

4.5 Funktionalisierung der Pyrenderivate

4.5.1 Synthese eines linearen Sondenderivates

In diesem Kapitel soll die Synthese eines linearen Sondenbausteins analog zu Abb. 23 aus Kap. 4.1.4 beschrieben werden. Damit er sich zum Einbau zwischen zwei Verzweigungseinheiten eignet, mußte er eine Halogenfunktion und eine olefinische Einheit enthalten. Die gemachten Erfahrungen beim Aufbau von Phenylen-Alkylen-Dendren in Kap. 4.2 legten die Generierung einer Homoallylgruppe nahe. Da die Fluoreszenzeigenschaften der Sonde durch Alkylsubstitution in *ortho*-Position zum Pyren negativ beeinflußt wurden (vgl. Kap. 4.3.2), mußten die beiden Funktionalitäten in *ortho*-Stellung zur Cyanogruppe eingeführt werden. Als Zielmolekül kann somit das Benzonitril **59** formuliert werden (Abb. 36).

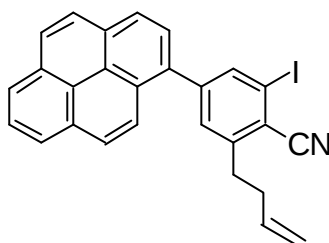


Abb. 36: Zielstruktur des linearen Sondenbausteins **59**.

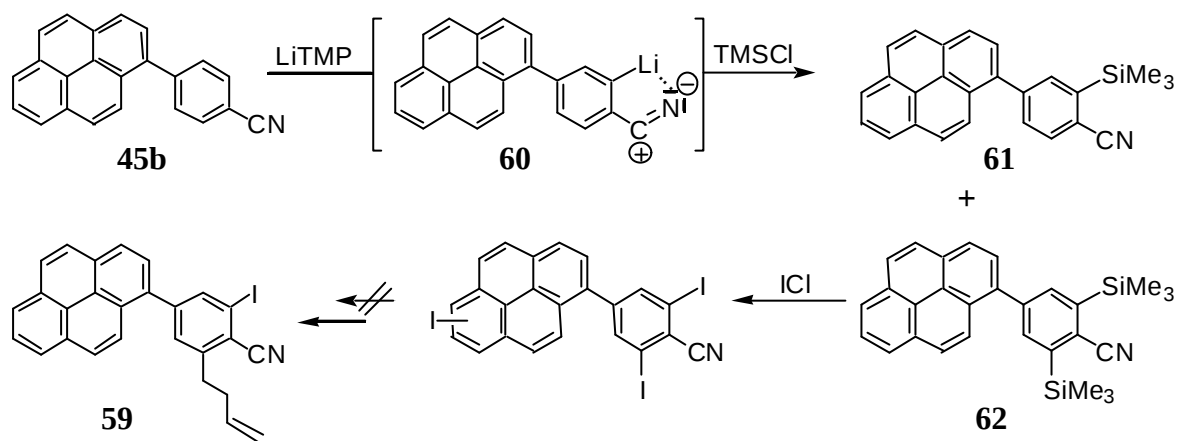
Hier sollte nun die Strategie der dirigierten *ortho*-Lithiierung zur Derivatisierung des Pyrenylbenzonitrils **45b** eingesetzt werden.²¹³ Diese beruht bei elektronenziehenden (elektrophilen), dirigierenden Substituenten darauf, daß dieses Elektrophil genügend langsam mit der (nukleophilen) Base oder dem erzeugten Aryllithium reagiert. *Elektronisch* desaktivierte Elektrophile wie Amide oder *sterisch* desaktivierte Elektrophile wie Oxazoline²¹⁴ erlauben die ausreichende Erzeugung der Aryllithiumspezies, um sie dann mit einem nachträglich zugegebenen Elektrophil abzufangen. Für die Cyanogruppe besteht jedoch nur die Möglichkeit, bei Verwendung der sterisch stark gehinderten, nichtnukleophilen Base *N*-Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (LiTMP),²¹⁵ die lithierte Spezies *in situ* z. B. mit TMSCl abzufangen.²¹⁶ Diese Methode ist effektiv, weil die Deprotonierung des Benzonitrils schneller ist als die Reaktion des LiTMP mit dem TMSCl und weil die Reaktion des intermediären Aryllithium mit TMSCl schneller verläuft als die mit der Cyanogruppe.

²¹³ Übersichten geben: (a) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. Reactions* **1982**, 26, 1-360; (b) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, in: *Best Organic Methods*, Academic Press, London, **1988**; (c) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879-933.

²¹⁴ Reviews: (a) J. A. Frump, *Chem. Rev.* **1971**, 71, 483-504; (b) M. Reuman, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1985**, 41, 837-860.

²¹⁵ Zur Bildung und Stabilität von LiTMP: I. E. Kopka, Z. A. Fataftah, M. W. Radthke, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 448-450.

Die selektive *ortho*-Lithiierung des Benzonitrils **45b** mit 3 Moläquivalenten LiTMP in Gegenwart von 6 Moläquivalenten TMSCl gab die zweifach silylierte Verbindung **62** in 82 % (Schema 18). Kleine Mengen des Mono-TMS-Derivats **61** konnten leicht säulenchromatographisch abgetrennt werden. Der *ortho*-Effekt der Cyanogruppe beruht auf der Komplexbildung des Lithiums durch die Azomethin-artige, mesomere Grenzstruktur des Benzonitrils **60**.²¹⁷ Eine glatte Iodo-Desilylierung gelang jedoch weder mit Iodmonochlorid noch mit Iod in Gegenwart von metallischem Aluminium.^{137a} Im ersten Fall wurden zwar die TMS-Gruppen ersetzt, jedoch auch das Pyren direkt iodiert. Diese Nebenreaktion konnte nicht durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen verhindert werden. Im zweiten Fall konnte nur ein nicht trennbares Gemisch an nicht, unvollständig und vollständig iodiertem Derivat erhalten werden. Somit war der weitere Weg zu **59** über eine statistische Kupplung des Acrolein-dimethylacetals (vgl. Schemata 6 und 7) und Transformation in das Olefin verstellt.



Schema 18: Fehlgeschlagene Synthese des Bausteins 59.

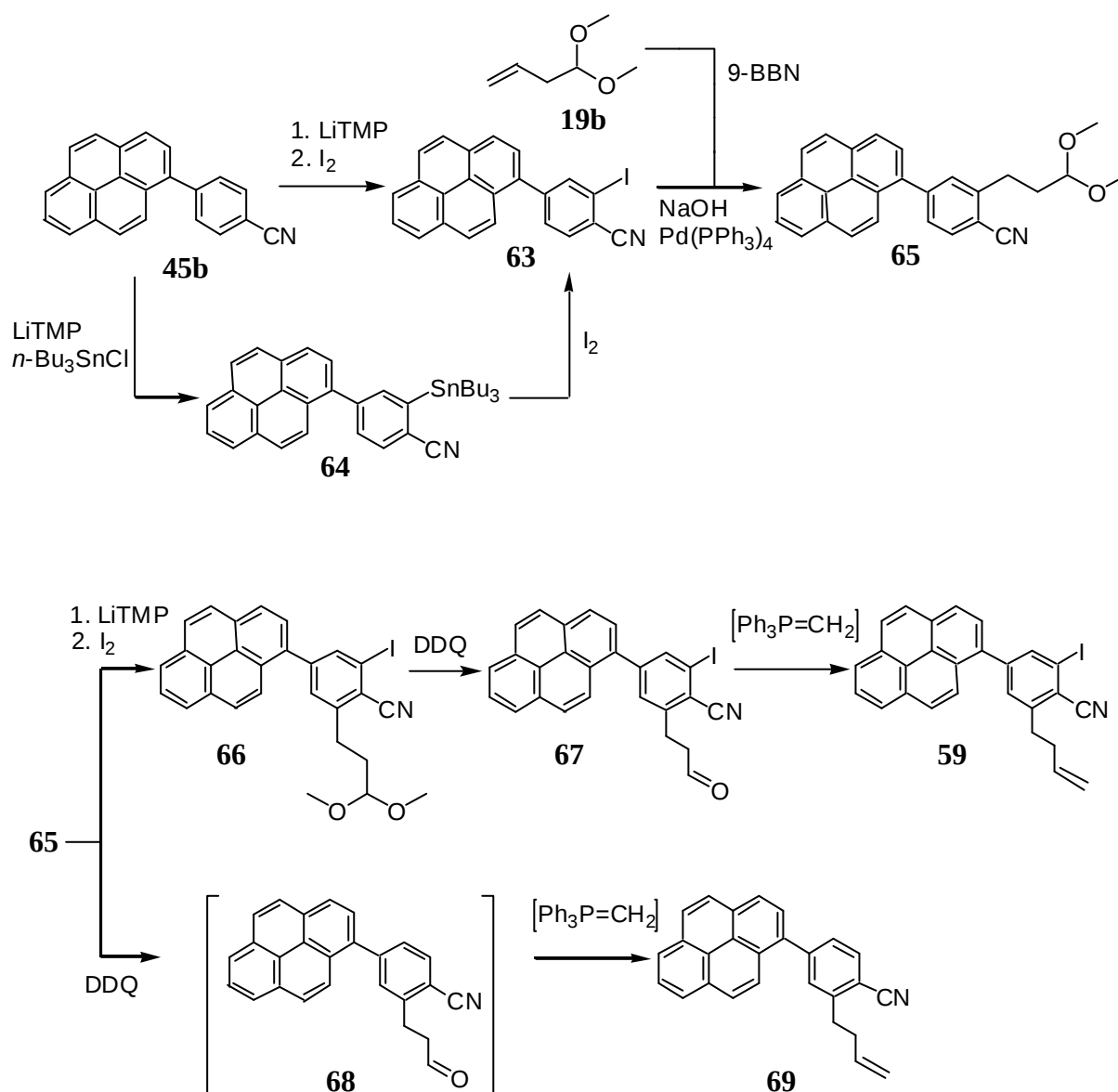
Nun wurde versucht, die mit einem Moläquivalent LiTMP erzeugte Aryllithiumspezies nachträglich mit elementarem Iod abzufangen. Dabei gestaltete sich die Trennung des Iodobenzonitrils **63** von dem unumgesetzten Edukt **45b** als so problematisch, daß **63** nur über einen Umweg sauber erhalten werden konnte (Schema 19). Unter den gleichen Bedingungen wie die TMS-Derivate **61** und **62** wurden in Gegenwart von *n*-Tributylzinnchlorid 33 % der Monozinnverbindung **64** erhalten. Edukt und Produkt ließen sich leicht durch säulenchromatographische Reinigung voneinander trennen. Die niedrige Ausbeute könnte sich mit der größeren Reaktivität der Alkyl-Sn-Bindung im Vergleich zur Alkyl-Si-Bindung erklären lassen, so daß eine Reaktion des *n*-Tributylzinnchlorides mit LiTMP vermutet wird.²¹⁸ Die

²¹⁶ T. D. Krizan, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6155-6157.

