

Biologisch Inspirierte Polyphenylen-Dendrimere

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

Tanja Weil
geb. in Kaufbeuren

Mainz 2001

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1999 bis Dezember 2001 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von Herrn Prof. K. Müllen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. Müllen möchte ich herzlich dafür danken, daß er mir dieses faszinierende und anspruchsvolle Forschungsthema gestellt hat. Seine wissenschaftliche und persönliche Förderung sowie zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Anregungen haben mich stets motiviert.

Abkürzungen und Begriffe:

Biotin-ACS	Biotinyl-6-aminocapronsäure
BuLi	Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan)
COSY	(engl.) Correlated Spectroscopy
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Methylenchlorid
DMAP	N,N-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	Elementarladung
EDC	N ['] -(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid
EI	(engl.) Electron Impact
EtOH	Ethanol
FD	(engl.) Field Desorption
G ₁ , G ₂ , G ₃	Erste, zweite bzw. dritte Dendrimergeneration
g ₁ (t)	Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
g ₂ (t)	Zeitautokorrelationsfunktion
GPC	Gelpermeationschromatographie
iPr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
KOAc	Kaliumacetat (wasserfrei)
m	Masse
(m)	Mittelstark (Intensitätsangabe)
MALDI-TOF	(engl.) Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization- Time-Of-Flight
MeOH	Methanol
M _n	Zahlengewichtete mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
M _w	Massengewichtete mittlere Molmasse (Massenmittel)
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -Bu ₄ NF	Tetrabutylammoniumfluorid

NH ₄ F	Ammoniumfluorid*3H ₂ O
NMI	Naphthalindicarboxmonoimid
NMR	(engl.) Nuclear Magnetic Resonance
Pd(dppf)	Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]- Palladium(II) Dichloromethan Addukt
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0)
PEG	Polyethyleneglykol
PDI	Perylentetracarboxdiimid
PMI	Perylendicarboxmonoimid
Ph	Phenyl
Ph ₂ O	Diphenylether
ppm	(engl.) parts per million
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
(s)	Stark (Intensitätsangabe)
T	Temperatur [K]
t	Triplett
TBuOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TDI	Terrylentetracarboxdiimid
TEG	Tetraethylenglykol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TiPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
ΔT	Wärmezufuhr
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
w _n (logM)	Logarithmische Massenverteilung, normalisiert
z	Ladungszahl

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	EINE KURZE EINFÜHRUNG IN DIE ANFÄNGE DER DENDRIMERCHEMIE.....	5
1.1.1	<i>Synthese von Dendrimeren.....</i>	6
1.2	POLYPHENYLEN-DENDRIMERE.....	8
1.2.1	<i>Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren.....</i>	9
1.2.2	<i>Strukturvielfalt der Polyphenylen-Dendrimere.....</i>	15
1.2.3	<i>Formstabilität des Dendrimergerüsts.....</i>	17
1.2.4	<i>Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren.....</i>	19
1.3	RYLENFARBSTOFFE.....	21
1.3.1	<i>Homologe Reihe der Rylenfarbstoffe.....</i>	22
1.3.2	<i>Funktionalisierung von Rylenen.....</i>	24
1.3.3	<i>Anwendung von Rylenfarbstoffen.....</i>	25
1.4	NOMENKLATUR.....	26
1.5	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	27
1.6	BIBLIOGRAPHIE.....	30
2	NEUE SYNTHESWEGE MULTIFUNKTIONALER POLYPHENYLEN-DENDRIMERE.....	33
2.1	EINLEITUNG.....	33
2.2	UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE POLYPHENYLEN-DENDRIMERE.....	37
2.2.1	<i>Synthese eines unsymmetrischen Tetraederkernbausteins.....</i>	37
2.2.2	<i>Aufbauprinzip der unsymmetrischen Polyphenylen-Dendrimere.....</i>	41
2.3	FUNKTIONALISIERUNG VON POLYPHENYLEN-DENDRIMEREN.....	43
2.3.1	<i>Synthese funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine.....</i>	44
2.3.2	<i>Synthese funktionalisierter Dendrone.....</i>	59
2.4	RESÜMEE.....	63
2.5	BIBLIOGRAPHIE.....	65
3	EINFLUß DES DENDRIMERGRUNDGERÜSTS – RIGIDITÄT VERSUS FLEXIBILITÄT.....	67
3.1	EINLEITUNG.....	67
3.2	OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG.....	71
3.2.1	<i>Dendritische Multichromophorsysteme.....</i>	71
3.2.2	<i>Dendritische Multichromophore basierend auf einem starren Dendrimergerüst.....</i>	72
3.2.3	<i>Diskussion der optischen Eigenschaften von Multichromophoren unter besonderer Berücksichtigung der Rigidität des Dendrimergerüsts.....</i>	82
3.2.4	<i>Diskussion der Ergebnisse.....</i>	91
3.3	RÄUMLICHE ISOLATION VON CHROMOPHOREN.....	91
3.3.1	<i>Feinregulierung der optischen Eigenschaften von Chromophoren durch das Prinzip der räumlichen Isolation.....</i>	92
3.3.2	<i>Abschirmung eines Terrylendiimidchromophors im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers....</i>	96

3.4	RESÜMEE.....	117
3.5	BIBLIOGRAPHIE	118
4	MULTICHROMOPHORSYSTEME UND „SYNTHETISCHE“ ANTENNEN	122
4.1	EINLEITUNG.....	122
4.1.1	<i>Synthetische Antennen und Reaktionszentren.....</i>	<i>123</i>
4.1.2	<i>Energietransfer zwischen zwei Chromophoren.....</i>	<i>126</i>
4.1.3	<i>Motivation</i>	<i>129</i>
4.2	UNSYMMETRISCHE MULTICHROMOPHORSYSTEME.....	131
4.2.1	<i>Unsymmetrische, meta-PMI-substituierte Dendrimere der 1. Generation.....</i>	<i>131</i>
4.2.2	<i>Asymmetrische, para-PMI-substituierte Dendrimere der 1. Generation</i>	<i>172</i>
4.2.3	<i>Unsymmetrische, para-PMI-substituierte Dendrimere der 2. Generation.....</i>	<i>191</i>
4.3	DENDRITISCHE LICHTSAMMLER	210
4.3.1	<i>Einleitung.....</i>	<i>210</i>
4.3.2	<i>Rationales Design eines optimalen Lichtsammlers</i>	<i>216</i>
4.3.3	<i>Multichromophore bestehend aus BTI- und PMI-Substituenten</i>	<i>222</i>
4.3.4	<i>TDI-PMI-Diade</i>	<i>239</i>
4.3.5	<i>TDI-PMI-NMI-Chromophorkaskade</i>	<i>265</i>
4.3.6	<i>Diskussion der photophysikalischen Erkenntnisse in Vergleich mit analogen, literaturbekannten aliphatischen Dendrimern und Polymeren</i>	<i>291</i>
4.4	RESÜMEE.....	298
4.5	BIBLIOGRAPHIE	299
5	POLYPHENYLEN-DENDRIMERE UND PERYLEN-CHROMOPHORE FÜR ANWENDUNGEN IN BIOLOGISCHEN SYSTEMEN	305
5.1	EINLEITUNG.....	305
5.1.1	<i>Fluoreszenzsonden</i>	<i>307</i>
5.1.2	<i>Organische Farbstoffe als Fluoreszenzsonden.....</i>	<i>308</i>
5.1.3	<i>Bioassays auf Basis des Biotin-Avidin-Systems.....</i>	<i>310</i>
5.1.4	<i>Motivation</i>	<i>311</i>
5.2	PERYLENCHROMOPHORE FÜR EINE MEMBRANSPEZIFISCHE VISUALISIERUNG VON ZELLEN <i>IN VIVO</i>	314
5.2.1	<i>Synthese.....</i>	<i>314</i>
5.2.2	<i>Charakterisierung</i>	<i>316</i>
5.2.3	<i>Einfärbung der Zellen</i>	<i>322</i>
5.2.4	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	<i>327</i>
5.3	DENDRONISIERTE RYLEN-FARBSTOFFE ALS FLUORESZENZMARKER.....	328
5.3.1	<i>Synthese und Charakterisierung dendronisierter PDI-Chromophore.....</i>	<i>329</i>
5.3.2	<i>Optische Charakterisierung der Dendrimere.....</i>	<i>343</i>
5.3.3	<i>Zusammenfassung</i>	<i>348</i>
5.4	FARBSTOFF-SUBSTITUIERTE POLYPHENYLEN-DENDRIMERE ALS FLUORESZENZMARKER.....	351
5.4.1	<i>Synthese eines hydrophoben Multichromophors.....</i>	<i>353</i>
5.4.2	<i>Charakterisierung des Dendrimers</i>	<i>355</i>

5.4.3	<i>Mizellarisierung des Multichromophors</i>	356
5.4.4	<i>Charakterisierung des supramolekularen Detergenz/Dendrimer-Komplexes</i>	363
5.4.5	<i>Stabilität der Mizellen</i>	367
5.4.6	<i>Anbindung an Avidin: Studien zur biologischen Aktivität des Komplexes</i>	368
5.4.7	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	369
5.5	RESÜMEE.....	370
5.6	BIBLIOGRAPHIE	371
6	ZUSAMMENFASSUNG	374
7	EXPERIMENTELLER TEIL	383
7.1	ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN:	383
7.2	INSTRUMENTELLE ANALYTIK.....	384
7.3	BESCHREIBUNG DER SYNTHESEN	385
7.3.1	<i>Allgemeine Arbeitsvorschriften</i>	385
7.3.2	<i>Spezielle Arbeitsvorschriften</i>	390
7.4	BIBLIOGRAPHIE	487
	SCHULISCHER WERDEGANG	497
	HOCHSCHULBILDUNG	497

1 Einleitung

Einer der ersten Naturphilosophen, *Heraklit* (540–480 v. Chr.), beschrieb die Natur mit den Worten

.... *alles fließt*

Im Gegensatz zu vielen anderen Philosophen der damaligen Zeit war er der Ansicht, daß die Natur kein statisches System darstellt, sondern sich immerfort in verschiedene Richtungen weiterentwickelt. *C. Darwin* prägte ca. zweieinhalb Jahrtausende später die Ansicht, daß ein Ziel dieser Weiterentwicklung die optimale Anpassung an die Umweltbedingungen darstellt, durch die eine Spezies sich einen Überlebensvorteil gegenüber einer anderen sichert („*survival of the fittest*“)^[1]. Um eine optimale Anpassung an die Umgebung zu erzielen, ist die Ausbildung komplexer Strukturen erforderlich. So entstanden in den vergangenen Jahrmillionen aus einfachsten Grundbausteinen eine immense Vielfalt komplexer dreidimensionaler Makromoleküle wie beispielsweise Proteine, DNA oder RNA, die sowohl die Weiterentwicklung einer Population als auch die Anpassung an vorherrschende Umweltbedingungen (wie z.B. die Zusammensetzung der Atmosphäre oder an das Nahrungsangebot) ermöglichten.

