

5. ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt den ersten Versuch dar, sphärische Dendrimere generationsspezifisch mit fluoreszenzaktiven Solvationssonden auszustatten. Die Kenntnis der Solvation des Bereiches zwischen dem Kern und der Peripherie dieser Makromoleküle sollte wesentlich zu deren Verständnis beitragen. Insbesondere die Rolle der Solvation bei gerichteten Energie- und Ladungstransferprozessen durch die Dendrimeraarchitektur ist noch nicht verstanden.

Ein Teilaspekt war die Entwicklung von neuen unpolaren Phenyl-Alkyl-Dendren über eine orthogonale, konvergente Synthesestrategie mittels der palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden und *in situ* erzeugten Alkylboranen. Hierbei zeigte sich die Eignung der 3,5-Dihalogenhomoallylbenzole **15** und **28** durch die Synthese des G₂-Dendrons **32** im Grammaßstab.

Im Hauptteil wird ein Konzept vorgestellt, das neben der Anknüpfung von solvatochromen, photophysikalisch gezielt abfragbaren Phenylpyren-Derivaten in einer bestimmten Generation auch die Ausstattung der jeweils anderen Generationen durch inaktive Alkylpyrenederivate (sog. Volumendummies) vorsieht. Dem folgend wurden eine Reihe von substituierten Phenylpyrenen **45b-n** und korrespondierende alkylverbrückte Derivate **47** und **57** hergestellt und detailliert photophysikalisch untersucht. Als geeignetes Paar wurden 1-Pyrenyl-Benzonitril **45b** (Sonde) und 1-Pyrenylethylbenzonitril **57** (Dummy) ausgewählt. **45b** läßt sich durch Licht mit $\lambda_{\text{exc}} \geq 360$ nm selektiv in Gegenwart auch eines großen Überschusses an **47** anregen und zeigt in der Fluoreszenz eine positive Solvatochromie von λ_{max} um 36 nm (Methylcyclohexan \rightarrow Acetonitril). Beide Verbindungen wurden durch Zweitsubstitution am Pyren so funktionalisiert, daß die Anbindung an die (3,5-Dihalogenphenyl)-but-3-en-1-ole **84** und **85** über eine Etherbindung zu den Verzweigungseinheiten **86-88** im 10 g-Maßstab gelang. Aus diesen wurden die komplementären G₂-Phenyl-Alkyl-Dendren **91** und **92** dargestellt, die strukturell eindeutig (NMR, MALDI-TOF-MS, GPC) charakterisiert werden konnten. Testreaktionen zur dreifachen Verknüpfung mit einem Benzolkern zu den Dendrimeren **93** und **94** wurden durchgeführt. Die meisten Reaktionen in der jeweils 14-stufigen Synthese zu den Zielverbindungen **93** und **94** verliefen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Das erarbeitete Konzept scheint tragfähig zu sein.

Nebenaspekte dieser Arbeit sind die Synthese des Tris(bipyridin)-Ru(II)-Komplexes **100**, der in 5-Position eines der Liganden einen Pyrenrest besitzt (Kristallstruktur), erste

Versuche zu einem mehrfach alkylierten Pyren-Kernmolekül und die explorative Untersuchung der Eignung der Suzuki-Miyaura-Kupplung in der Synthese von *hyperbranched polymers*.

5.2 Summary

The present thesis aims at spherical dendrimers with generation-specifically incorporated fluorescent solvation probes. Knowledge of solvation of the area between the core and the periphery should contribute essentially to the basic understanding of these macromolecules. In particular, the role of solvation in directed energy and charge transfer processes is not known sufficiently.

Firstly, the development of new phenylene alkylene dendrons via palladium catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl halogenides and *in situ* prepared alkyl boranes by an orthogonal, convergent approach is demonstrated. The 3,5-dihalogen homoallyl benzenes **15** and **28** were found to be suitable in the synthesis of the G2 dendron **32** on a gram scale.