²¹⁷ Azomethine werden als exzellente Liganden beschrieben: Vgl. Ref. 213a, S. 56.

²¹⁸ Unterstützt wird diese Vermutung durch die beobachtete Reaktion von Trimethylstannylverbindungen mit *n*-BuLi bei gleichzeitig vorhandener Trimethylsilylgruppe: G. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 149-158.

Iodo-Destannylierung²¹⁹ mit Iod zum Iodbenzonitril **63** verläuft ebenso wie die folgende Suzuki-Miyaura-Kupplung zum Acetal **65** problemlos. Wiederum wurde *ortho*-lithiiert und mit Iod versetzt. Das Produkt **66** war gut zu reinigen, da es im Gegensatz zum öligen **65** ein gut kristallisierender Feststoff ist. Der Umweg über die Stannylverbindung war somit nicht nötig. Die katalytische Entschützung des Acetals **66** mit DDQ und Wittig-Olefinierung (vgl. Kap. 4.2.3) ergaben schließlich den linearen Baustein **59** im 1 g-Maßstab. Die letzten beiden Stufen wurden vorher am Acetal **65** getestet. Der Aldehyd **68** fiel nach der DDQ-Reduktion von **65** DC-rein an und wurde ohne weitere Charakterisierung zum Olefin **69** umgesetzt.



Schema 19: Synthesesequenz zum linearen Baustein **59**.

²¹⁹ Vgl. O. Henze, U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Synthesis* **1999**, 683-687.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **59** zeigt die erwarteten Signale (Abb. 37). Es erscheinen ein Triplet und ein Multiplett für die aliphatischen Protonen, die typischen Resonanzen der endständigen (Homo-) Allylgruppe und ein Singulett bei 7.51 ppm für das Benzonitril-Proton *ortho* zum Alkylsubstituenten. Das Dublett bei 7.86 ppm gehört zum Pyren-H-f (s. u.).

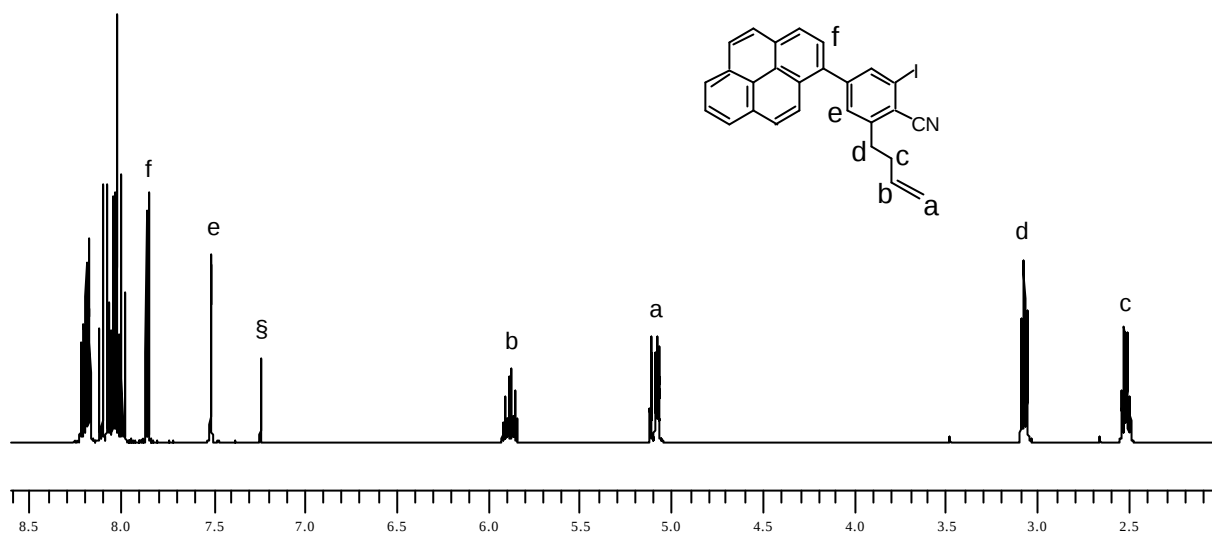
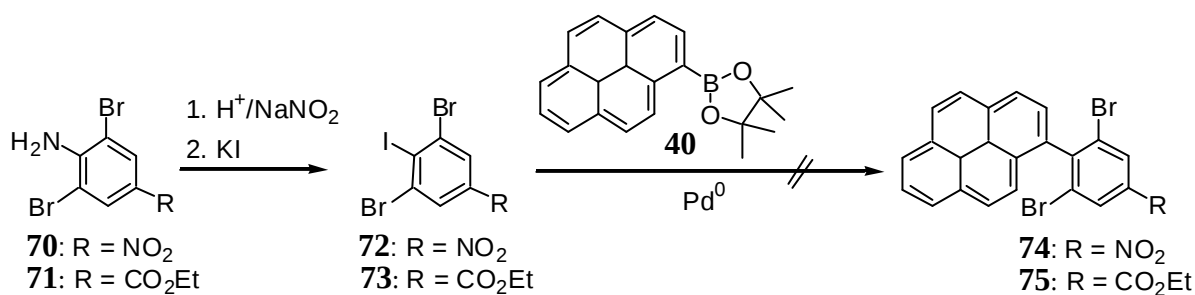


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **59**. (δ : CHCl_3)

Diese Verbindung könnte zur Funktionalisierung der Peripherie von Dendren dienen, für **59** bietet sich eher die Inkorporierung zwischen zwei Verzweigungseinheiten an.

An dieser Stelle sei eine weitere Beobachtung erwähnt. Noch bevor sich zeigte, daß *ortho*-Substituenten einen störenden Einfluß auf die Fluoreszenzeigenschaften der Pyrenderivate haben (vgl. Kap. 4.3.2), wurde versucht, die Dibromverbindungen **74** und **75** herzustellen, die sich zur Darstellung eines linearen Sondenbausteins eignen sollten (Schema 20). Dazu wurden die Aniline **70** und **71** diazotiert und in die korrespondierenden Iodverbindungen **72** und **73** überführt. Die folgende Suzuki-Kupplung mit dem Pyrenylboronsäureester **40** gelang jedoch nicht. Auch bei Variation der Bedingungen wie Erhöhung der Basenstärke oder der Temperatur konnten keine Reaktionsprodukte isoliert werden. Weder an der Iod- noch an den Brompositionen fand eine Reaktion statt.



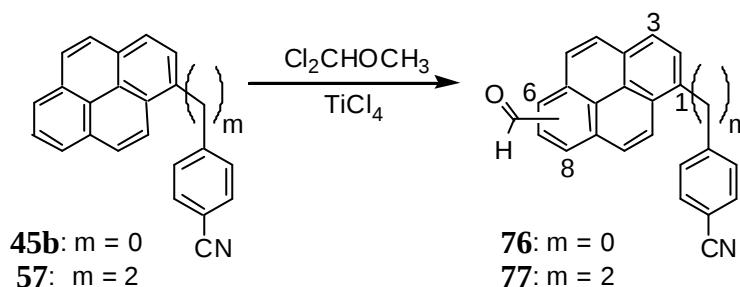
Schema 20: Versuch der Darstellung von Phenylpyrenen mit zwei Bromatomen in *ortho*-Position.

Dieser Befund könnte folgendermaßen erklärt werden: Die Oxidative Addition des aktiven Katalysators $\text{Pd}(\text{PPh})_2$ in die aromatische C-I-Bindung verläuft viel schneller als die in die C-Br-Bindung (vgl. Schema 2).¹⁵³ Das Addukt wird bezogen auf den in katalytischen Mengen vorhandenen Katalysator quantitativ gebildet. In *ortho*-Stellung zur C-Pd-Bindung des Adduktes befinden sich nun aber zwei voluminöse Bromatome, die offensichtlich die Reduktive Eliminierung zu den Phenylpyrenen **74** und **75** verhindern. In Kontrollexperimenten wurde Phenylboronsäure mit den Iodiden **72** und **73** umgesetzt. Auch hier wurden keine Kupplungsprodukte gefunden. Dies deutet darauf hin, daß nicht der sterische Anspruch des Pyrens für das Nichtreagieren verantwortlich ist, sondern allein die sterische Überladung des Phenylsubstituenten am Palladium.²²⁰

4.5.2 Synthese eines verzweigenden Sonden- und Volumendummy-derivates

Zur Verknüpfung der Pyrenderivate mit einer verzweigenden Einheit (vgl. Kap. 4.1.4) wurde die Etherbindung ausgewählt. Sowohl die Sequenz Formylierung-Reduktion-Chlorierung zur Synthese von Chlormethylpyren als auch dessen Williamsonsche Ethersynthese mit einem sekundären Alkoholat ist beschrieben.²²¹ Die erforderlichen Derivate sollten vergleichsweise einfach herzustellen sein. Die berichteten Bedingungen mußten aber für vorliegenden Fall variiert werden.