Der Aufbau komplexer, dreidimensionaler Makromoleküle durch Zusammenfügung einfacher Bausteine war lange Zeit ausschließlich eine Domäne der Natur. Während diese einige Millionen Jahre Zeit hatte, aus einfachen Systemen immer größere Architekturen herzustellen und somit eine eigene molekulare Hierarchie zu entwickeln, ist die synthetische organische Chemie noch sehr jung; sie entstand 1828 mit der ersten Synthese des Harnstoffs durch *Wöhler*. Aus diesem Grund erscheint es nicht verwunderlich, daß viele Moleküle biologischer Systeme vom Menschen noch nicht dupliziert werden konnten. In den Anfängen der organischen Chemie wurden einfache Moleküle im Reagenzglas synthetisiert und neue, nicht in der Natur vorhandene Verbindungen mit eigener Hand erschaffen. Die heutigen Synthesetechniken erlauben es bislang noch nicht, Makromoleküle mit einer ähnlichen Strukturkontrolle, wie sie z.B. zum Aufbau von Enzymen erforderlich ist, darzustellen.

Nichtsdestotrotz haben Chemiker in der jüngeren Zeit bemerkenswerte Erfolge erzielt, sowohl die Struktur kleiner Moleküle zu kontrollieren als auch Makromoleküle mit hohen Molekulargewichten darzustellen.

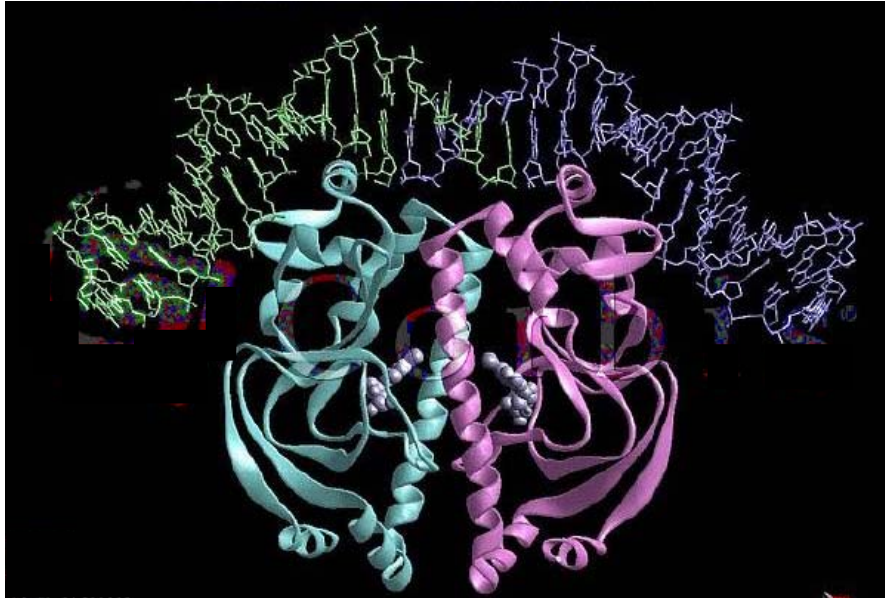


Abbildung 1: Dreidimensionale Struktur eines katabolischen Proteins, das der Aktivierung spezifischer Gensequenzen dient.

Bei genauer Betrachtung biochemischer Prozesse wird deutlich, daß komplexe Aufgaben, wie beispielsweise die Proteinsynthese oder die Kontrolle und Aktivierung chemischer Reaktionen, nur von maßgeschneiderten Makromolekülen übernommen werden können, die in der Regel eine äußerst komplexe dreidimensionale Struktur aufweisen. So stellen beispielsweise Proteine, RNA und DNA präzise kontrollierte Moleküle dar, deren dreidimensionale Struktur ein Ergebnis ihrer Monomerbausteine, ihrer inneren Verzweigung und nichtkovalenten Bindungen ist. Proteine bestehen aus Aminosäuren, deren spezifische Sequenz (Primärstruktur) dazu führt, daß nahe beieinander liegende Aminosäuregruppen miteinander in Wechselwirkung treten können, wodurch das resultierende Makromolekül eine bestimmte Gestalt im Raum einnimmt (Sekundärstruktur). Die dreidimensionale Struktur wird weiterhin durch die Wechselwirkung weiter voneinander entfernt liegender Aminosäuregruppen und durch supramolekulare Wechselwirkungen mit anderen Peptidsträngen beeinflusst. Hierdurch entstehen einzigartige, makromolekulare Architekturen wie beispielsweise Enzyme, deren aktive Zentren eine präzise definierte Mikroumgebung aufweisen, die ihre beispiellose Selektivität erst ermöglicht. In Abbildung 1 ist die dreidimensionale Struktur eines natürlich vorkommenden katabolischen Proteins dargestellt, das durch seine Komplexität gepaart mit einem hohen Grad an innerer Ordnung beeindruckt.

Einen weiteren Meilenstein in der Chemie stellte die vor ungefähr 65 Jahren von *Staudinger* aufgeworfene *Makromolekulare Hypothese* dar, welche eine Revolution in der organischen Synthese auslöste.^[2] Er setzte damit den Startpunkt für die Entwicklung der drei

wesentlichen makromolekularen Architekturen: lineare, quervernetzte und verzweigte Polymere (*Abbildung 2 A*). Diese drei Polymerarten werden typischerweise als traditionelle synthetische Polymere betrachtet. Durch die Möglichkeit, hochmolekulare Verbindungen darstellen zu können, schien der Mensch neben dem industriellen Nutzen dieser Entdeckung auch der Natur und seinem Verständnis von der Natur wieder einen Schritt näher gekommen zu sein. Allerdings werden synthetische Makromoleküle in der Regel durch statistische Polymerisationsprozesse als polydisperse Produkte unterschiedlicher Molekulargewichte ($M_w/M_n > 2-10$) gewonnen und, obwohl in den vergangenen Jahren bemerkenswerte Fortschritte auf den Gebieten der lebenden anionischen^[3], kationischen^[4] und der radikalischen Polymerization^[5] erzielt wurden, erhält man im allgemeinen keine strukturkontrollierten, makromolekularen Architekturen, wie sie in biologischen Systemen zu finden sind.

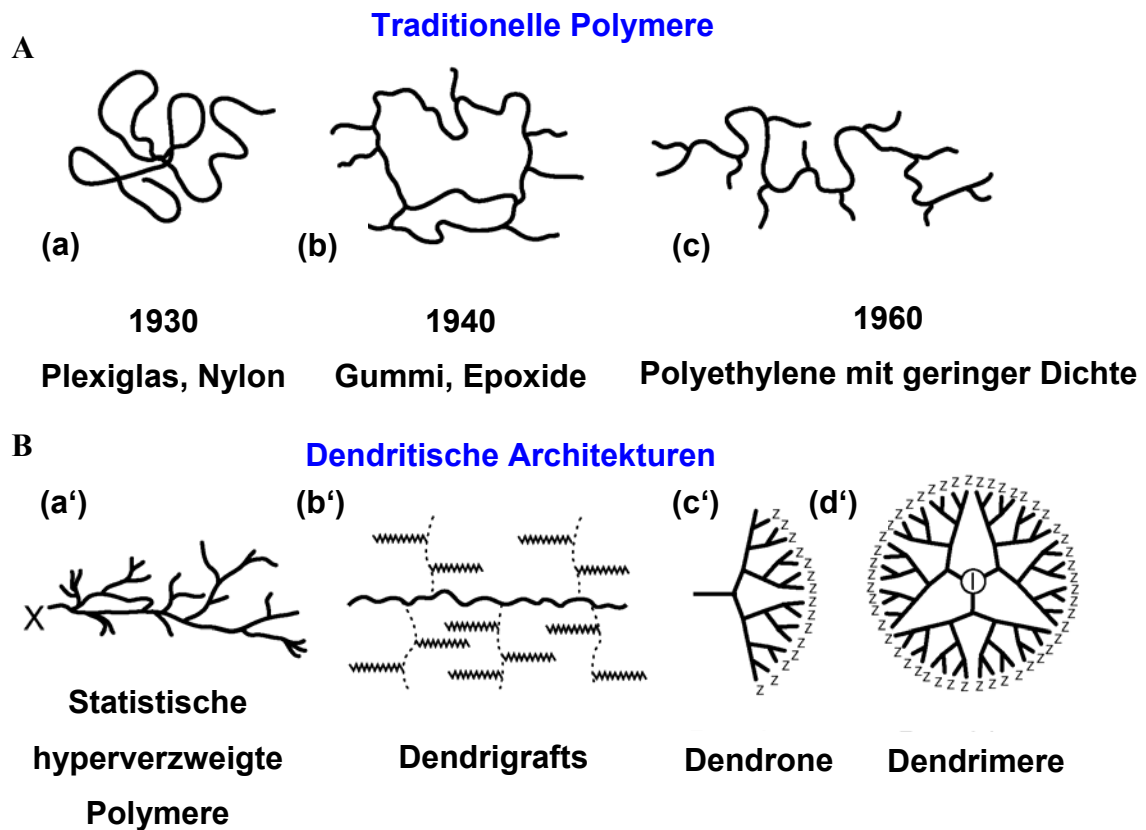


Abbildung 2: Die vier großen Klassen makromolekularer Architekturen:

A: Traditionelle synthetische Polymere: (a) lineare, (b) quervernetzte (verbrückte) und (c) verzweigte Polymere. **B:** Hochverzweigte Polymere: (a') Hyperververzweigte, (b') hochverzweigte-lineare Dendrigrafts sowie die monodispersen Dendrone (c') und Dendrimere (d').

