.

¹⁹³ Unter einem Transienten versteht man in diesem Zusammenhang einen vorübergehenden Zustand wie z. B. ein Radikal geringer Stabilität.

¹⁹⁴ Durch intermolekularen Elektronentransfer von Pyren auf z. B. Cetylpyridiniumchlorid kann die Fluoreszenz des Pyrens effektiv gelöscht werden. R. Menzel, C. Spitz, D. v. Seggern, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁹⁵ s. a. T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1988.

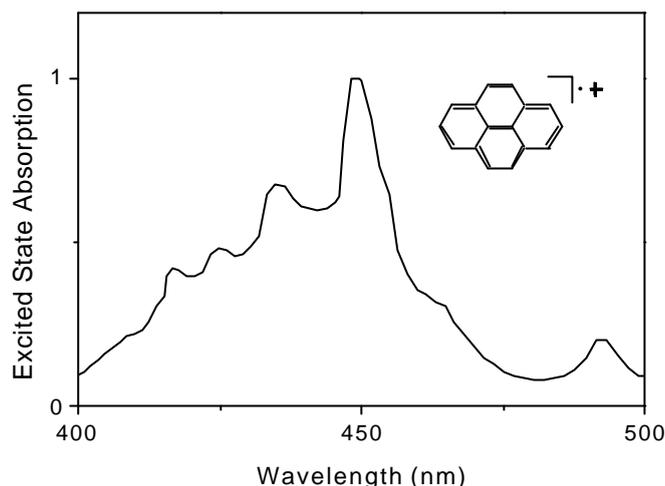


Abb. 31: ESA-Radikalkationenspektrum von Pyren.

Die Fluoreszenzuntersuchungen ergaben z. T. eine deutliche Rotverschiebung der Emission in polaren Lösungsmitteln (s. o.). Diese wurde durch Ausbildung eines CT-Zustandes mit großem Dipolmoment und dessen Stabilisierung durch ein polares Lösungsmittel mit daraus folgender energetischer Absenkung des CT-Zustandes erklärt. Die Größe des Dipolmomentes legt nun die Möglichkeit nahe, daß in Acetonitril ein vollständiger Elektronentransfer vom Pyren auf den akzeptorsubstituierten Phenylring stattfindet. Ein solcher biradikaler Zustand würde durch die Ähnlichkeit seines ESA-Spektrums mit dem Spektrum des Pyrenradikalkations nachweisbar sein.

Konkret wurden die vier Phenylpyrene **45b**, **45f**, **45i** und **45k** untersucht, deren ESA-Spektren in Abb. 32 dargestellt sind. Für die cyano- und estersubstituierten Derivate **45b** und **45f** wird erwartungsgemäß ein starker Solvatationseffekt festgestellt, jedoch entspricht das Spektrum nicht dem Radikalkationenspektrum von Pyren (Abb. 31). Der beobachtete CT-Zustand ist demnach nicht mit einer vollständigen Ladungstrennung verknüpft und enthält große Anteile eines lokal angeregten Zustandes. Die ESA-Spektren des Nitroderivates **45i** zeigen im Unterschied zur Fluoreszenz keine meßbare Lösungsmittelabhängigkeit, sind andererseits aber am besten kompatibel mit dem Radikalkationenspektrum von Pyren. Möglicherweise entsprechen diese Spektren einem nichtfluoreszierenden Elektronentransferzustand. Eine abschließende Bewertung ist noch nicht möglich. Die in Abb. 32 dargestellten ESA-Spektren der Methoxyverbindung **45k** lassen, wie schon die Fluoreszenzspektren, keinen großen Lösungsmiteleinfluß erkennen.