Dazu wurden die Sonde **45b** und der Volumendummy **57** also wiederum mit Dichlormethyl-methylether und Titan-tetrachlorid formyliert (Schema 20).²⁰⁶ Dabei entstand jeweils ein Gemisch der drei möglichen Regioisomere in einem Verhältnis von ca. 1:2:2 für die 3-, 6- und 8-Derivate. Die Gesamtausbeuten lagen im Fall der Sonde **76** bei max. 62 %, beim alkylsubstituierten Volumendummy **77** zwischen 70 und 90 %.



Schema 21: Formylierung von Sonde und Volumendummy.

²²⁰ Selbst in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung von Alkylderivaten mit dem Ester **71** konnten *keine* Reaktionsprodukte beobachtet werden: Ref. 70.

²²¹ K. Yamana, M. Takei, H. Nakano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6051-6054.

Es ist nicht anzunehmen, daß die Position einer Oxymethyl-Zweitsubstitution am Pyren einen gewichtigen elektronischen Einfluß auf die photophysikalischen Eigenschaften der Sonde hat, jedoch sollte die Geometrie von Sonde und Volumendummy aus Gründen der Vergleichbarkeit ähnlich sein. Daher wurde versucht, zumindest das 3-Isomer abzutrennen. Dies war durch fraktionierte Kristallisation möglich, jedoch gelang es weder auf dieser noch auf einer der folgenden Stufen, größere Mengen *eines* einheitlichen Isomers zu gewinnen.

Im Falle des Sondenaldehyds **76** wurden kleine Proben des 6- und des 8-Isomers durch zweimaliges Säulen und mehrfaches Umkristallisieren geeigneter Fraktionen erhalten. Anhand von 2D-HMQC-NMR-Experimenten konnten alle Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden. In Abb. 38 sind Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren beider Derivate dargestellt. Sie unterscheiden sich u. a. leicht in der chemischen Verschiebung von H-5 (für das 6-Isomer, unten) und H-9 (beim 8-Isomer, oben). Die extreme Tieffeldverschiebung auf 9.42 und 9.38 ppm ist auf die starke Entschirmung dieser Protonen durch die Carbonylgruppe zurückzuführen, die Hochfeldverschiebung des Protons H-2 auf die Abschirmung durch den Ringstrom des Benzonitrils substituenten. Dieser muß im zeitlichen Mittel einen geeigneten Diederwinkel zur Pyrenebene aufweisen, damit die Protonen H-2 und H-10 in den kegelförmigen Abschirmungsbereich des Benzonitrils gelangen.²²² Zumindest die hochfeldigsten Pyrenprotonen H-2 scheinen mit 7.96 und 8.00 in diesem Einflußbereich zu liegen.

Genauere Erkenntnisse erbringt die Einkristallstrukturanalyse des 8-Isomers von **76** (Abb. 39). Der Diederwinkel des Phenylsubstituenten zur Pyrenebene beträgt etwa 62° ,²²³ was eine Auswirkung des Ringstromes auf H-2 nahelegt. Die Carbonylfunktion liegt im Kristall mit dem Pyren exakt in einer Ebene. Zudem ist der Sauerstoff mit einem Abstand von 2.32 Å dem Pyrenproton H-9 zugewandt, obwohl die Summe der Van-der-Waals-Radien bei ca. 2.6 Å liegt. Der Abstand O-C9 beträgt 2.96 Å und der Winkel C9-H9-O 125° . Diese Anordnung muß man demnach als eine attraktive intramolekulare C-H $\cdots$ O-Bindung ansehen. Die experimentellen Werte liegen genau in den Bereichen, die für solch eine wasserstoffbrückenähnliche Bindung diskutiert werden.²²⁴ Durch die große räumliche Nähe fällt H-9 in den entschirmenden Bereich der Carbonylgruppe, was die starke Verschiebung zu tiefem Feld im ^1H -NMR-Spektrum erklärt.

²²² Eine genaue ^1H -NMR-Analyse von 1-Phenylpyren findet sich in: P. Reynders, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3929-3939.

²²³ Dies entspricht dem berechneten Wert von 61° für 1-Phenylpyren. Vgl. Ref. 222.

²²⁴ (a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 290-296; (b) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441-449.

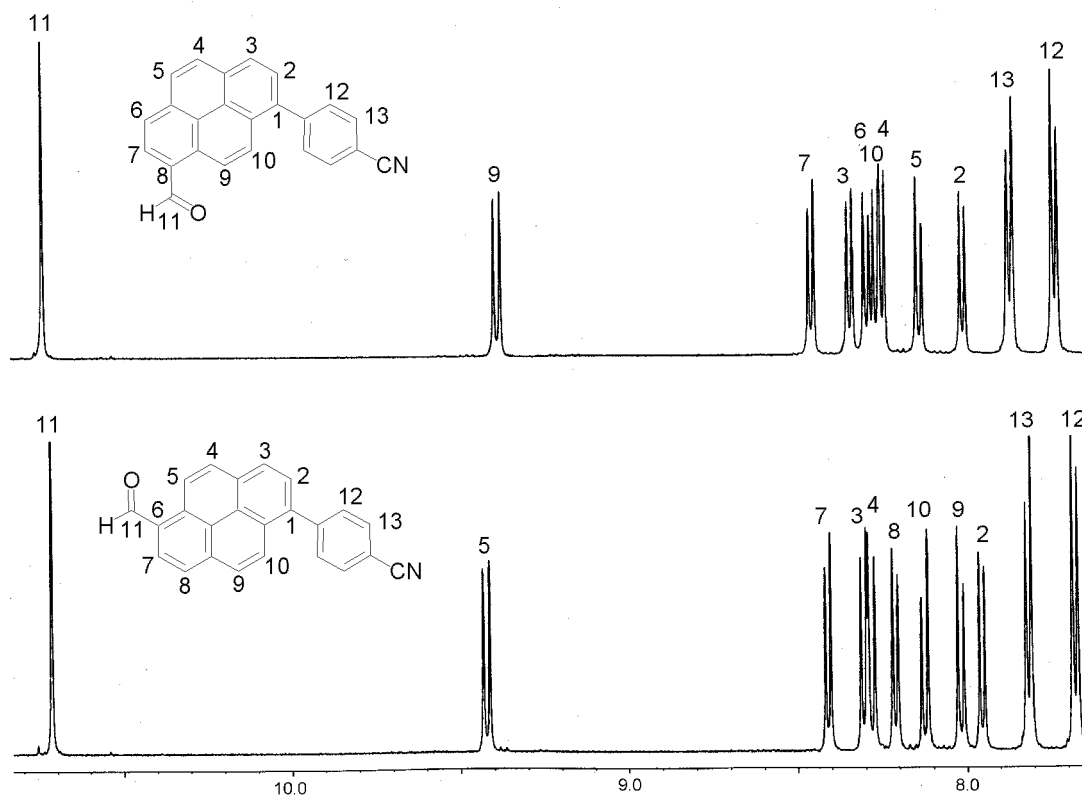


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektren der 6- und 8-Isomere des Sonden-Aldehyds 76.

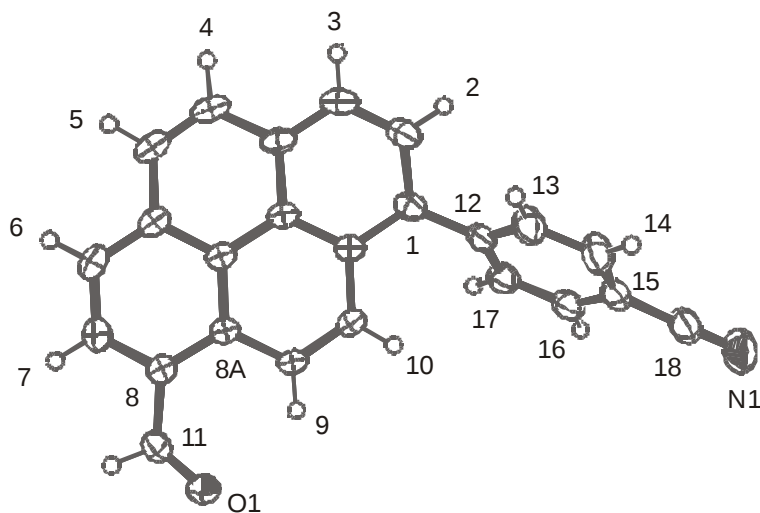
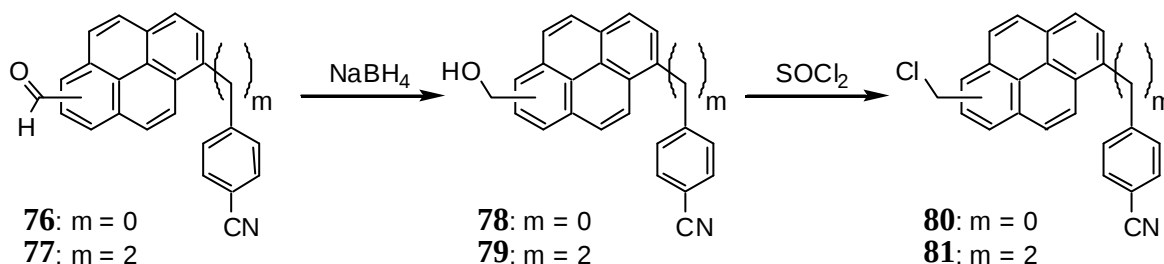


Abb. 39: ORTEP²²⁵-Zeichnung des 8-Isomers des Aldehyds 76 im Kristall. Ausgewählte Parameter: Bindungslängen [Å]: O1-C11 1.208(2), C16-N1 1.145(2), C1-C12 1.488(2); Bindungswinkel [°]: O1-C11-C8 128.6(2), C11-C8-C8A 124.9(2), N1-C18-C15 179.4(2); Torsionswinkel [°]: O1-C11-C8-C8A 1.9(3), C11-C8-C8A-C9 2.7(2), C2-C1-C12-C13 60.7(2); Atomabstände [Å]: H2-H13 2.79(2), H10-H17 2.55(2), O1-H9 2.32(2). Die vollständigen Angaben finden sich in Kap. 7.5.1.