Vor einigen Jahren wurde eine neue Polymerfamilie entdeckt – die der hochverzweigten Makromoleküle, zu der hypervverzweigte Polymere, hybride, dendritisch-lineare Architekturen (Dendrigrfts) und Dendrimere gezählt werden (vgl. *Abbildung 2 B*). Wie ihr Name bereits sagt, handelt es sich hier um Makromoleküle mit einem hohen Verzweigungsgrad. Während hypervverzweigte Polymere und Dendrigrfts ebenso wie „gewöhnliche“ synthetische Polymere polydisperse Makromoleküle darstellen, zeichnen sich Dendrimere durch eine hochdefinierte Struktur (Monodispersität) aus.

Der Begriff „Dendrimer“ wurde erstmals von *Tomalia*^[6] verwendet und leitet sich von den Wörtern *dendros* (Baum) und *meros* (Teil) ab, da die Gestalt dieser dreidimensionalen Makromoleküle der einer verästelten Baumkrone ähnelt. Dendritische Strukturen sind nicht nur ästhetisch reizvoll, man findet sie auch in anderen wissenschaftlichen Bereichen wieder, wie beispielsweise der Mathematik (Fraktale) oder der Biologie (siehe Kursivtext). Beeindruckend an der Synthese von Dendrimeren ist der chemische Zugang zu komplexen, makromolekularen Architekturen, die eine definierte Struktur aufweisen und aus einfachen Monomerbausteinen hergestellt werden können. Durch den chemischen Zugang zu Dendrimeren können bestehende Konzepte aus natürlichen Biosystemen, wie beispielsweise die Erzeugung einer definierten Nanoumgebung (Enzyme) oder die Aufnahme von Gastmolekülen, chemisch nachempfunden werden.

Dendritische Architekturen sind nahezu ubiquitär in biologischen Systemen anzutreffen. Sie werden in fast allen Größenordnungen gefunden: Sie treten im Maßstab von Metern (Zweige, Wurzeln), im Blutkreislaufsystem der menschlichen Anatomie (Lunge, Leber, Niere, Milz) mit Größen von einigen Millimetern und Zentimetern oder in zerebralen Neuronen mit wenigen Mikrometern Länge auf. Nach unserem bisherigen Wissen existieren nur zwei Beispiele dendritischer Strukturen in biologischen Systemen mit einer molekularen Ausdehnung (nm-Bereich); in beiden Fällen leiten sich diese von Polysacchariden ab (Glykogen, Amylopektin, Proteoglycan). Glykogen nimmt als Energiespeicher bei Pflanzen und Tieren eine wichtige Rolle ein, während Amylopektin und Proteoglykan wichtige Bestandteile des Bindegewebes darstellen. Die Frage, warum dendritische Strukturen so allgegenwärtig sind, ist nicht einfach zu beantworten. Man könnte spekulieren, daß sich derartige Strukturen entwickelt haben, um maximale Grenzflächen zur Energieaufnahme bzw. –abgabe, Nahrungsaufnahme und Weiterverteilung oder Speichermedien für Informationen bereitzustellen. Nichtsdestotrotz eröffnen diese faszinierenden, hochverzweigten Architekturen über alle Stufen der biologischen Hierarchie hindurch einzigartige Vorteile, wenn man die Ausbildung ihrer Grenzflächen und ihre funktionalen Leistungen betrachtet.

Der nächste Abschnitt soll einen zusammenfassenden Überblick über den aktuellen Stand der Dendrimerforschung liefern, bevor in *Abschnitt 1.5* das eigentliche Ziel dieser Dissertation genauer formuliert wird.

1.1 Eine kurze Einführung in die Anfänge der Dendrimerverchemie

Vögtle et al. publizierten 1979 die erste kaskadenartige Synthese, in der eine *Michael*-Addition zwischen Acrylonitril und einem Amin (bspw. Benzylamin) gefolgt von einer Reduktion der Nitrilgruppen zu einem primären Amin im Prinzip *ad infinitum* wiederholt werden könnte.^[7] Sie begründeten so den Aufbau von dendritischen Makromolekülen, die in der Anfangszeit als Arborole^[8], Kaskadenmoleküle^[7], Dendrimere oder Starburst-Dendrimere^[9] bezeichnet wurden.

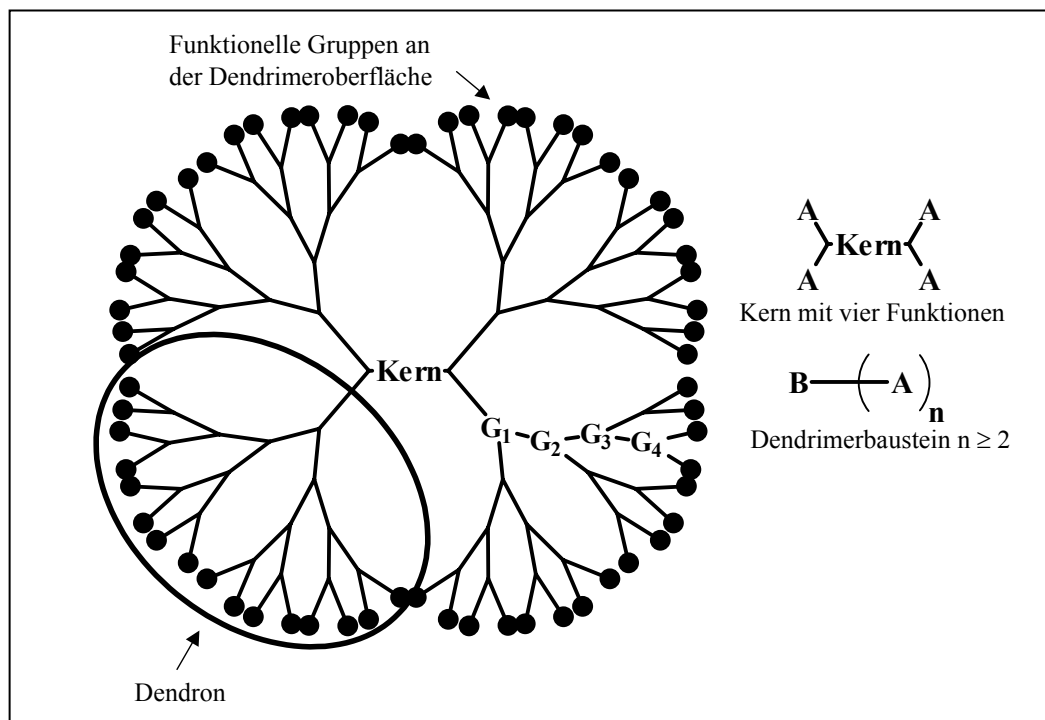


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Dendrimers der vierten Generation.

Dendrimere bestehen generell aus zwei Komponenten: Einem Kern und den einzelnen Zweigen, auch Dendrone oder Dendrimerräste genannt (*Abbildung 3*). Die Dendrone zeichnen sich dadurch aus, daß jeder Monomerbaustein mit mindestens zwei weiteren Bausteinen verknüpft ist, wodurch sich die Verzweigung ergibt. Ein Monomer besitzt daher zwei verschiedene, aber komplementäre Arten von funktionellen Gruppen A und B. Damit eine Verzweigung möglich wird, müssen mindestens zwei A-Gruppen bei nur einer B-Gruppe vorhanden sein. Um ein monodisperses Produkt mit einer definierten Struktur zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, daß bei jeder Wachstumsreaktion alle involvierten A-Gruppen umgesetzt werden, da es ansonsten zu einem Fehlwachstum kommt. Daher werden Dendrimere schrittweise aufgebaut, wobei mit jedem Schritt eine neue Schale oder Generation entsteht. Die am Monomer befindlichen komplementären Gruppen, die nicht an

der Reaktion teilnehmen, müssen deaktiviert werden. In vielen Fällen mündet diese Strategie in der Anwendung von entsprechenden Schutzgruppen. Für die Synthese eines perfekten Dendrimers sind daher zwei Reaktionen nötig: Zum Ersten die Aktivierung der zum Wachstum benötigten funktionellen Gruppen, zum Zweiten der eigentliche Wachstumsschritt, in dem die neuen Monomere angelagert werden.

1.1.1 Synthese von Dendrimeren

Dendrimere können nach zwei verschiedenen Synthesekonzepten aufgebaut werden: Bei der divergenten Methode wird eine Verzweigungseinheit nach der anderen an einen Kernbaustein geknüpft.^[10] Hierbei multipliziert sich die Anzahl der Endgruppen abhängig von der Multiplizität des Verzweigungsreagenz (*Abbildung 4*).