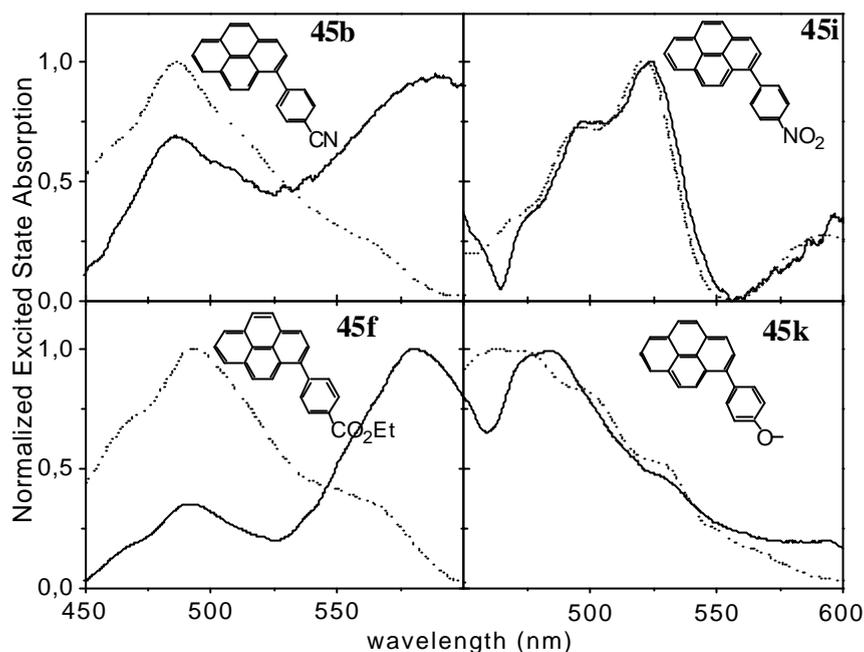


Abb. 32: Normierte ESA-Spektren der Phenylpyrene **45b**, **45f**, **45i** und **45k** nach einer Anregung bei 308 nm in *n*-Hexan (---) und Acetonitril (—).

Die aus der bathochromen Verschiebung der Fluoreszenz bekannte Absenkung des S_1 -Zustandes von **45b** in Acetonitril sollte zu einer entsprechenden hypsochromen Verschiebung der $S_1 \rightarrow S_n$ -Übergänge führen. Die ESA-Bande in Acetonitril erscheint jedoch rotverschoben gegenüber der in *n*-Hexan. Das deutet auf eine strukturelle Änderung der Molekülkonformation hin, die zu einer Absenkung der S_n -Zustände führt. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden dessen ESA-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (Abb. 33). Im Gegensatz zur Fluoreszenz, bei der sich $\lambda_{\max,em}$ kontinuierlich mit der Polarität des Lösungsmittels verschiebt, ist eine solche Abhängigkeit in den ESA-Spektren nicht zu erkennen. Jedoch ist die relative Intensität der Banden bei 480 und 570 nm abhängig von der Lösungsmittelpolarität. So nimmt die Intensität bei 480 nm beim Übergang von vergleichsweise unpolaren Lösungsmitteln zu Acetonitril stark ab, wohingegen die Intensität der Bande bei 570 nm stark zunimmt. Das läßt sich damit erklären, daß **45b** im S_1 -Zustand zwei stabile Konformationen hat, von denen eine bevorzugt im polaren Acetonitril stabilisiert wird. In keiner der beiden Konformationen hat allerdings eine vollständige Elektronenübertragung vom Pyren auf den Phenylsubstituenten stattgefunden.

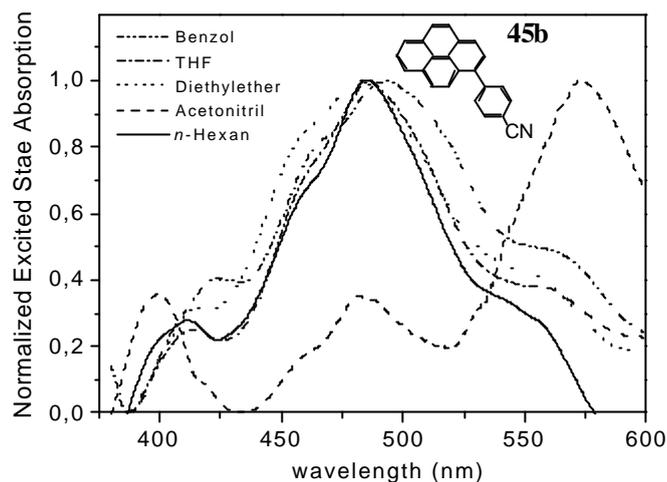


Abb. 33: Normierte ESA-Spektren des Phenylpyrens **45b** in unterschiedlichen Lösungsmitteln nach Anregung bei 308 nm.