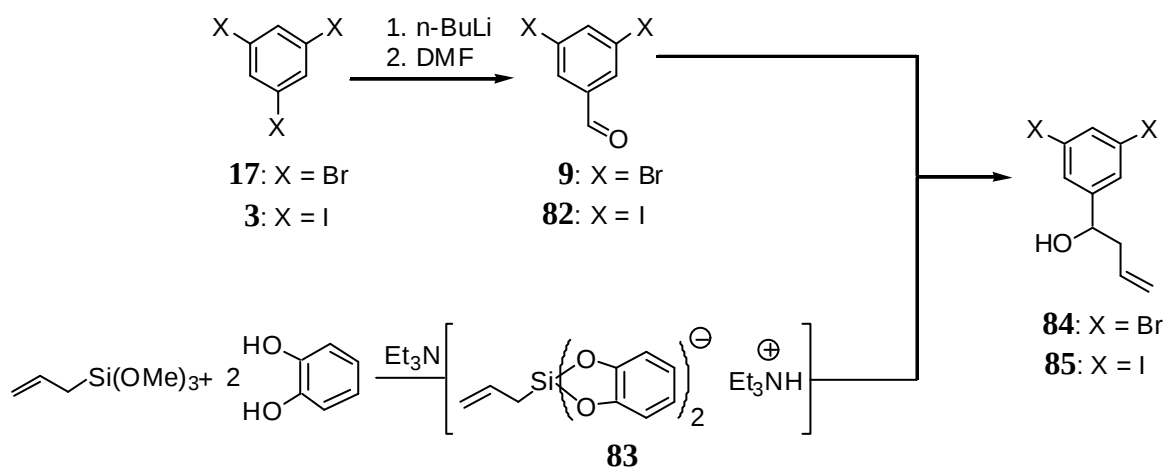
²²⁵ ORTEP-3, Version 1.0.2, C. K. Johnson, M. N. Burnett, University of Glasgow, 1998.

Zur weiteren Derivatisierung wurden die Carbonylfunktionen von **76** und **77** mit Natriumborhydrid quantitativ reduziert und die entsprechenden Alkohole **78** und **79** mit Thionylchlorid glatt zu den Chlorverbindungen **80** und **81** umgesetzt (Schema 22). Diese Benzylchloride waren auf Kieselgel nicht stabil. Schon in einem 2D-DC konnte die Zersetzung verfolgt werden. Durch mehrfaches Umkristallisieren konnten von den Benzylchloriden **80** und **81** Mengen (frei vom 3-Isomeren) von 8 g (**80**) und 15 g (**81**) erzeugt werden.



Schema 22: Darstellung der Chlormethylderivate **80** und **81**.

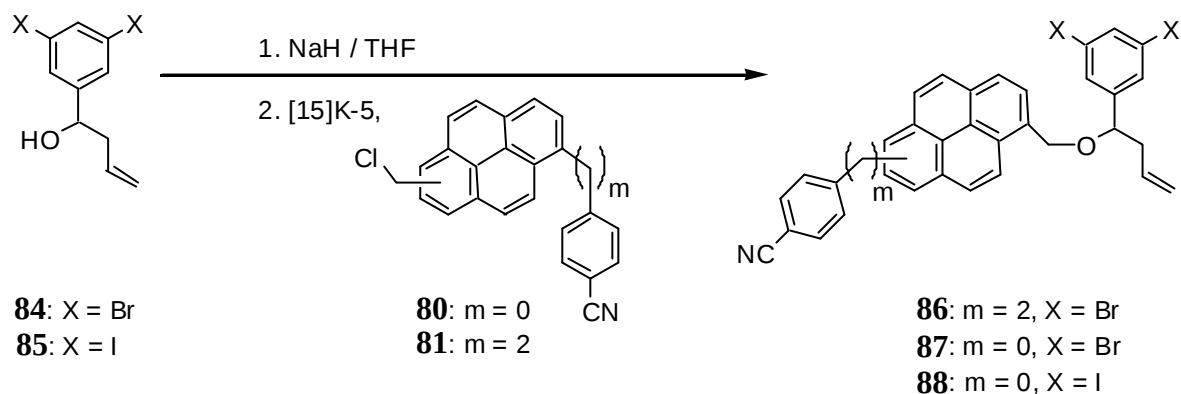
Für die Ethersynthese wurde nun noch ein geeignetes Butenol benötigt. Dazu wurden jeweils 1,3,5-Tribrom- und Triiodbenzol **17** und **3** einfach lithiiert (vgl. Kap. 4.2.3 und 4.2.1) und das Kohlenstoffnukleophil mit DMF zu den Aldehyden **9** und **82** abgefangen (Schema 23). Diese ließen sich unter milden Bedingungen allylieren. Dazu wurde der Aldehyd in Gegenwart von Brenzkatechin und Triethylamin mit Allyltrimethoxysilan zu den Alkoholen **84** und **85** umgesetzt. Diese Reaktion verläuft über das fünffach koordinierte Allylsiliconat **83**, die isolierten Ausbeuten lagen um 85 %.²²⁶



Schema 23: Darstellung der Dibrom- und Diiodbutenole **84** und **85**.

²²⁶ A. Hosomi, S. Kohra, K. Ogata, T. Yunagi, Y. Tominaga, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2415-2420.

Die Ethersynthese wurde in Testreaktionen des Dummyderivats **81** mit dem Alkohol **84** unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (Schema 24). Die besten Ausbeuten an **86** wurden mit bis zu 89 % dann erzielt, wenn ein Überschuß des Alkohols mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert und nach Zugabe des Benzylchlorides und katalytischen Mengen des Kronenethers [15]K-5 bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wurde. Bei Verzicht auf den Kronenether und Erhöhung der Temperatur auf 70 °C konnte der Ether **86** zu immerhin 75 % isoliert werden. Eine hohe Ausbeute bei dieser Umsetzung war wichtig, da die nicht umgesetzten Benzylchloride **80** und **81** ja nicht säulenchromatographisch wiedergewonnen werden konnten.



Schema 24: Verknüpfung von Sonden- bzw. Volumendummy-Derivat mit der Verzweigungseinheit.

Das benzyliche Proton H-d des Butenols erfährt im ^1H -NMR-Spektrum durch die Etherbildung eine hochfeldige Verschiebung von 4.65 (**84**) auf 4.40 ppm (**86**, Abb. 40). Ferner erkennt man die Aufspaltung der diastereotopen CH_2 -Gruppen H-c und H-g, bei letzterem fällt jedoch eines der Dubletts mit einem olefinischen Signal zusammen. Das chirale Zentrum liegt in racemischer Form vor, wie der relative Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = -0.052$ des Alkohols **85** zeigte.

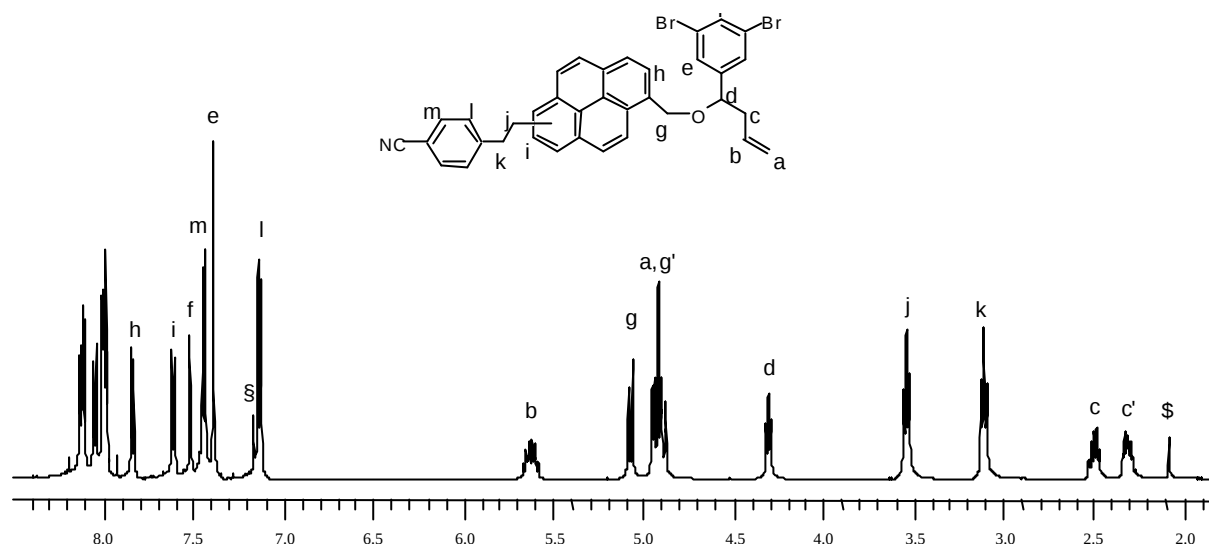


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum von **86**. (δ : CHCl_3 , $\$$: Aceton)

Die beiden Sondenderivate **87** und **88** wurden unter gleichen Bedingungen zu **83** und **86** % erhalten. Die empfindlichen Chlormethylpyren-Derivate konnten nicht über eine alternative Syntheseroute umgangen werden, ausgehend von einem Pyrenylmethanol und einem sekundären Benzylchlorid, da bei der Ethersynthese mit Eliminierungen aus dem Benzylhalogenid gerechnet werden mußte.