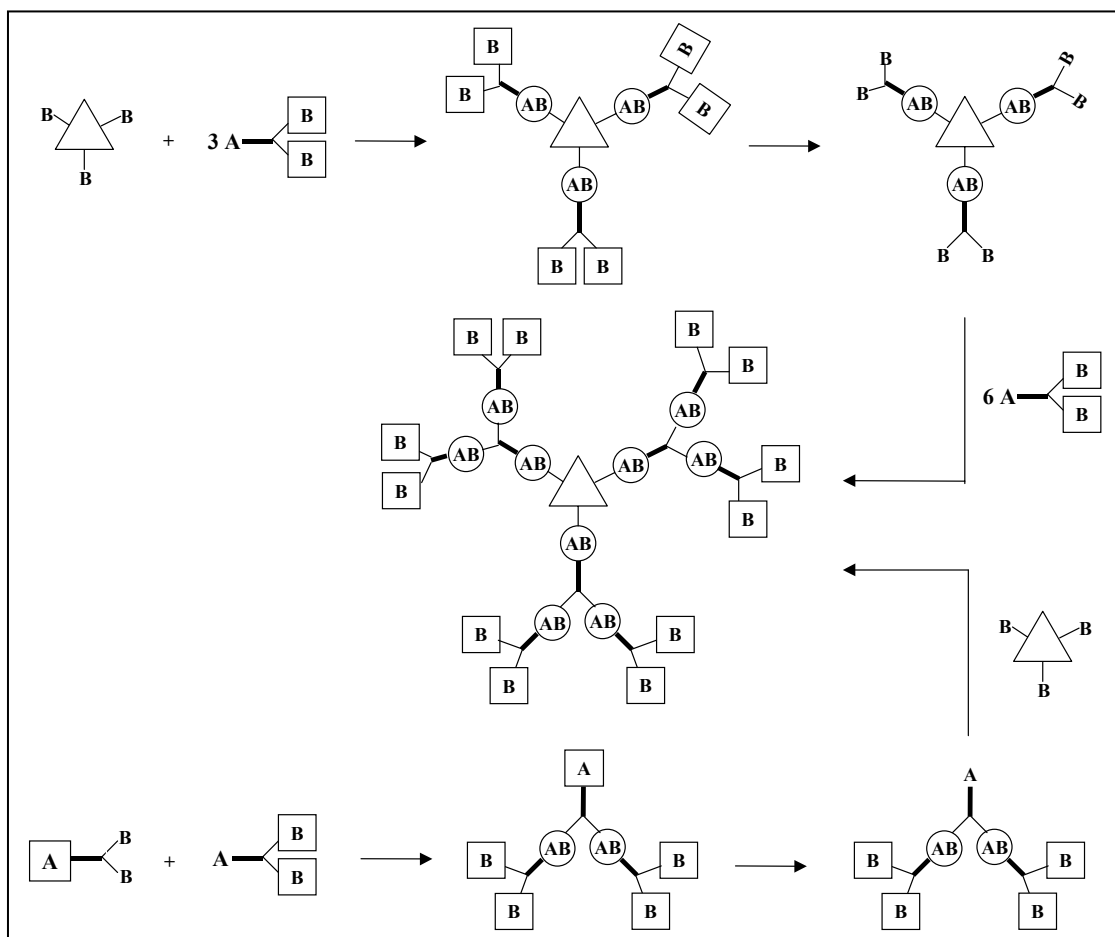


Abbildung 4: Syntheseprinzipien für die Darstellung dendritischer Makromoleküle: (1) Die divergente Methode, bei der die Synthese von einem polyfunktionalen Kern ausgeht und kontinuierlich radial nach *außen* wächst. (2) Die konvergente Methode, die auf der „späteren“ Oberfläche des Makromoleküls startet, wobei das Wachstum nach *innen* erfolgt.

Folgt man der konvergenten Methode, so werden zunächst die Dendrimeräste beginnend mit den terminalen Gruppen aufgebaut, und erst am Schluß erfolgt die Reaktion der fertigen Dendrimeräste mit einem Kernbaustein.^[11] Eine Wertung, welcher Syntheseansatz der *bessere* ist, hängt von dem jeweiligen Dendrimer-System ab. Ein guter Überblick über beide Synthesekonzepte kann der Literatur entnommen werden.^[12] Unter Anwendung dieser beiden Synthesekonzepte konnten in den vergangenen Jahren eine Vielzahl neuer Dendrimere mit unterschiedlichen Gerüsttypen verwirklicht werden. Hierbei grenzen sich Dendrimere basierend auf einem flexiblen, meist aliphatischen Dendrimergerüst von solchen mit einem eher starren Gerüst ab. Infolge von physikalischen Untersuchungen an verschiedenen Dendrimeren stellte sich heraus, daß die Wahl des Dendrimergerüsts einen wichtigen Einfluß auf sein Verhalten besitzt (Absorption auf Oberflächen, Fluoreszenz).

1.1.1.1 Synthese eines „flexiblen“ Polyamidoamin-Dendrimers (PAMAM)

Die Polyamidoamin-Dendrimere (PAMAM) waren die ersten Dendrimere, die kommerzialisiert wurden. Ihre Synthese erfolgt divergent über eine zwei Reaktionsschritte umfassende *iterative* Reaktionssequenz, anhand derer konzentrische Schalen (Generationen) von dendritischen β -Alanineinheiten um einen zentralen Initiator-Kern aufgebaut werden (Abbildung 5).

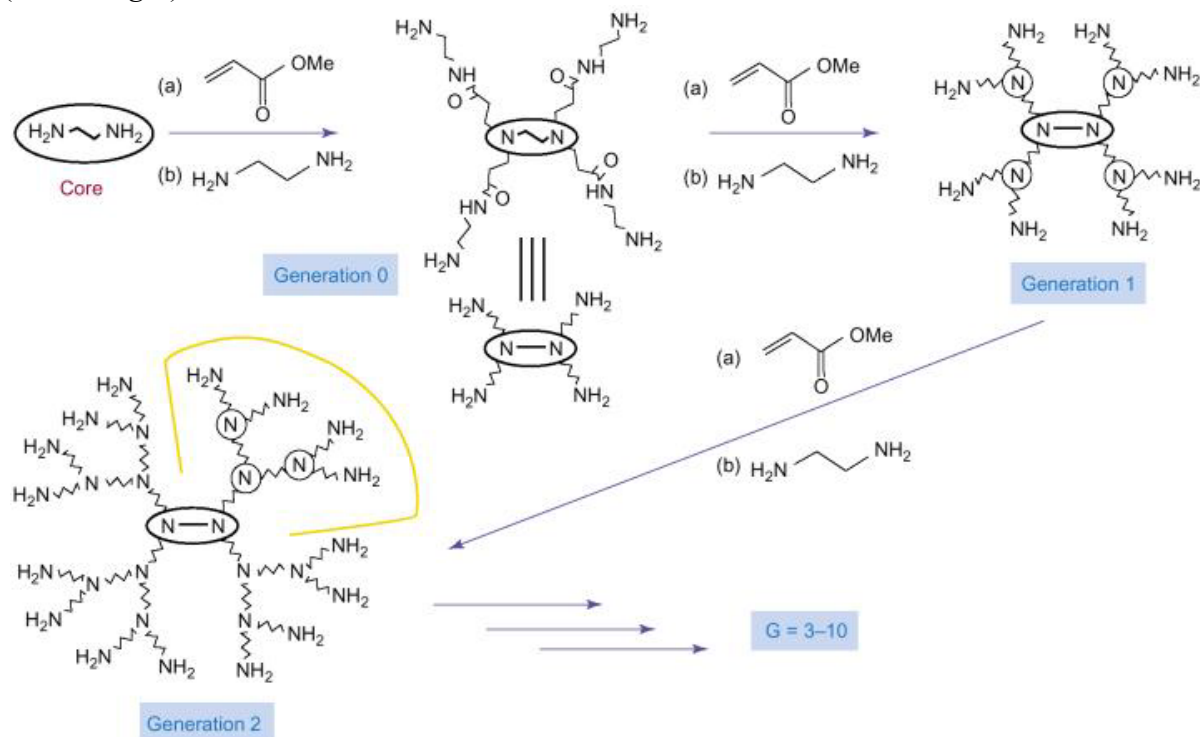


Abbildung 5: Synthese eines tetrafunktionalen Poly(amidoamin)-Dendrimers (PAMAM) durch *Michael*-Addition der Amingruppen mit Methylacrylat, gefolgt von einer Aminierung des resultierenden Esters mit Ethylendiamin.

Der Durchmesser dieser Kern-Schale-Architektur wächst linear als Funktion der zugefügten Schalen, während die Anzahl der Oberflächenfunktionen mit jeder Generation exponentiell ansteigt. Die käuflichen Starburst-Dendrimere (PAMAM)^[13] fanden in den vergangenen Jahren eine steigende Akzeptanz, was daran liegen mag, daß auf die synthetisch aufwendige Synthese des Dendrimergerüsts verzichtet und des weiteren eine einfache Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche durch Umsetzung der terminalen Aminfunktionen erreicht werden kann.

1.2 Polyphenylen-Dendrimere

Die wenigen in der Literatur bekannten Beispiele für formstabile Dendrimere lassen sich auf zwei Synthesekonzepte reduzieren. Im ersten Ansatz werden steife, dreidimensionale, nanometergroße Dendrimere durch die Verknüpfung von Benzolverzweigungspunkten über zwei σ -Bindungen aufgebaut. Diese von *Hart* entwickelten Dendrimere basieren auf ausgedehnten Iptycenen. Struktur **1-1** gibt das sogenannte „Superiptycen“ wieder (*Abbildung 6*). Dieser Dendrimertyp erwies sich als besonders steif und formstabil.^[14] In dem zweiten Ansatz werden Verzweigungspunkte der Dendrimere mit schon in sich steifen Ketten verbrückt, wie in den korrespondierenden konjugierten Polymeren, dem Poly(*p*-phenylenethinyl) und dem Poly(*p*-phenylen). Aufgrund dieser Gerüststruktur, in welcher nur eine Rotation um die Bindungsachse möglich ist, besteht keine Möglichkeit zur Ausbildung von Konformationsisomeren. In der Literatur sind drei Dendrimertypen mit einem solchen synthetischen Ansatz bekannt. So wurden von *Moore* und Mitarbeitern Kaskadenmoleküle bestehend aus Phenylacetylenbausteinen aufgebaut, wie sie Struktur **1-2** wiedergibt.^[15-17] Die *tert.*-Butylendgruppen dienen zur besseren Löslichkeit. Die Verzweigung an den Benzoleinheiten erfolgt in der 3- und 5-Stellung. Ebenfalls Verzweigungspunkte in den 3- und 5-Positionen der Benzolringe weisen die Polyphenylen-Dendrimere auf, die von *Miller* und *Neenan* eingeführt wurden.^[18-20] Ein Dendrimer der zweiten Generation dieses Typs stellt Formelbild **1-3** dar, welches aus 46 Benzolringen aufgebaut ist. In der Arbeitsgruppe *Müllen* wurden Polyphenylen-Dendrimere aufgebaut, welche sich im Gegensatz zu obigen Beispielen durch Verzweigungspunkte in 3- und 4-Stellung auszeichnen. Ebenfalls ein Dendrimer dieses Strukturtyps der zweiten Generation mit 64 Benzoleinheiten zeigt das Formelbild **1-4**. Da in der vorliegenden Arbeit dieser Dendrimertyp als formstabiler und steifer Träger benutzt wurde, soll im Folgenden auf die Synthese, die dreidimensionale Struktur und die Funktionalisierung dieser Dendrimere näher eingegangen werden.^[21, 22]