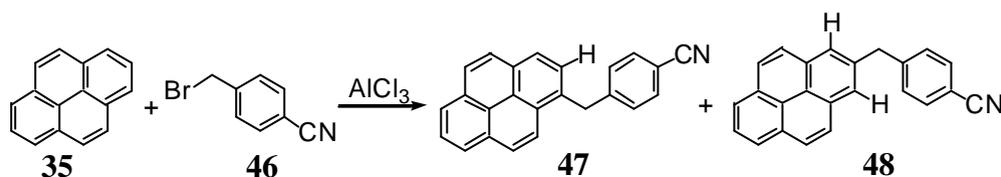
Nachdem somit die photophysikalischen Eigenschaften einer Reihe von Phenylpyrenen eingehend studiert worden waren, mußte nun eine konkrete Struktur ausgewählt werden, die alle Anforderungen an eine Sonde in gleichem Maße erfüllt. Die beiden wichtigsten Kriterien sind dabei ein großer solvatochromer Effekt $\Delta(\Delta\nu_{\text{Stokes}})$ und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} . Danach scheidet alle *ortho*-substituierten Verbindungen aus. Sie weisen jeweils kleinere Stokesche Verschiebungen und geringere Fluoreszenzquantenausbeuten auf als die unsubstituierten Analoga. Von letzteren empfehlen sich eigentlich nur die Cyano- und Esterderivate **45b** und **45f**, da zum einen die solvatochromen Effekte der CF_3 -, Methoxy- und Oxazolin-Derivate gering sind, zum anderen die Quantenausbeuten der Nitro- und der Acetylverbindung zu klein sind. Zusätzlich zu diesen Kriterien muß die Funktionalität gegenüber allen Reaktionsbedingungen zum Aufbau der Dendren inert sein. Insbesondere die Hydroborierung ist hier zu beachten. 9-BBN reagiert mit vielen funktionellen Gruppen mehr oder weniger schnell; Ester werden dabei leichter reduziert als Nitrile, wenn auch nur langsam.¹⁹⁶ Die prinzipielle Möglichkeit dieser Reaktion in Gegenwart eines Alkens, aber auch die mögliche basische Esterhydrolyse bei der folgenden Suzuki-Miyaura-Kupplung gab dann den Ausschlag für die Cyano-Verbindung **45b** als Sonde.¹⁹⁷ Das letzte Kriterium der selektiven Anregbarkeit in Gegenwart von Volumendummies wird im nächsten Kapitel behandelt.

¹⁹⁶ Eine tabellarische Übersicht der Reaktivitäten s. Ref. 125, S. 145.

¹⁹⁷ Bei vergleichbaren Systemen wurde allerdings *keine* Verseifung festgestellt: Ref. 121a.

4.4 Synthese und fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von cyano-substituierten Volumendummies

Nachdem das Pyrenyl-Benzonitril **9b** als geeignetes Sondenmolekül ausgewählt wurde, mußte jetzt ein Volumendummy-Molekül dargestellt werden (vgl. Kap. 4.1.2). In einer Friedel-Crafts-Alkylierung von *p*-(Brommethyl)-benzonitril **46** und Pyren **35** wurde das gewünschte methylverbrückte Derivat **47** erhalten, allerdings begleitet vom Regioisomer **48** (Schema 14).¹⁹⁸ Beide Isomere waren im ¹H-NMR-Spektrum durch die Singulets bei 4.52 und 4.62 ppm für die benzylicischen Protonen zu unterscheiden, aber auch die hochfeldverschobenen Pyrenprotonen in *ortho*-Stellung zum Alkylsubstituenten konnten auf Grund der eindeutigen Aufspaltungsmuster (Dublett für **47** und Singulett für **48** bei ca. 7.75 ppm) zugeordnet werden. Eine kleine Probe des 1-Pyrenylderivates **47** konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren analysenrein gewonnen und photophysikalisch untersucht werden. Für eine Synthese im 10-g-Maßstab war diese Route aber unbrauchbar.



Schema 14: Friedel-Crafts-Alkylierung zum Regioisomerenmischung von **47** und **48**.