Die verzweigenden Sonden **87** und **88** und das Volumendummyderivat **86** stellen geeignete Paare dar, um nun daraus Dendrimere herzustellen, die in einer Generation Sondenmoleküle und in allen anderen Volumendummies besitzen. Im nächsten Kapitel ist die Darstellung von zwei komplementären G2-Dendrimern beschrieben.

4.6 Aufbau von G2-Dendrimeren mit generationsspezifisch angebrachten Sonden und Volumendummies

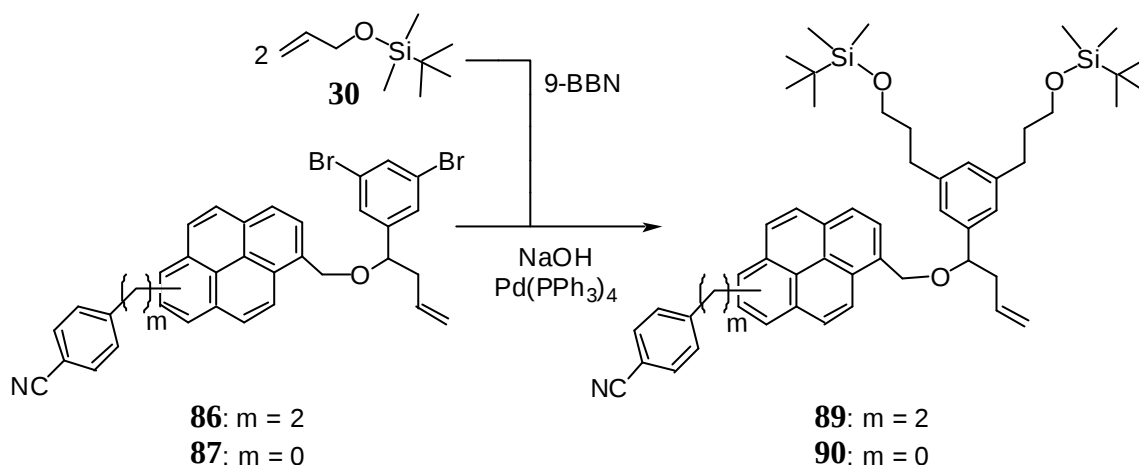
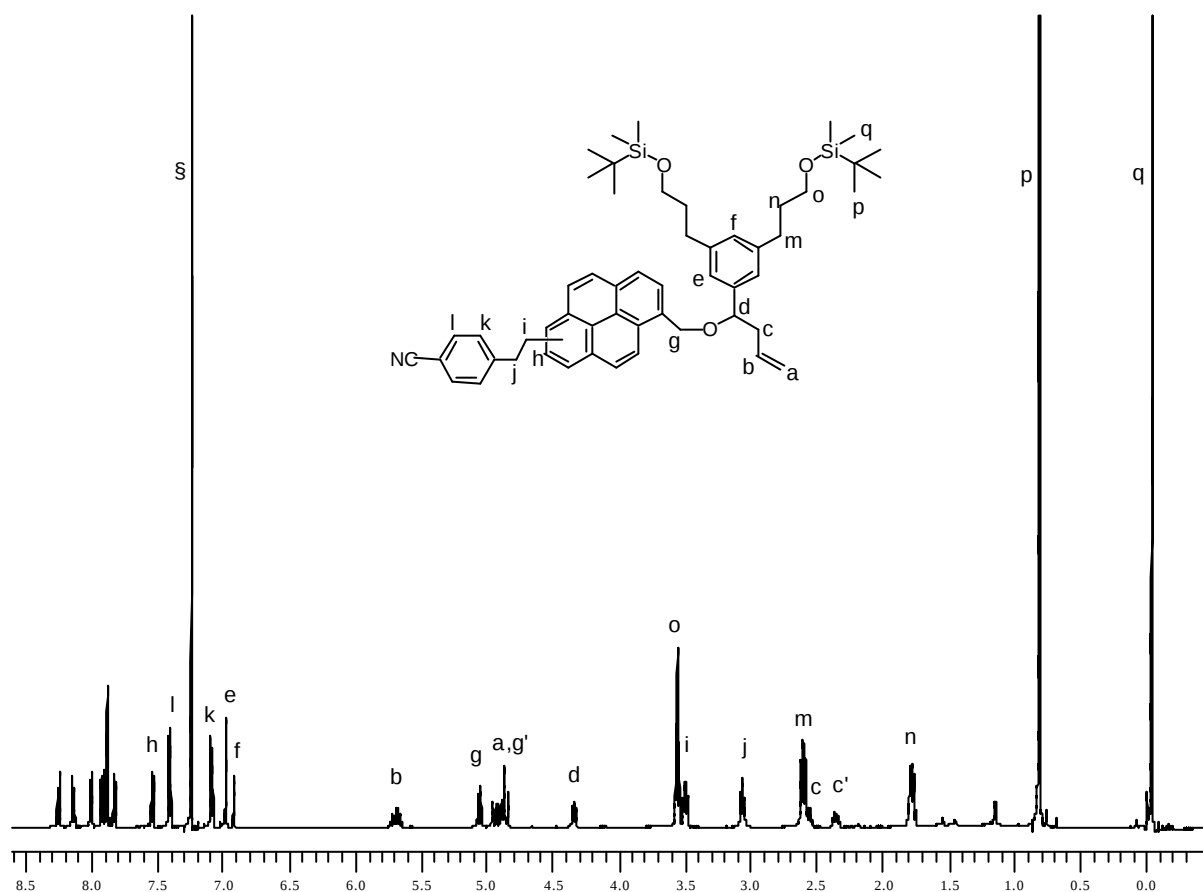
Da die selektive Verknüpfung von Sonden- und Volumendummy-Verzweigungseinheiten von der Peripherie nach innen erfolgen sollte, mußten die Halogenfunktionen der äußeren Bausteine zunächst blockiert werden. Wieder bot sich die Alkylierung mit einem Silylether über die Suzuki-Miyaura-Kupplung an. Das verleiht dem System eine vorteilhafte synthetische Flexibilität. *tert*-Butyldimethylsilyl (TBDMS)-Gruppen lassen sich i. a. leicht und selektiv durch Fluoridkatalyse abspalten,²²⁷ so daß man später Dendrimere sowohl mit hydrophoben Schutzgruppen als auch hydrophilen Hydroxygruppen erhalten könnte. Das Lösungsverhalten von Dendrimeren wird maßgeblich von der Art der peripheren Einheiten bestimmt. So könnte man erwarten, daß ein Dendrimer mit vielen freien OH-Funktionen in unpolaren Lösungsmitteln eine eher kompakte Gestalt annimmt, wohingegen es sich in polaren Lösungsmitteln aufweiten, strecken sollte.²²⁸ Eine unterschiedliche Solvation des Inneren des Dendrimers wäre die Folge. Es muß aber schon an dieser Stelle angemerkt werden, daß solche Untersuchungen nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit sind, sondern folgenden Anstrengungen vorbehalten bleiben.

So wurden nun also die beiden bromhaltigen Bausteine **86** und **87** unter den Standardbedingungen zu den peripheren Verbindungen **89** und **90** umgesetzt (Schema 25). Die zweifachen Kupplungsprodukte konnten in Ausbeuten von 58 und 52 % isoliert werden. Die Monokupplungsprodukte unterschieden sich geringfügig im R_f -Wert und konnten durch sorgsames Chromatographieren abgetrennt werden, allerdings nur unter Ausbeuteverlusten der gewünschten Derivate **89** und **90**.

Im Gegensatz zum öligen Sondenbaustein **90** kristallisierte der Dummy **89** sehr gut. Schon bei den Vorläufermolekülen wurde eine größere Kristallisationsbereitschaft der Benzonitrilethyl-substituierten Pyrenderivate beobachtet. In Abbildung 41 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Volumendummy-Derivates **89** dargestellt. Es zeigt die erwarteten Resonanzen der beiden Alkylether-Reste und die hochfeldverschobenen Singulets H-e und H-f der verzweigenden Benzoleinheit bei 6.94 und 7.00 ppm.