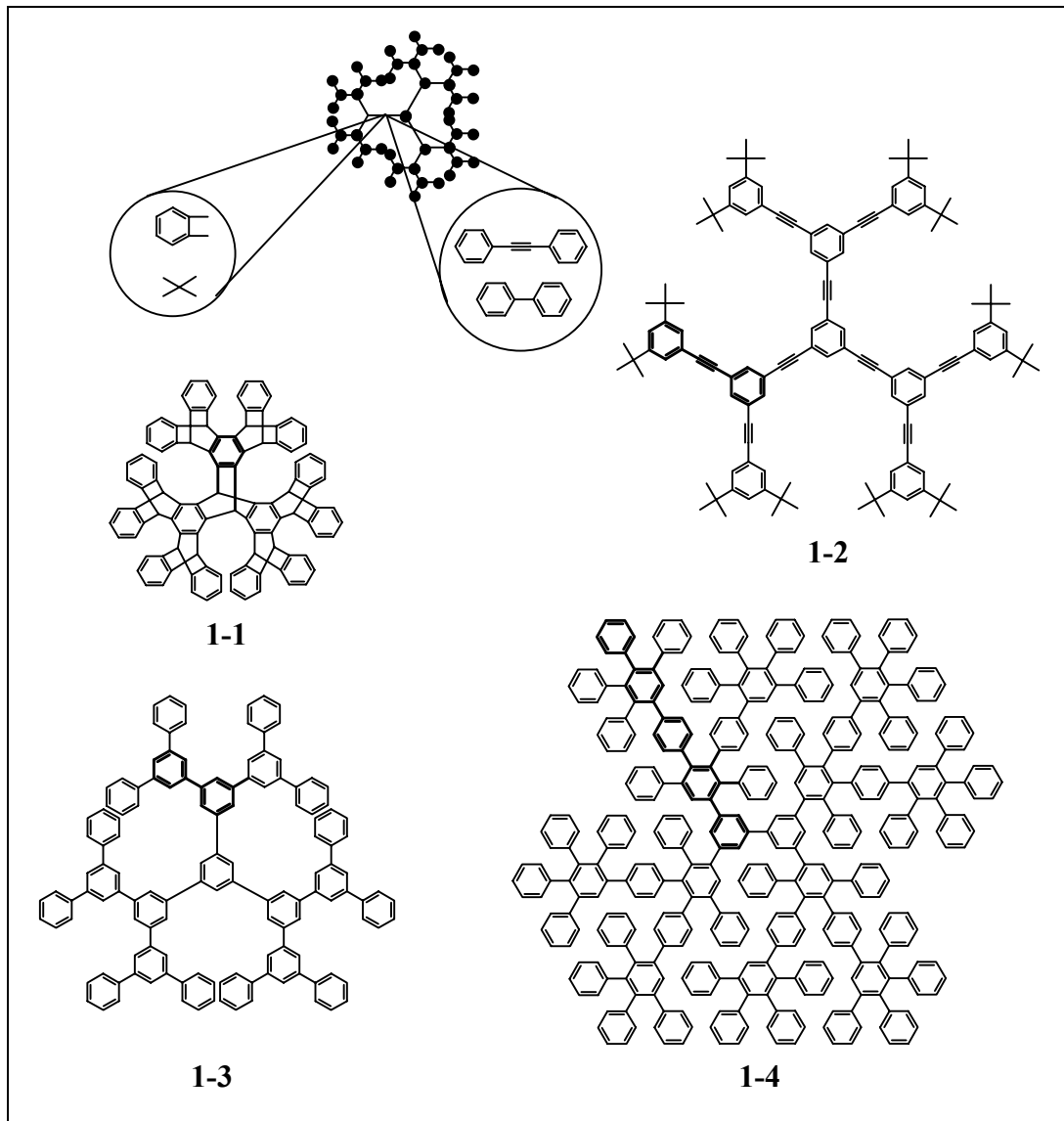


Abbildung 6: Inhärent steife Dendrimere: Iptycene von *Hart*. (1-1) Poly(phenylenethinylendendrimere von *Moore et al.* (1-2) Polyphenylen-Dendrimere von *Miller und Neenan* (1-3) Polyphenylen-Dendrimere von *Müllen et al.* (1-4)

1.2.1 Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren

1.2.1.1 Polyphenylen-Dendrimeren basierend auf palladiumkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen

Die erste Synthese von Polyphenylen-Dendrimere wurde 1990 von *Miller und Neenan* veröffentlicht.^[18] Sie wählten eine konvergente Synthesestrategie auf Basis einer Abfolge von palladiumkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen (*Abbildung 7*).

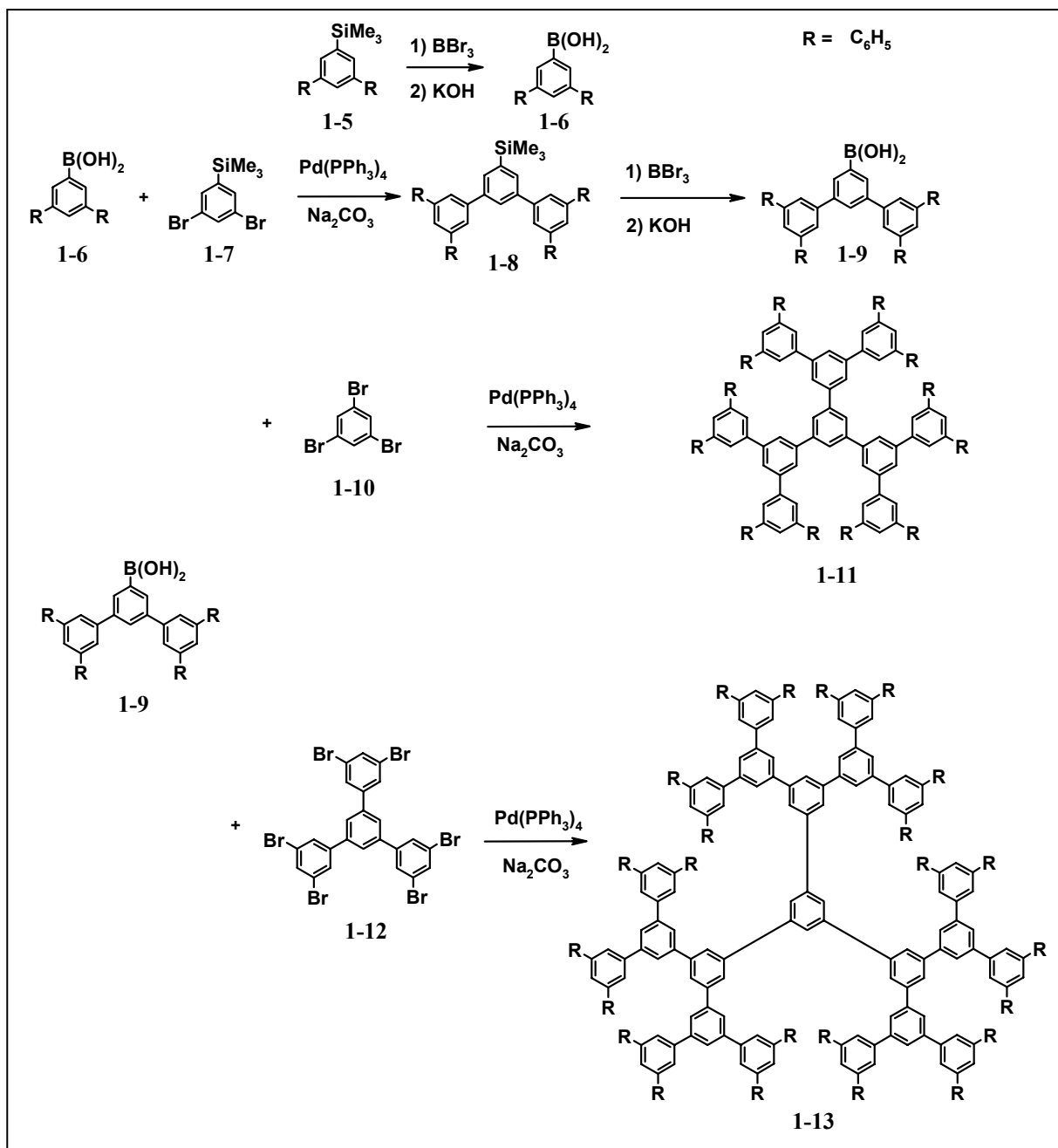


Abbildung 7: palladiumkatalysierte Synthese von Polyphenylen-Dendrimern nach Miller und Neenan.

Die Kupplung von 3,5-Dibrom-1-(trimethylsilyl)benzol **1-7** mit Phenylboronsäure **1-6** liefert ein Polyphenylen dendron der ersten Generation **1-8**. Eine nachfolgende Reaktion mit Bortribromid überführt die Trimethylsilylgruppe des „inaktiven“ Dendrons **1-8** in ein Dendron der ersten Generation **1-9**, das einen für weitere Kupplungen „aktiven“ Boronsäuresubstituenten trägt. Die *Suzuki*-Reaktion dieses Dendrons mit 1,3,5-Tribrombenzol (**1-10**) liefert das Polyphenylen-Dendrimer der zweiten Generation **1-11** in einer Gesamtausbeute von 31%. Ein Dendrimer der dritten Generation **1-13** konnte durch *Suzuki*-Kupplung von **1-9** mit **1-12** in 26% Ausbeute erhalten werden.

1.2.1.2 Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren basierend auf Diels-Alder Cycloadditionen

Vor dem Hintergrund der Synthese der in unserem Arbeitskreis inzwischen etablierten ausgedehnten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) hat sich zum Aufbau höherer Polyphenylene die *Diels-Alder*-Cycloaddition als elegante, weil besonders variable und in hohen Ausbeuten verlaufende Reaktion erwiesen.^[21] Hierbei reagiert ein Tetraphenylcyclopentadienon-Derivat **1-15** mit einem Phenylacetylen **1-14**, wobei dreidimensionale, rein aromatische Vorläufermoleküle für PAH's erhalten werden. Diese Reaktion wurde 1933 zuerst von *Dilthey* beschrieben und erfolgt in zwei Schritten: Zuerst reagiert die aromatische Ethinylverbindung **1-14** als Dienophil in einer reversiblen *Diels-Alder*-Cycloaddition mit einem Tetraphenylcyclopentadienon **1-15**, das hierbei als Dien fungiert, zu einem Norbornadien-7-on (**1-16**).^[23, 24] Diese Zwischenstufe erweist sich in manchen Fällen als isolierbar. Sie verliert bei höheren Temperaturen irreversibel Kohlenmonoxid, wobei in dem hier beschriebenen Beispiel Hexaphenylbenzol **1-17** entsteht (*Abbildung 8*).