Daher wurde über eine Friedel-Crafts-Acylierung des Säurechlorids **49** an Pyren **35** das Keton **50** hergestellt (Schema 16).¹⁹⁹ Dieses ließ sich jedoch weder durch Wolff-Kishner-Reduktion²⁰⁰ noch durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart von AlCl₃²⁰¹ zum Kohlenwasserstoff **47** umsetzen. Bei letzteren Reaktionsbedingungen konnte lediglich der sekundäre Alkohol **51** isoliert werden. In einem ähnlichen Fall wurde dieses Verhalten dem starken elektronenziehenden Effekt der Cyanogruppe zugeschrieben, der eine vollständige Reduktion verhinderte.²⁰² Das Keton **50** zeigt in den Emissionsspektren einen stark solvatochromen Effekt. So verschiebt sich die breite Fluoreszenzbande von 464 nm im unpolaren Methylcyclohexan um 111 nm auf 575 nm in Acetonitril.

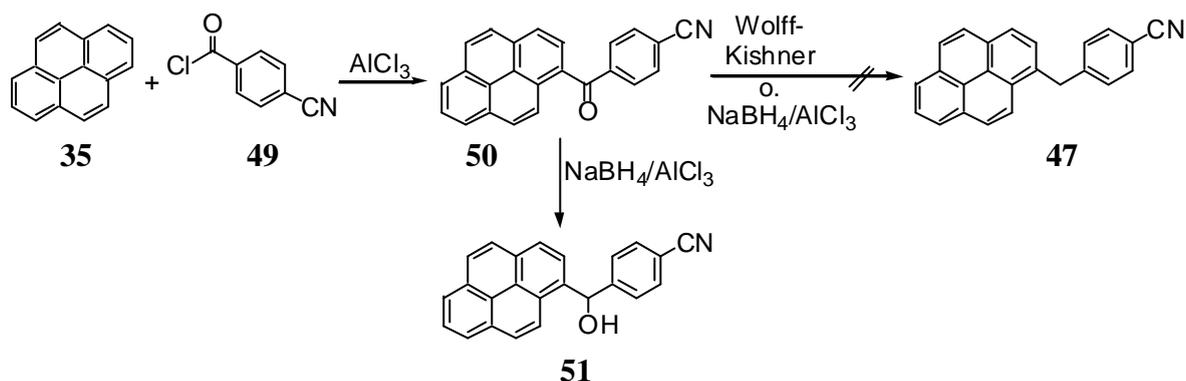
¹⁹⁸ Der elektrophile Angriff erfolgt in der 1-Position des Pyrens gefolgt von einer Alkylgruppenwanderung zur 2-Position: L. Rodenburg, R. de Block, C. Erkelenz, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 529-535.

¹⁹⁹ Bei Friedel-Crafts-Acylierungen an Pyren wird nur das 1-Isomer als Produkt gefunden.

²⁰⁰ Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3301-3303.

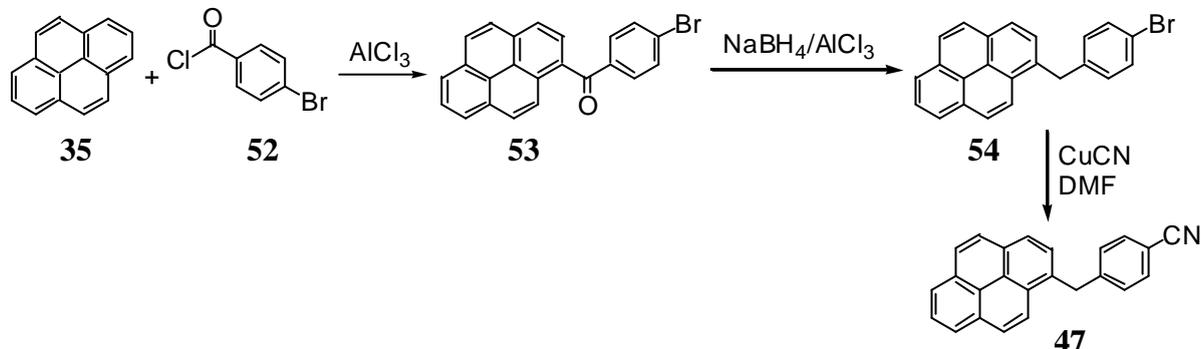
²⁰¹ A. Ono, N. Suzuki, J. Kamimura, *Synthesis* **1987**, 736-738.