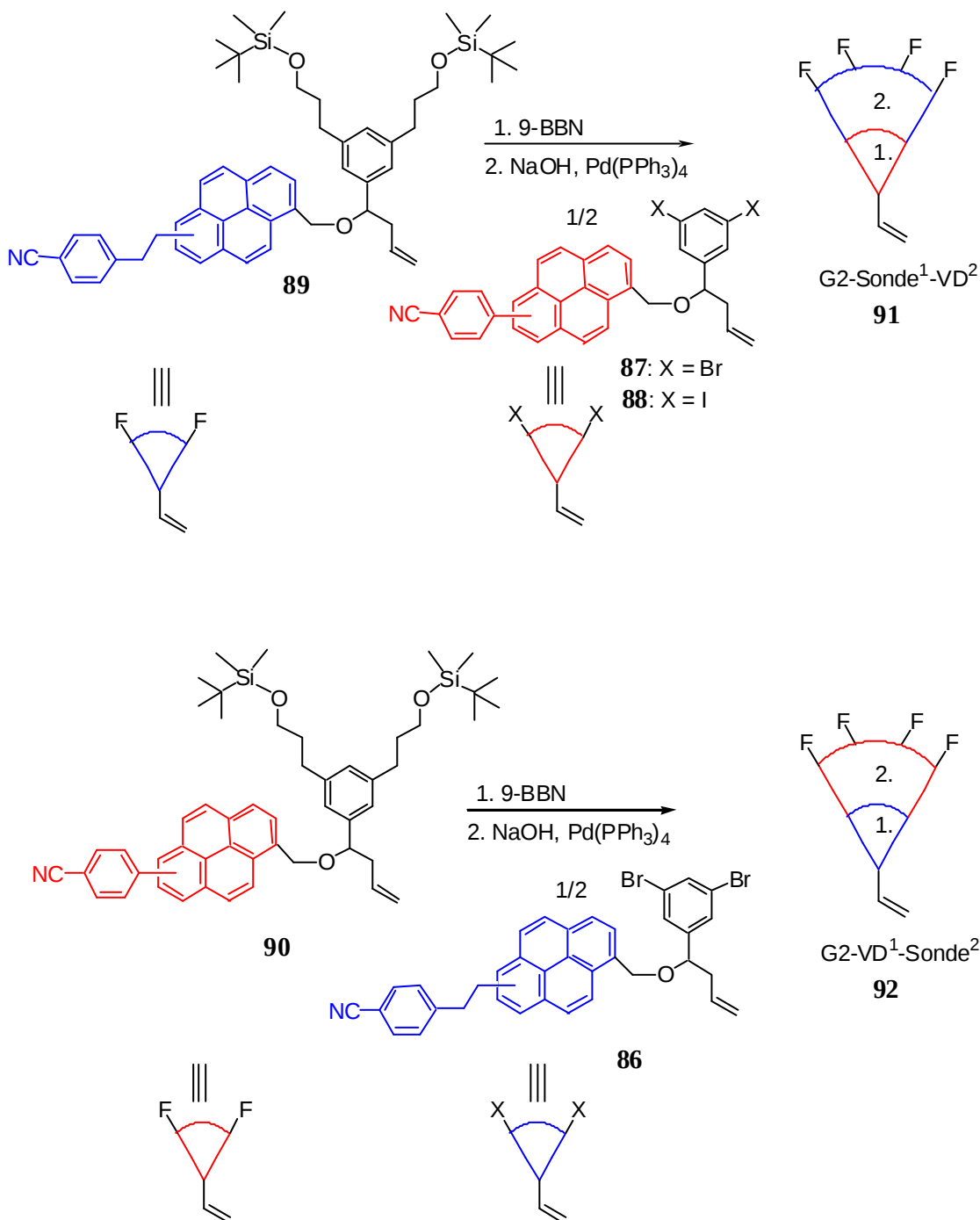
²²⁷ (a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1991**, S. 93-38;
(b) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**, S. 77-83.

²²⁸ Dieses Phänomen ist z. B. für geladene Endgruppen untersucht worden: vgl. Ref. 37b.

Schema 25: Darstellung der peripheren Bausteine **89** und **90**.Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) des peripheren Volumendummy-Bausteins **89**. (δ : CHCl_3)

Im folgenden wurden die peripheren Bausteine **89** und **90** jeweils mit der komplementären Einheit **87/88** bzw. **86** verknüpft (Schema 26). Unter nicht optimierten Suzuki-Miyaura-Kupplungsbedingungen wurden 2.5 Moläquivalente **89/90** eingesetzt. Die Reinigung der erhaltenen G2-Dendren **91** und **92** gestaltete sich sehr aufwendig. Selbst mehrfaches Säulen erbrachte nur verunreinigtes Produkt. Beide Verbindungen konnten nicht mittels präparativer HPLC gereinigt werden, da sie für eine effektive Adsorption an der Kieselgel-

oberfläche scheinbar schon zu groß sind. So kam die präparative GPC zum Einsatz. Bei der Größenausschluß-Chromatographie wird nach der Molekülgröße getrennt. Für das G2-Dendron **92** mit zwei Sonden in der äußeren Generation und einem Volumendummy in der inneren sind zwei typische GPC-Elugramme in Abbildung 42 zu sehen. Die kleineren Massen bei größerer Retentionszeit im linken Bild könnten das Monokupplungsprodukt und das hydroborierte Derivat von **90** darstellen. Letzteres war zu erwarten, da es im Überschuß eingesetzt wurde.



Schema 26: Schematische Darstellung der Synthesesequenz zu den G2-Dendren **91** und **92**. (VD: Volumendummy, **blau**; Sonde, **rot**)

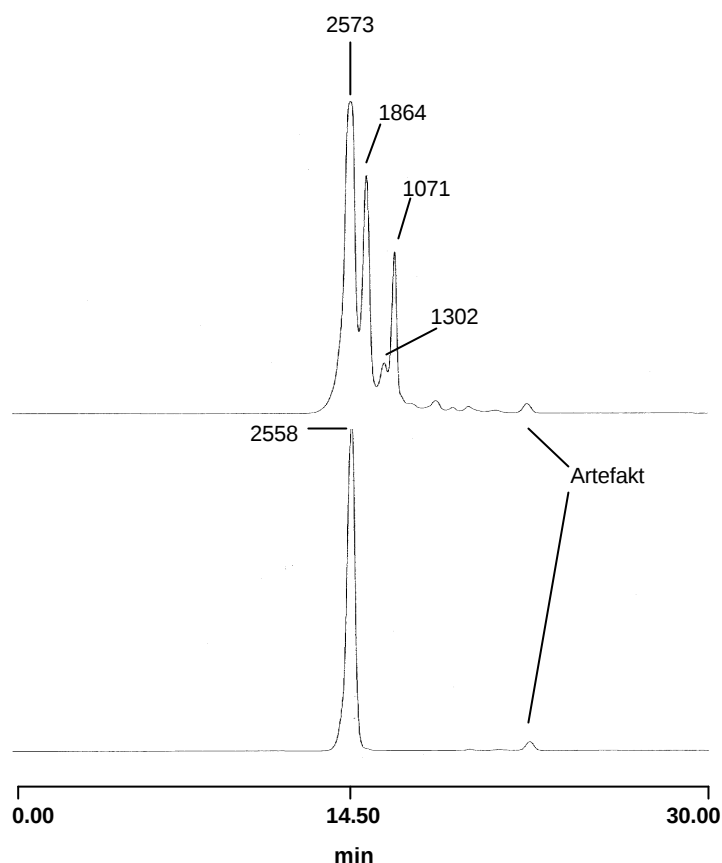


Abb. 42: GPC-Elugramme des G2-Dendrons **92** (Eluent: THF). Oben: eine Fraktion nach säulenchromatographischer Reinigung, unten nach präparativer GPC-Trennung.

Nach abschließender Gefriertrocknung wurden immer noch 50 % der theoretischen Ausbeute (270 mg) des G2-Dendrons **92** erhalten. Der Umsatz wird deutlich höher gelegen haben, da bei präparativen GPC-Trennungen die Fraktionen gewöhnlich nicht quantitativ voneinander getrennt erhalten werden. Für das G2-Dendrons **91** lag die isolierte Ausbeute bei 11 %, jedoch enthielten weitere Fraktionen verunreinigtes Produkt. Beide Strukturen wurden eindeutig charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum des G2-Dendron **92** lassen sich bis auf die Pyren-Protonen alle Signale eindeutig zuordnen, die Intensitäten entsprechen den Erwartungen (Abb. 43). Charakteristisch für die Bildung des Produktes sind die Signale von H-n und H-o bei 1.60, 1.72 und 1.94 ppm, die in den Spektren der beiden Edukte fehlen.