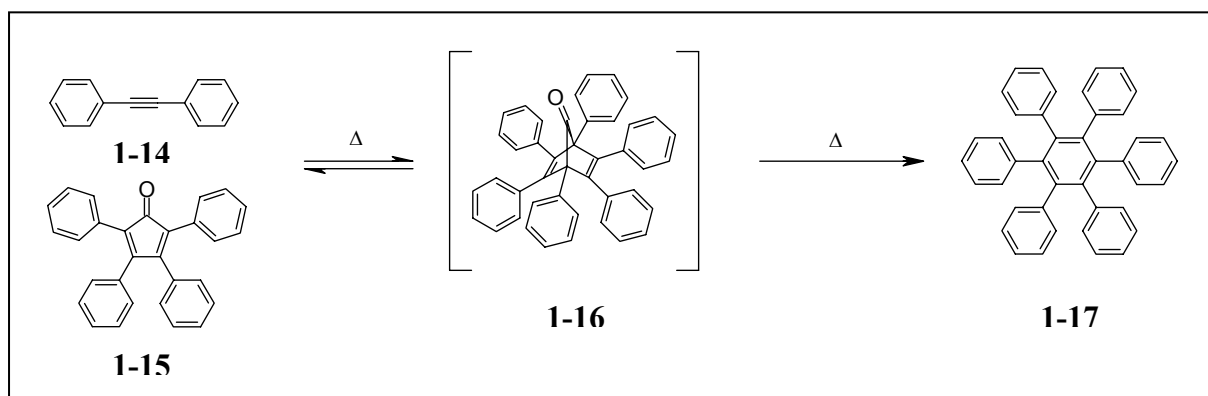


Abbildung 8: *Diels-Alder*-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon **1-15** und Diphenylacetylen **1-14** zu Hexaphenylbenzol **1-17**.

Da diese Reaktion nahezu quantitativ abläuft, lag der Gedanke nahe, sie auch für den Aufbau von Dendrimeren hinzuzuziehen, da eine der Hauptanforderungen an die Dendrimerchemie eine quantitative Umsetzung der Reaktanden darstellt, da ansonsten Wachstumsfehler entstehen. Dazu wurde ein neuer Synthesebaustein entwickelt, 3,4-Bis[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**1-18**, *Abbildung 9*), der sowohl eine Dienfunktion als auch geschützte Ethinyleinheiten besitzt.^[22, 25, 26] Die sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylgruppen dienen dazu, die Cycloaddition von **1-18** mit sich selbst zu verhindern und können durch Fluoridionen einfach abgespalten werden. Die neue Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren basiert somit auf zwei Reaktionen: *Diels-Alder*-

Cycloaddition des Tetraphenylcyclopentadienons mit freien Ethinylsubstituenten (Wachstumsschritt) und der nachfolgenden Entschützung der *triisopropylsilyl*geschützten Ethinylgruppen (Entschützungsschritt). Die Vorteile eines derartigen Dendrimeraufbaus sind die Abwesenheit von Nebenreaktionen und Umsätzen von nahezu 99 %, die selbst in der Dendrimerchemie nicht alltäglich sind. Als Produkt der [2+4] *Diels-Alder*-Cycloaddition des Verzweigungsreagenz mit einem Kern entsteht nach der Extrusion von Kohlenmonoxid ein phenylsubstituiertes Benzolderivat.

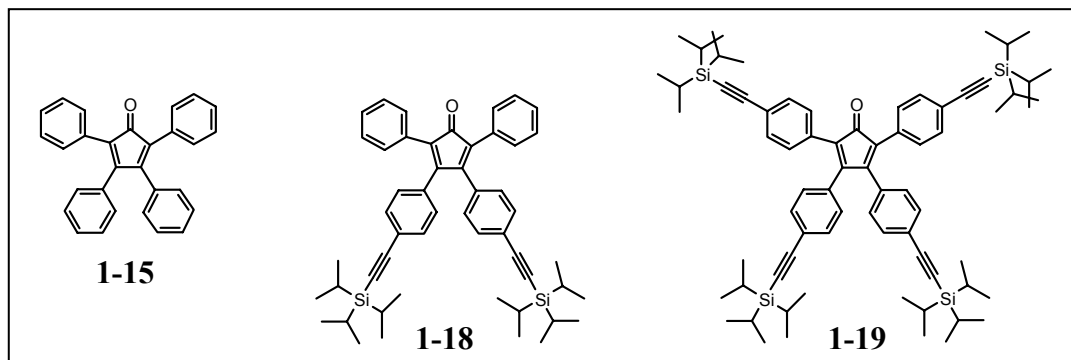


Abbildung 9: Cyclopentadienonbausteine: der Terminierungsbaustein **1-15** und die Verzweigungsbausteine der Multiplizität zwei **1-18** („A₂B-Baustein“) und vier **1-19** („A₄B-Baustein“)

Dieser neue Verzweigungsbaustein besitzt die Multiplizität zwei und bestimmt das Wachstum des Dendrimers in die Raumrichtungen. Es konnte weiterhin ein Verzweigungsbaustein **1-19** der Multiplizität vier verwirklicht werden (*Abbildung 9*).^[26]

Divergente Synthese

Die divergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren beginnt mit der Cycloaddition eines Verzweigungsreagenz (**1-18**, A₂B-Baustein) an einen polyfunktionalen Kernbaustein, beispielsweise an den Tetra-4-ethinylphen-1-yl)-methankern (**1-20**), dessen Synthese bereits aus der Literatur bekannt ist (*Abbildung 10*). Es entsteht ein Dendrimer der ersten Generation **1-21** mit acht geschützten Ethinylgruppen auf der Oberfläche. Die anschließende Entschützung erfolgt quantitativ mit TBAF in THF, wobei die erste Generation des Dendrimers **1-22** mit acht freien Ethinylgruppen entsteht. Diese können im nächsten Wachstumsschritt erneut mit dem Verzweigungsreagenz **1-18** zur zweiten Dendrimergeneration **1-23** mit 16 geschützten Ethinyleinheiten auf der Oberfläche reagieren.

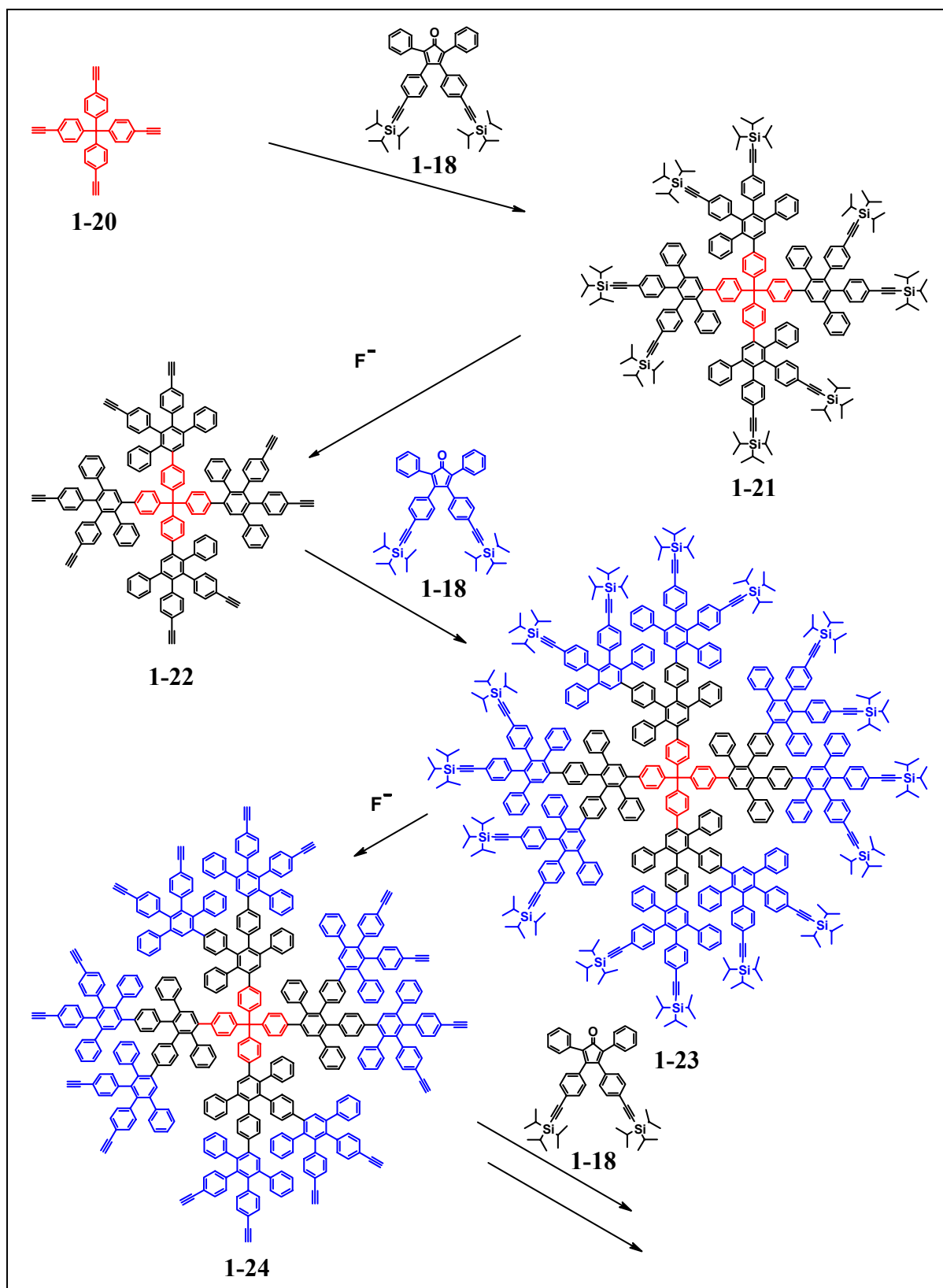


Abbildung 10: Divergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimern basierend auf dem Tetraphenylmethankern **1-20**. Die Reaktionssequenz ist bis zur Synthese von Dendrimern der zweiten Generation dargestellt, sie kann aber bis zur vierten Generation (unfunktionalisiert) durchgeführt werden.