²⁰² R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3662-3368.



Schema 15: Syntheseversuch von **47** über das Cyanobenzophenon **50**.

Die Synthese von **47** gelang dann über einen Umweg (Schema 16). Friedel-Crafts-Acylierung von Pyren **35** mit dem Säurechlorid **52** zum Keton **53**²⁰³ und dessen Reduktion mit $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ ergab den Bromaromaten **54** und geringe Mengen des unvollständig reduzierten Alkohols (nicht abgebildet). Durch Rosenmund-von-Braun-Reaktion²⁰⁴ von **54** war das Benzonitril **47** in einer Gesamtausbeute von 40 % im 3 g-Maßstab zugänglich. Präparative Probleme bereitete die schlechte Löslichkeit der Bromverbindungen **53** und **54**, was insbesondere die chromatographische Reinigung von Gramm-Mengen extrem zeitaufwendig machte.



Schema 16: Synthese der methylenverbrückten Volumendummy-Modellverbindung **47**.

Alternativ zu dieser methylenverbrückten Modellverbindung eines Volumendummies wurde noch ein Volumendummy mit einem Ethylspacer synthetisiert (Schema 17). Dazu wurde zunächst der Pyren-carbaldehyd **55** dargestellt. Eine Vilsmeier-Reaktion mit Phosphoroxchlorid und DMF ergab diesen zu etwa 65 %, ²⁰⁵ die Formylierung nach Rieche mit Dichlormethyl-methylether und Titan-tetrachlorid verlief zu über 90 %. ^{206,207} Die folgende

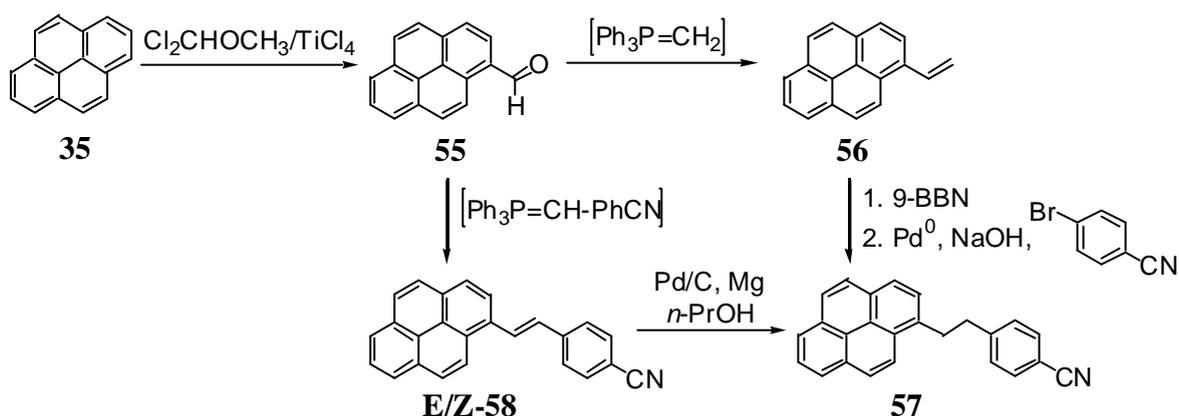
²⁰³ R. Scholl, K. Meyer, J. Donat, *Chem. Ber.* **1937**, 70, 2180-2189.

²⁰⁴ (a) H. L. Holland, F. M. Brown, M. Conn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1651-1655; (b) J. H. Clark, C. V. A. Duke, J. M. Miller, S. J. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 877-878.

²⁰⁵ K. Tanikawa, T. Ishizuka, K. Suzuki, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 2719-2722.

²⁰⁶ A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 88-94.