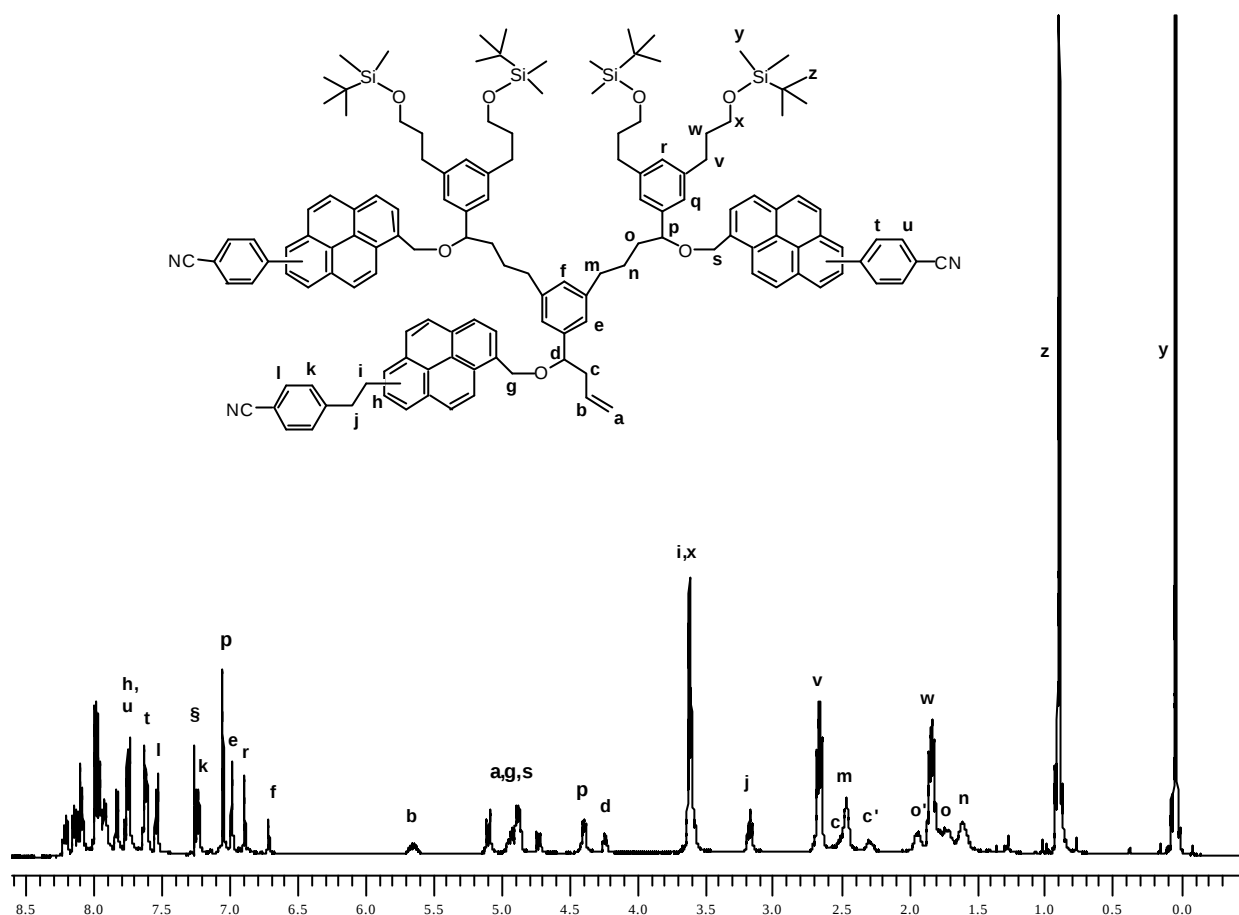


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) des G2-Dendrons **92**. (δ : CHCl_3)

Die Molmassen konnten durch die Signale $(\text{M} + \text{H} + \text{Na})^+$ bei 2157 (**91**) und 2129 (**92**) in den MALDI-TOF-Massenspektren bestätigt werden (Abb. 44). Die Massen bei 2173 (**91**) und 2145 (**92**) stammen von Addukten der Form $(\text{M} + \text{H} + \text{K})^+$. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die gefundenen Isotopenverteilungen denen der berechneten entsprechen. Einzig über den Grad der Reinheit der Proben ließ sich keine Aussage treffen, da die Fehlergrenzen von NMR-Spektroskopie und GPC mit mehreren % recht groß sind.

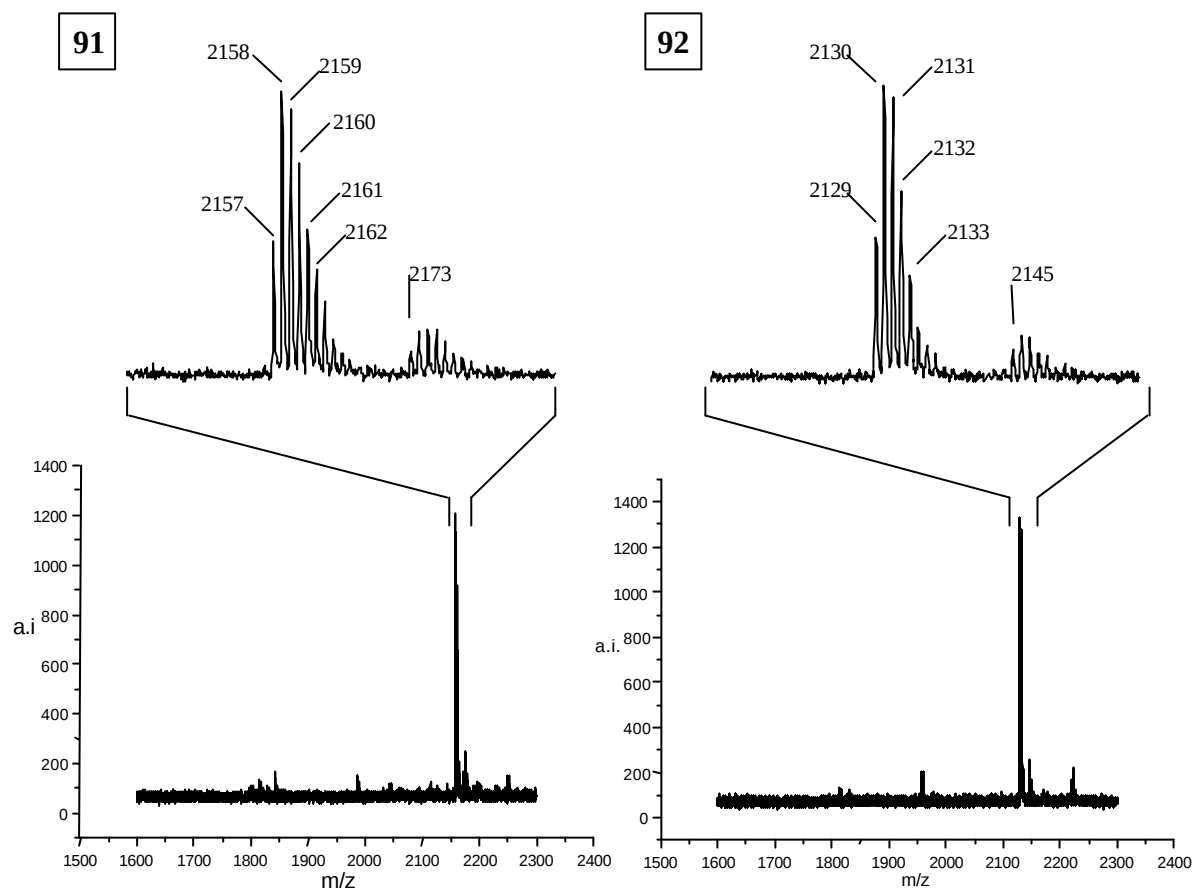
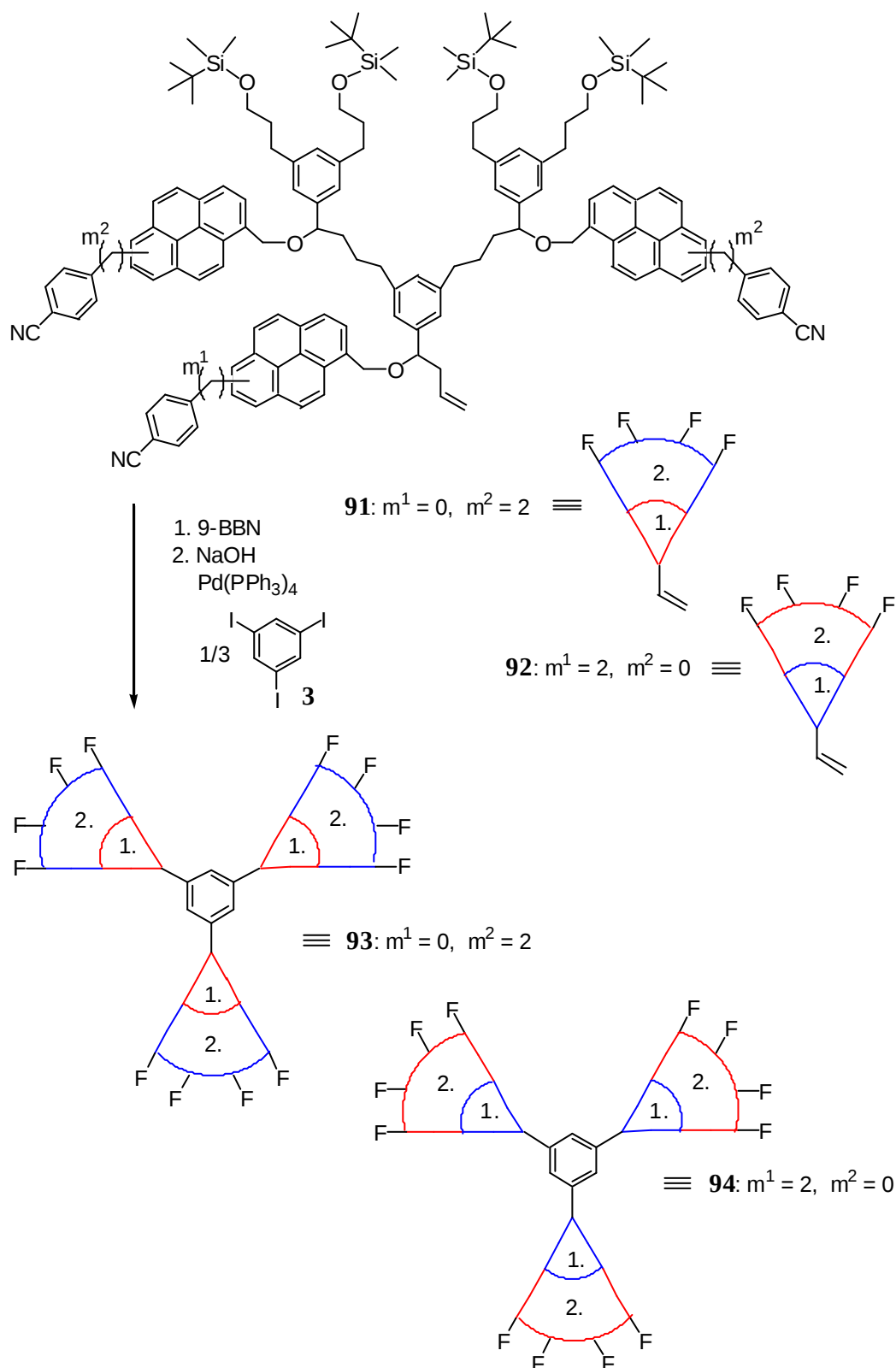


Abb. 44: MALDI-TOF-Massenspektren der beiden komplementären G2-Dendren 91 und 92. Als Matrix diente Dithranol.