Unter Anwendung dieser Synthesestrategie lassen sich Dendrimere basierend auf dem Tetraphenylmethankern bis zur dritten Generation defektfrei und mit ca. 80% Gesamtausbeute darstellen.^[27] Die *Diels-Alder*-Reaktion zwischen dem A₂B-Baustein **1-18** und einer entschützten dritten Generation erfolgt nicht mehr vollständig, es lassen sich Fehlstellen detektieren, die auf unreaktierte Ethinylfunktionen hinweisen. Eine vierte Generation ist nur unter Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen unfunktionalisierten Cyclopentadienons **1-15** zugänglich.

Konvergente Synthese

Miller und *Neenan* nutzten den Aufbau von Dendronen (= Dendrimerästen) für den konvergenten Aufbau ihrer Dendrimere.^[18-20] Die konvergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimern basierend auf einer Abfolge von *Diels-Alder*-Cycloadditionen wurde von *U.-M. WIESLER* entwickelt und ist auf zwei orthogonalen Reaktionsschritten begründet: Der *Diels-Alder*-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienonen **1-15** mit Diethinylbenzil **1-25** zu einem phenylsubstituierten Benzil **1-26** und der *Knoevenagel*-Kondensation des Benzils mit 1,3-Diphenylacetone **1-27** zu einem Dendron (**1-28**, Dendrimerast) der ersten Generation.^[28] Die Synthese eines Dendrons der zweiten Generation konnte, trotz Variation der Reaktionsbedingungen, bislang nicht beschrieben werden, da die *Knoevenagel*-Reaktion eines Benzils höherer Generation mit dem Acetonderivat nicht gelingt (siehe auch *Kapitel 2.4*). *Abbildung 11* zeigt die vierfache Cycloaddition des Dendrons der ersten Generation **1-28** mit dem Tetraethinyltetraphenylmethankern **1-20**, welche ein defektfreies Dendrimer der zweiten Generation (**1-29**) liefert.

Sowohl konvergenter als auch divergenter Dendrimeraufbau liefern dieselben Endprodukte. Der konvergente Ansatz bietet den schnelleren Zugang zu unfunktionalisierten Dendrimern der zweiten Generation, allerdings ist die Reaktionsführung auf Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation limitiert. Des weiteren wurde in der Vergangenheit noch kein Dendron dargestellt, das funktionelle Gruppen trägt, so daß über den konvergenten Syntheseweg nur unfunktionalisierte Dendrimere synthetisiert werden konnten.

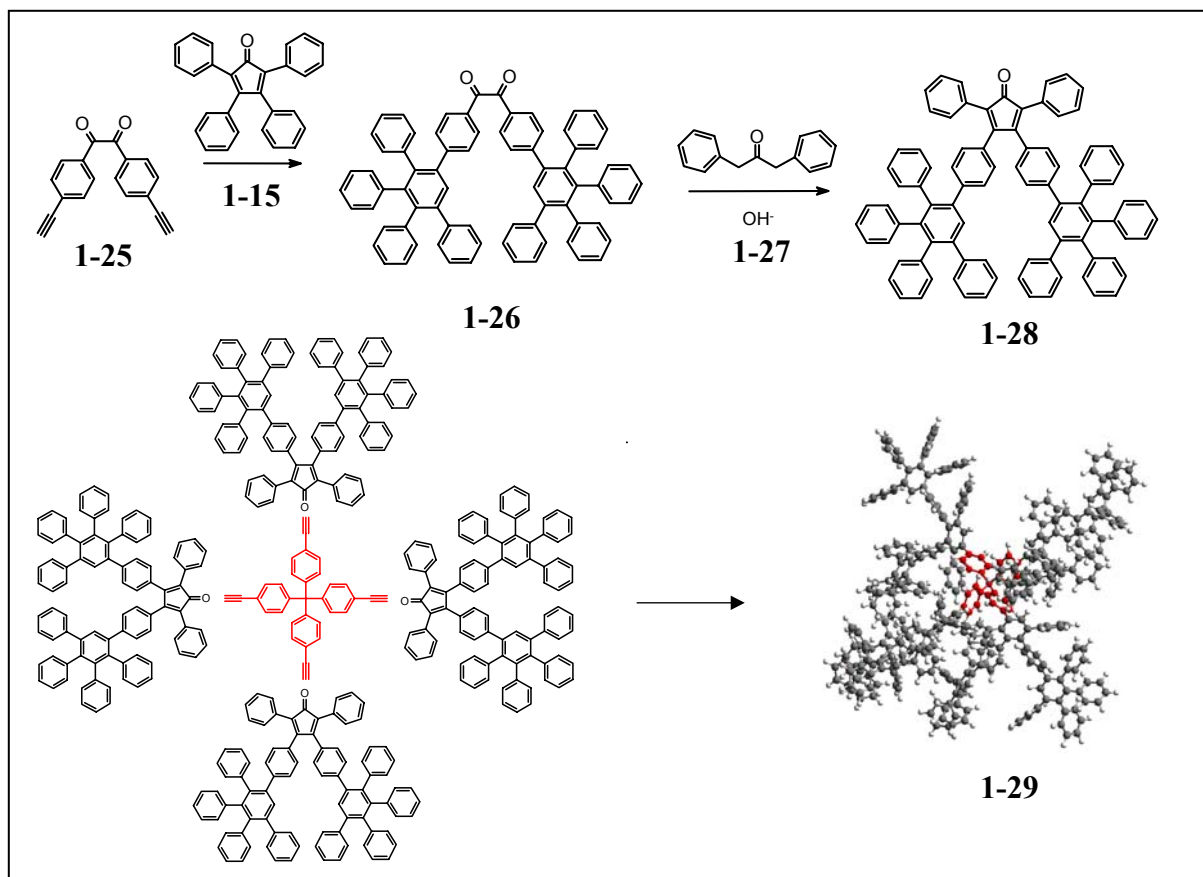


Abbildung 11: Oben: Synthese eines Polyphenylen-Dendrons. Unten: Konvergente Synthese eines Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation.

1.2.2 Strukturvielfalt der Polyphenylen-Dendrimere

1.2.2.1 Variation des Dendrimerkerns

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Aufbau von Polyphenylen-Dendrimern unter Verwendung des Tetraphenylmethankerns **1-20** vorgestellt. Die Verwendung von Kernbausteinen mit einer unterschiedlichen Zahl an Ethinylbindungen zeichnete sich als nächster logischer Schritt ab, da aufgrund des starren Polyphenylen-Grundgerüsts eine Einflußnahme des Kerns auf die Dendrimerarchitektur zu erwarten ist. Unter Verwendung der in *Abbildung 12* aufgeführten neuen Kernbausteine **1-30** bis **1-32**, welche eine unterschiedliche Symmetrie aufweisen, konnte eine nur selten beschriebene Strukturvielfalt erhalten werden.^[29]

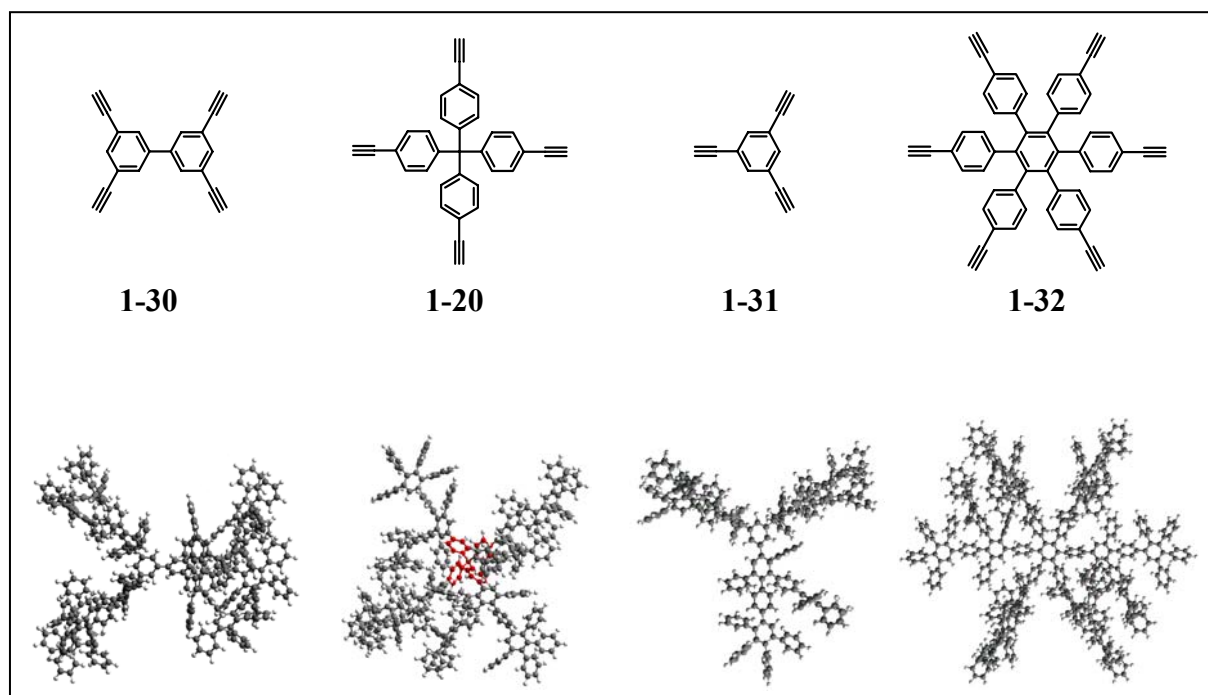


Abbildung 12: Variation der Kernbausteine und deren dreidimensionale geometrieoptimierte Struktur.

In *Abbildung 12* sind ebenfalls die raumerfüllenden Strukturen der Dendrimere aufgeführt, die einen Eindruck ihrer dreidimensionalen Form vermitteln sollen. Bislang konnten vier strukturell unterschiedliche Dendrimertypen der zweiten Generation erfolgreich synthetisiert werden: Der 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenylkern **1-30** ermöglicht ein Wachstum in vier Raumrichtungen, was zu einer hantelähnlichen Struktur des entsprechenden Dendrimers führt. Der Tetraphenylmethankern **1-20** führt zu einer globularen Struktur (Dendrimer **1-29**), während der 1,3,5-Triethinylbenzolkern **1-31** und der Hexa-(4-ethinylphenyl)benzolkern **1-32** eine anisotrope Ausdehnung entlang der Ebene des zentralen Phenylkerns bewirken.