Wittig-Reaktion gab das bekannte Vinylpyren **56**,^{205,208} das *in situ* hydroboriert und in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung zur Zielverbindung **57** umgesetzt wurde. Problematisch an dieser Sequenz waren die starke Neigung vom Vinylpyren **56** zu polymerisieren²⁰⁹ und die niedrige Ausbeute im Kupplungsschritt. Eine andere Route verlief sehr viel befriedigender: Eine Wittig-Reaktion des Aldehydes **55** zum Olefin **58** ergab das *E/Z*-Gemisch in einer Ausbeute von 92 %.²¹⁰ Durch Umkristallisieren ließ sich das reine *E*-Isomer gewinnen, das ein ungewöhnliches ¹H-NMR-Spektrum zeigt: Die olefinischen Protonen fallen bei 7.62 ppm zu einem A₂-Spinsystem zusammen und erscheinen als ein Singulett. Die folgende selektive Hydrierung der Doppelbindung bereitete zunächst Probleme. Verschiedene Bedingungen wurden getestet: Pd/BaSO₄/Cyclohexen,²¹¹ Mg/Pd/C/MeOH,²¹² Mg/Pd/C/EtOH und Mg/Pd/C/*i*-PrOH erwiesen sich als ungeeignet, da sie entweder keinen oder nur unvollständigen Umsatz zeigten. Quantitativ gelang die Hydrierung hingegen bei der Verwendung von Mg/Pd/C und *n*-Propanol als Lösungsmittel. Die Anteile an Edukt und Produkt ließen sich jeweils gut mittels analytischer HPLC bestimmen. Die Cyanogruppe war unter diesen Bedingungen inert. Der Volumendummy **57** war so im 25 g-Maßstab zugänglich.



Schema 17: Synthese des Volumendummies **57** mit Ethylspacer.

Sowohl das methylenverbrückte Derivat **47** als auch die Ethylverbindung **57** wurden UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Wie erwartet ähneln sich die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden entkoppelten Derivate sehr stark. Sie sind im Vergleich zum Sondenmolekül **45b** in beiden verwendeten Lösungsmitteln stark strukturiert und hypsochrom verschoben. Die Fluoreszenzbanden zeigen so gut wie keine Solvatochromie. In Abb. 34 sind die Spektren der Sonde (oben) und die des methylen-

²⁰⁷ T. Yamazo, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1993**, 3127-3135.

²⁰⁸ A. R. Katritzky, G. J. Hitchings, R. W. King, D. W. Zhu, *Magn. Res. Chem.* **1991**, 29, 2-8.

²⁰⁹ Ohne Zugabe von Stabilisatoren war es nur möglich geringe Mengen an **56** zu isolieren.

²¹⁰ vgl. Y. Kikuchi, H. Okamoto, T. Arai, K. Tokumaru, *Chem. Phys Lett.* **1994**, 229, 564-570.

²¹¹ E. A. Baude, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3578-3583.

verbrückten Dummies **47** (unten) dargestellt. Man erkennt deutlich, daß der Volumendummy bei Wellenlängen von >360 nm kein Licht mehr absorbiert.