Tabelle 3: Berechnete und gefundene Isotopenverteilungen für die Peaks $(M + H + Na)^+$ in den MALDI-TOF-Massenspektren von 91 und 92.

91: $(M + H + Na)^+ = C_{142}H_{164}N_3NaO_7Si_4$		
Masse	berechnete Intensität (%)	gefundene Intensität (%)
2157	55	50
2158	100	100
2159	99	94
2160	69	76
2161	38	54
2162	17	41
92: $(M + H + Na)^+ = C_{140}H_{160}N_3NaO_7Si_4$		
Masse	berechnete Intensität (%)	gefundene Intensität (%)
2129	55	51
2130	100	100
2131	98	96
2132	68	66
2133	37	39
2134	16	22

In einer abschließenden Reaktion wurden 4.0 Kupplungsäquivalente des G2-Dendrons **91** bzw. 3.6 Äquivalente des G2-Dendrons **92** jeweils mit 1,3,5-Triiodbenzol **3** zu den Dendrimeren **93** und **94** umgesetzt (Schema 27).



Schema 27: Schematische Darstellung der Synthesesequenz zu den G2-Dendrimeren **93** und **94**. (Volumendummy, **blau**; Sonde, **rot**)

Auch hier entstanden Probleme bei der Isolierung des Produktes. Insgesamt wurden Gemische aus mindestens vier Verbindungen erwartet: den überschüssigen hydroborierten Derivaten von **91** und **92** und den Mono-, Di- und Trikupplungsprodukten **93** bzw. **94**. Nach säulenchromatographischer Vorreinigung an Kieselgel wurden wiederum präparative GPC-Trennungen durchgeführt. In Abb. 45 sind die GPC-Elugramme einer vorgereinigten Fraktion (a) und der drei erhaltenen Fraktionen (b) bis (d) nach der Trennung des Dendrimers **94** abgebildet. Nach Gefriertrocknung wurden von (b) 7 mg, (c) 8 mg und (d) 32 mg erhalten. Die Verbindungen **93** und **94** konnten nicht strukturell eindeutig charakterisiert werden.

Die Analytik geeigneter GPC-getrennter Fraktionen wurde dadurch erschwert, daß die Produkte fast identische ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufweisen sollten. Im ^1H -NMR-Spektrum könnte die Unterscheidung nur durch Vergleich von aussagekräftigen Signalen des Dendrons mit den Protonen der aromatischen Kerneinheit gelingen. Leider fallen letztere Signale mit denen des Dendrons zusammen und lassen sich nicht auflösen. Aromatische Protonen, die sich zwischen einem Iod und einer Alkylgruppe befinden, erwartet man bei ca. 7.5 ppm (ein- und zweifaches Kupplungsprodukt). Demgegenüber liegen die Signale von Protonen zwischen zwei Iodatomen und in *para*-Position zu einer Alkylgruppe im Bereich von 7.9 ppm (einfaches Kupplungsprodukt). Charakteristisch für das Dendrimer mit drei Dendren wäre das im ^{13}C -NMR-Spektrum fehlende typische Signal von Iodaromaten bei etwa 95 ppm.

Die gemessenen ^1H -NMR-Spektren ließen keine Aussage über die genaue Zusammensetzung zu, in MALDI-TOF-Massenspektren aller GPC-getrennter Fraktionen der Dendrimere **94** waren nur Fragmente niedrigerer Molmassen zu finden. Weder die Variation der Matrix noch die Dotierung mit Silberionen verbesserte diese Situation entscheidend. Dies deutet auf eine gewisse Photolabilität der Strukturen hin, da die Absorption der Laserenergie scheinbar schon für eine vollständige Fragmentierung ausreicht. Vom Monokupplungsprodukt konnte immerhin ein Fragment mit der - um die Masse von $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$ verringerte - Molmasse von 2307 Da gefunden werden. Eine solche Fragmentierung trat auch in Fällen der beiden G2-Dendren **91** und **92** auf. Somit sind die GPC-Daten die einzigen Belege für die Bildung der G2-Dendrimere **93** und **94**.

Die photophysikalischen Untersuchungen der G2-Dendren **91** und **92** und des dreifach verknüpften G2-Dendrimers **94** werden gegenwärtig durchgeführt, über Ergebnisse muß zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

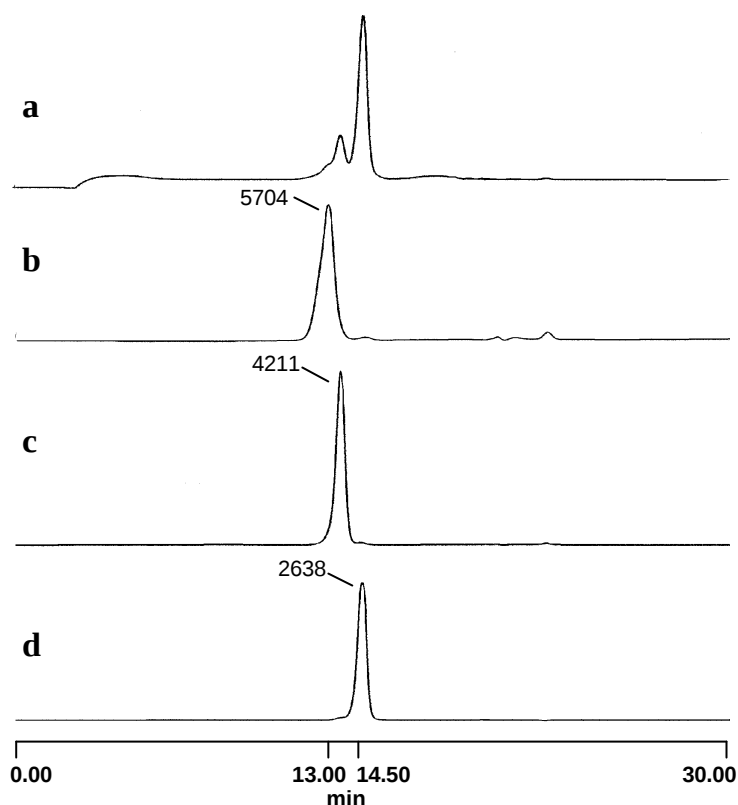


Abb. 45: GPC-Elugramme des G2-Dendrimers 94 (Eluent: THF). (a) eine Fraktion nach säulenchromatographischer Reinigung, (b) bis (d) nach präparativer GPC-Trennung. Angegeben sind die Molmassen der Fraktionen bezogen auf den internen Polystyrolstandard.

Für das Dendrimer **93** wurde eine einfache MM2-Energieminimierung durchgeführt.²²⁹ Das in Abb. 46 gezeigte Kalottenmodell zeigt deutlich die zerklüftete Struktur des Moleküls. Verglichen mit anderen G2-Dendrimern handelt es sich aber um eine schon sehr dichte Anordnung, in der der Kern relativ stark abgeschirmt scheint.

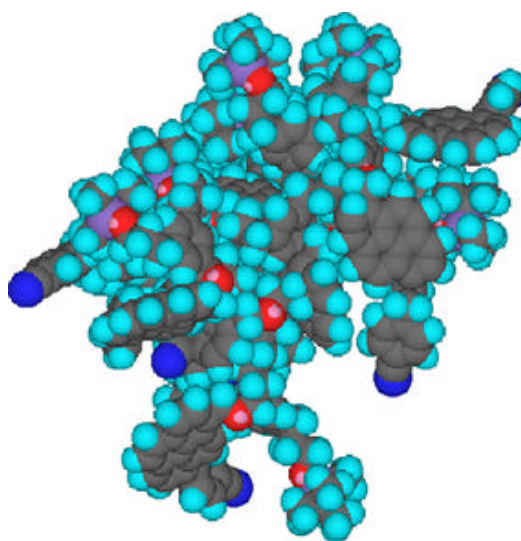


Abb. 46: Kalottenmodell des G2-Dendrimers 93 nach einfacher MM2-Energieminimierung.²²⁹ (grau: C, hellblau: H, dunkelblau: N, rot: O, violett: Si)

²²⁹ CS Chem 3D Pro 3.5.1, Cambridge, Mass., 1996.

Die Erhöhung der Generationenzahl auf drei oder die der Multiplizität des Kernes (z. B. durch Verwendung eines tetra- oder hexafunktionellen Kernes gleichen Ausmaßes) sollte zu sehr viel dichteren Strukturen führen. Dabei gilt es in zukünftigen Arbeiten einige Verbesserungen in der vorgestellten Synthese wie der Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung beim Aufbau Dendren und Dendrimere vorzunehmen. Auch scheint die Variation der Hydroxy-Schutzgruppen in der Peripherie zu polarerer Einheiten angeraten zu sein, um durch die entstehenden Polaritätsunterschiede eine chromatographische Aufreinigung zu erleichtern. Die Erzeugung ausreichender Substanzmengen sollte dann auch eine exakte NMR-spektroskopische Charakterisierung zulassen.