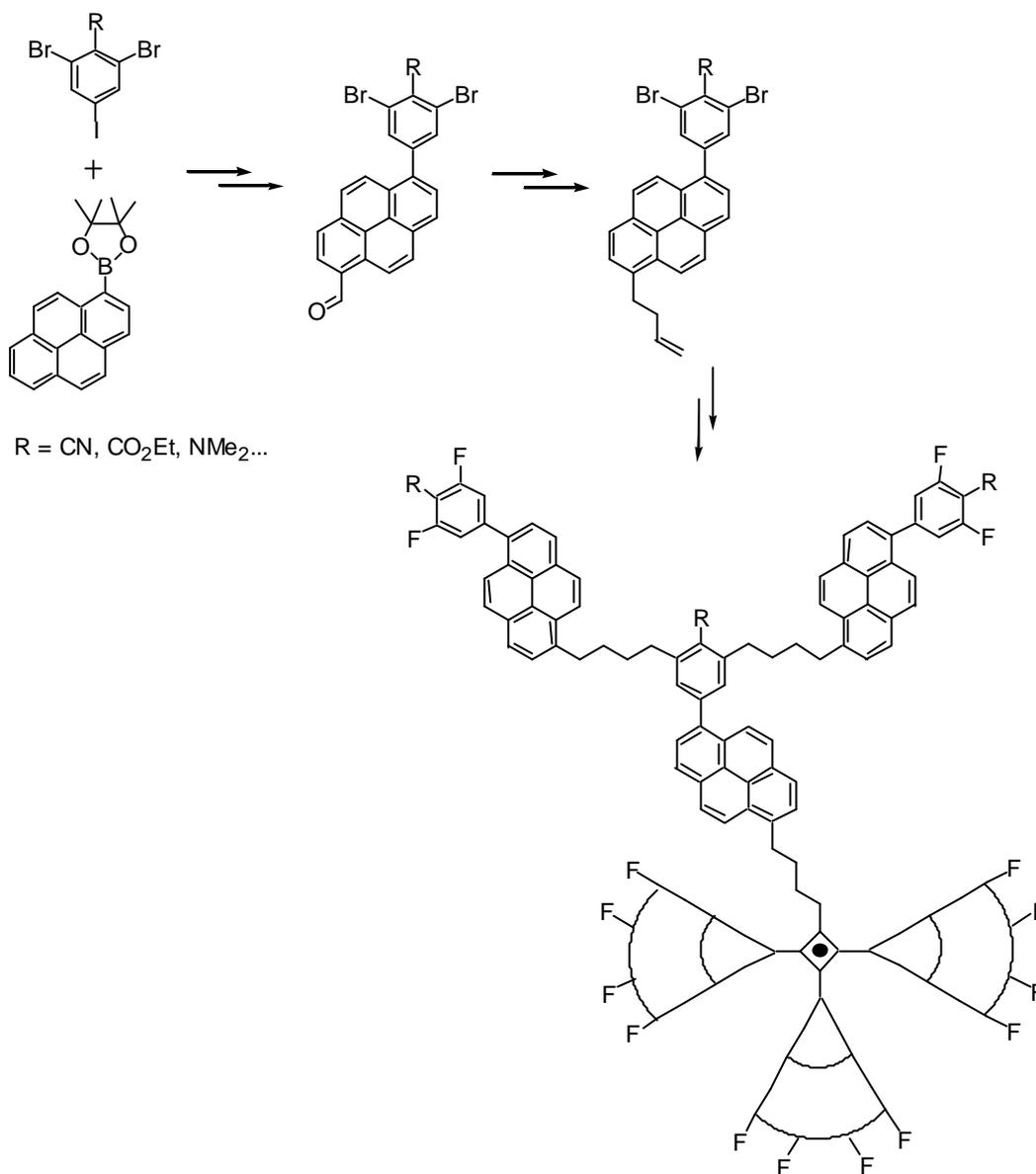
The main part introduces a concept that schedules for the incorporation of solvatochromic, selectively excitable phenyl pyrene derivatives in a specific generation and the equipment of all others by an inactive alkyl pyrene analogue, the so-called volume dummy. According to this a series of phenyl pyrenes **45b-n** and corresponding alkyl-bridged compounds **47** and **57** were synthesized and investigated by photophysical methods in detail. As a suitable pair of probe and dummy the two benzonitrile derivatives **45b** and **57** were chosen. **45b** can be excited exclusively in the presence of even an excess of **47** with light of $\lambda_{\text{exc}} \geq 360$ nm and shows a positive solvatochromism of $\lambda_{\text{max}} = 36$ nm (methyl cyclohexane vs. acetonitrile) in the fluorescence. Both compounds were functionalized by a second substitution at the pyrene and connected to the benzylic alcohols **84** and **85** via ether bond formation to give the branching units **86-88** on a 10 g scale. From these the complementary G2 phenylene alkylene dendrons **91** and **92** were synthesized. Their structures were unequivocally confirmed by NMR, MALDI-TOF-MS, and SEC. Test reactions indicated the possible threefold connection to a benzene core to yield the dendrimers **93** and **94**. Most of the reactions used in the 14-step sequence generating the target compounds **93** and **94** (in each case) proceeded in good or very good yields. The concept presented seems to be capable of bearing the goal.

Other parts of this thesis deal with the synthesis of the tris(bipyridine) ruthenium(II) complex **100** that contains a pyrene substituent at one of the ligand's 5-positions (crystal structure), first steps to a multiple alkylated pyrene core molecule and the exploration of the Suzuki-Miyaura coupling in the preparation of hyperbranched polymers.

6. AUSBLICK

Die Modellierung des G2-Dendrimers **94** zeigt die Notwendigkeit der Synthese mindestens eines Satzes von Dendrimern der 3. Generation, um eine sphärische Gestalt in den vorgestellten Systemen zu erreichen und die postulierten Unterschiede in der Solvation einzelner Generationen bestimmen zu können. Dabei gilt es, in zukünftigen Arbeiten einige Verbesserungen vorzunehmen. Im einzelnen sind dies: (a) Optimierung der Suzuki-Miyaura-Kupplung, insbesondere beim Aufbau von Dendren und Dendrimern; (b) Variation der Hydroxy-Schutzgruppen in der Peripherie zu polarerer Einheiten, um durch die entstehenden Polaritätsunterschiede eine chromatographische Aufreinigung zu erleichtern; (c) u. U. die Verwendung von stärker solvatochromen Sondenmolekülen, die z. B. durch Erhöhung der Zahl der Cyanogruppen auf zwei oder drei synthetisch relativ gut zugänglich sein sollten.

Darüberhinaus könnte die in dieser Arbeit entwickelte Chemie auch zu einem neuartigen Ansatz führen, der Verwendung des Phenylpyrens als Verzweigungseinheit *und* Akzeptoreinheit, wie in Schema 37 illustriert. In solchen Verbindungen wäre die konformative Beweglichkeit des Pyrens, aber auch die des gesamten Astwerkes stark eingeschränkt, was u. a. die Ausbildung von Excimeren oder Exciplexen unterdrücken sollte. Die Energieniveaus dieser strukturell gleichen Akzeptoren werden durch die postulierte unterschiedliche Solvation möglicherweise so stark differenziert, daß an diesen Dendrimern ein gerichteter *und* schrittweiser Elektronentransport untersucht werden könnte.



Schema 37: Mögliche Verwendung von disubstituierten Pyrenderivaten zum Aufbau von Dendrimern mit im Rückgrat fixiertem Pyrenderivat. (F: funktionelle Gruppe)