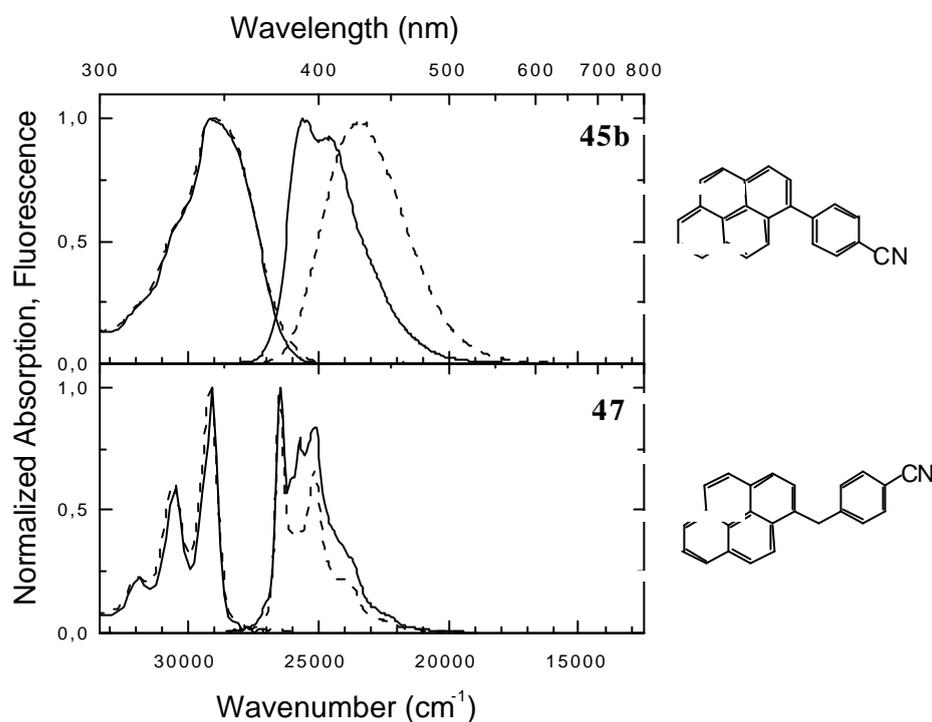


Abb. 34: Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Sonde **45b** und des Volumendummies **47** in Methylcyclohexan (—, MCH) und Acetonitril (---, ACN).

Dies eröffnet nun die Möglichkeit, die Sonde in Gegenwart des Dummies selektiv in der langwelligen (roten) Absorptionsschulter anzuregen. Zum Beweis wurde folgendes Experiment durchgeführt: Die Sonde **45b** und der Dummy **47** wurden in einem molaren Verhältnis von 1:14 in Acetonitril gelöst und die Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen λ_{exc} aufgenommen (Abb. 36). Das Konzentrationsverhältnis entspricht der realistischen Situation in einem G4-Dendrimer mit der Verzweigungsmultiplizität von 2, das eine Sonde in der ersten Generation und 14 Volumendummies in den anderen enthält (vgl. Abb. 7). Für die Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{exc}} \leq 340$ nm findet man eine Überlagerung der Fluoreszenzspektren von Sonde und Dummy, bei $\lambda_{\text{exc}} \geq 360$ nm wird nur noch die Fluoreszenz der Sonde detektiert. Für das Ethylderivat **57** wurden insgesamt die gleichen Ergebnisse erhalten, sie sind hier nicht abgebildet.

²¹² G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 92.

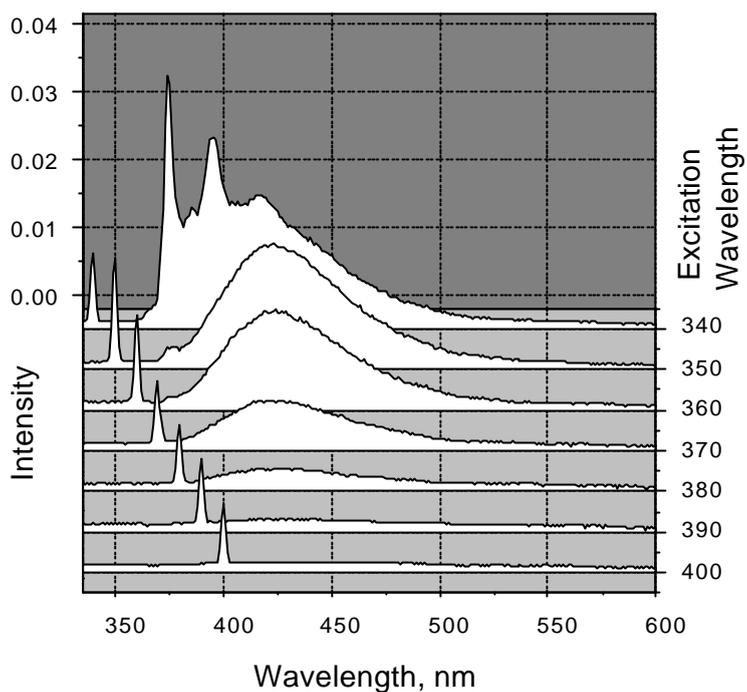


Abb. 35: Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren eines 1:14-Gemisches der Sonde 45b und des Dummies 47 von der Anregungswellenlänge (in Acetonitril). Das molare Verhältnis entspricht einem G4-Dendron mit der Sonde in der ersten Generation und Volumendummies in den anderen. Eine selektive Anregung der Sonde ist bei $\lambda_{exc} = 360$ nm möglich.

Damit war ein erfolgversprechendes Sonden-/Volumendummy-Paar gefunden. Im nächsten Schritt mußten die Pyrenderivate mit zum Aufbau von Dendren geeigneten Funktionalitäten versehen werden.