1.2.2.2 Variation der Verzweigungseinheit

Die Struktur eines Polyphenylen-Dendrimers läßt sich weiterhin gezielt verändern, indem man für den Dendrimeraufbau Verzweigungsbausteine unterschiedlicher Multiplizität (bspw. **1-15**, **1-18** und **1-19** aus *Abbildung 9*) heranzieht.^[26, 30] Dies soll in *Abbildung 13* verdeutlicht werden, in der das Dendrimerwachstum bei Verwendung eines A_4B -Bausteins dem das Wachstum unter Verwendung eines A_2B -Bausteins gegenübergestellt ist. Der A_4B -Baustein besitzt vier Verzweigungseinheiten im Vergleich zu dem A_2B -Baustein, der nur zwei besitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Dendrimer zeigt eine wesentlich ausgeprägtere Kugelform, der Einfluß des Kerns auf die spätere Struktur ist weniger offensichtlich. In *Abbildung 13* ist

die Cycloaddition eines A₄B-Bausteins mit dem Tetraethinylbiphenylkern **1-30** dargestellt, aus der ein Dendrimer der ersten Generation mit 16 Tipsacetylengruppen auf der Oberfläche hervorgeht. Entschützung der Acetylengruppen liefert das „aktivierte“ Dendrimer **1-35**, das nach weiterer Umsetzung mit einem unfunktionalisierten Cyclopentadienon-Baustein **1-15** die zweite Dendrimergeneration liefert, welche aus 104 Phenylringen besteht und eine Größe von 4 nm aufweist.

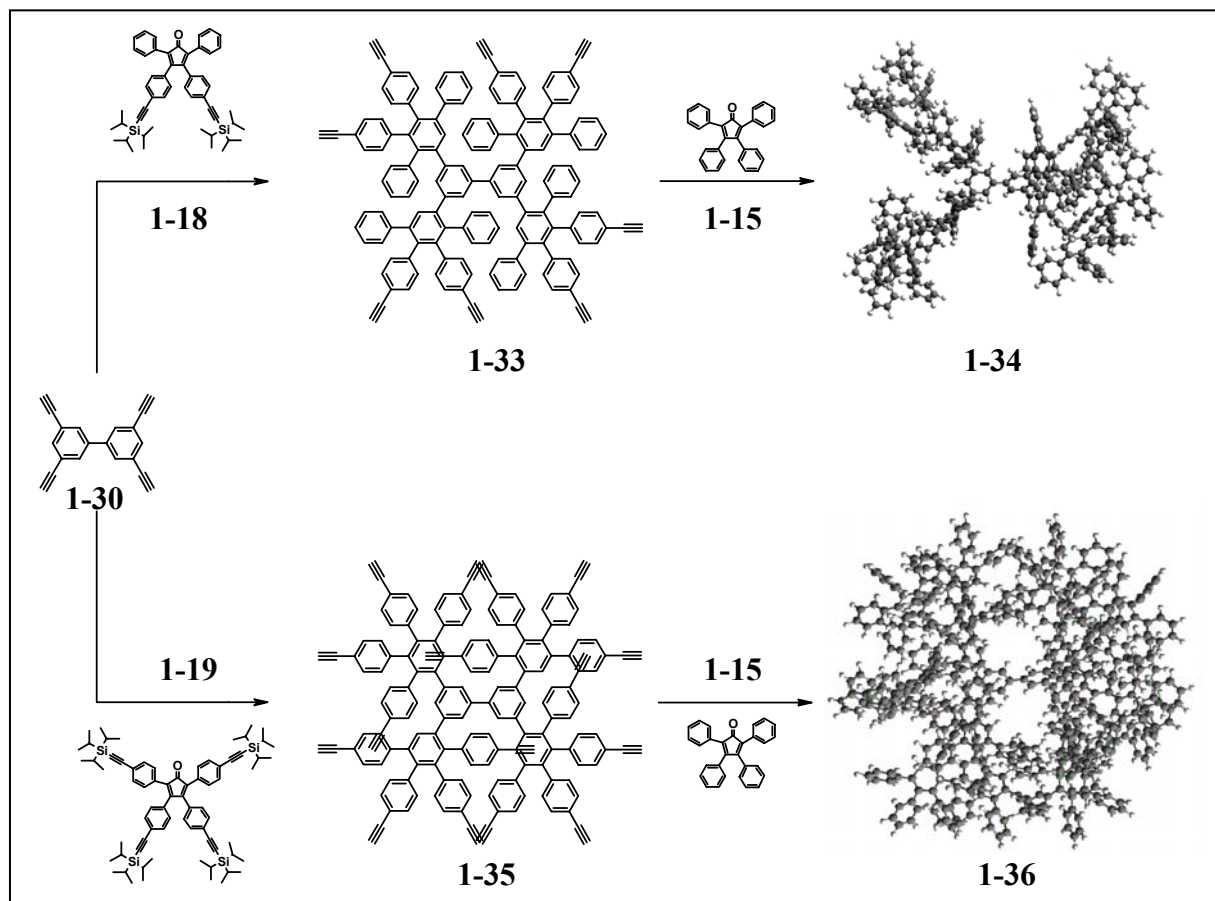


Abbildung 13: Variation der Verzweigungsbausteine (oben: A₂B-Baustein, unten: A₄B-Baustein) am Beispiel des Biphenylkerns.

1.2.3 Formstabilität des Dendrimergerüsts

Betrachtet man zweidimensionale Zeichnungen von Dendrimeren, die in der Literatur oder in Vorträgen vorgestellt werden, so fällt auf, daß sie oft in einer hochsymmetrischen, den Leser ansprechenden Form dargestellt werden. Dabei liegen die Generationen schalenförmig um den Kern angeordnet, die Endgruppen befinden sich alle auf der Oberfläche des Dendrimers. Für den Betrachter entsteht so der Eindruck, daß es sich bei Dendrimeren um sphärische Nanopartikel handelt. Da die Architektur der Dendrimere Einfluß auf ihre physikalischen Eigenschaften nimmt, besteht seit Anfang der Dendrimerforschung ein großes Interesse an der

Aufklärung der realen Struktur dieser Moleküle. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Bestimmung der Form, der Formpersistenz und der damit verbundenen Dynamik sowie der Lage der Endgruppen an den Enden der Dendrimeräste.^[31] In der Vergangenheit wurden diverse Studien an Polyphenylen-Dendrimeren durchgeführt, die einen Eindruck der Dynamik und Steifigkeit dieser Dendrimere ermöglichten.^[27] Die Ergebnisse von zwei besonders aussagekräftigen Untersuchungsmethoden sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

1.2.3.1 Festkörper-NMR-Messungen

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie erlaubt die Beobachtung von intramolekularen Bewegungen auf unterschiedlichen Zeitskalen und eröffnet somit die Möglichkeit, eine Aussage über die Art dieser Bewegungen zu treffen. Unter Anwendung spezieller Festkörper-NMR-Methoden (die REPT-HQMC Festkörper-NMR-Spektroskopie, die statische zweidimensionale ^{13}C -Austauschspektroskopie und die CODEX NMR-Spektroskopie) stellte sich heraus, daß in Polyphenylen-Dendrimeren unabhängig von der Generation ausschließlich die Phenylgruppen der Pentaphenylbenzolwiederholungseinheiten Winkelbewegungen ausführen.^[32] Die Korrelationszeiten dieser Bewegungen sind sehr langsam und liegen im Mittelwert im Sekundenbereich. Eine Bewegung ganzer Dendrimerarme wird im Gegensatz zu den Aussagen von früheren molekülmechanischen Rechnungen^[25] ausgeschlossen. All diese Ergebnisse belegen eine hohe Starrheit des Dendrimergerüsts, was auf eine große Formpersistenz schließen läßt. Die Korrelationszeiten der Dendrimere zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von Generation und Temperatur, was auf die Beschränkung der Bewegungen auf die äußeren Phenylringe zurückzuführen ist.

1.2.3.2 PF-AFM-Messungen

Qualitative Informationen über die molekulare Steifigkeit, d. h. die Veränderung der Form des Moleküls unter dem Einfluß eines äußeren Stimulus (bzw. die Adhäsion einzelner Moleküle an der Spitze des *Atomic Force Microscopes*), werden aus *Pulse-Force-Mode-AFM*-Experimenten erhalten. Diese Untersuchungen besagen, daß die Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Steifigkeit und eine geringe Adhäsion gegenüber der Siliziumspitze des AFMs, verglichen mit der hydrophilen Oberfläche des Glimmers, aufweisen^[33] und sind ein weiterer Beleg dafür, daß man es im Falle der tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimere mit einem steifen, starren Gerüst zu tun hat.

1.2.4 Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren

Ein besonderes Charakteristikum von vielen biologisch aktiven Makromolekülen ist ihre definierte, dreidimensionale Struktur, durch die jeder Funktion ein bestimmter Platz zugewiesen wird. Somit stellt die Einführung von Funktionen an räumlich definierten Stellen einen großen Schritt für die Nachahmung von biologischen Makromolekülen dar. Der Versuch, dieses Konzept mit den Methoden der präparativen organischen Chemie nachzuempfinden, führte allerdings schnell an die Grenzen der Durchführbarkeit. Seit der Entdeckung von Dendrimeren ist dieses Ziel wieder in größere Nähe gerückt, da besonders rigide Dendrimere die Einführung von Funktionen an einigen bestimmten Orten im Dendrimer ermöglichen. Dieser primär synthetische Fortschritt kann das Rüstzeug für die Synthese von Enzymmimetika oder Analoga von Biomolekülen liefern. In diesem Abschnitt soll kurz auf die Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren, die auf einem Tetraederkern basieren, eingegangen werden. Diese nehmen im dreidimensionalen Raum eine globulare, kugelförmige Gestalt an, wodurch ihre Funktionalisierung an drei topologisch unterschiedlichen Stellen erfolgen kann: Auf der Oberfläche (A), im Gerüst (B) und im Inneren (C) des Dendrimers (*Abbildung 14*).^[34]

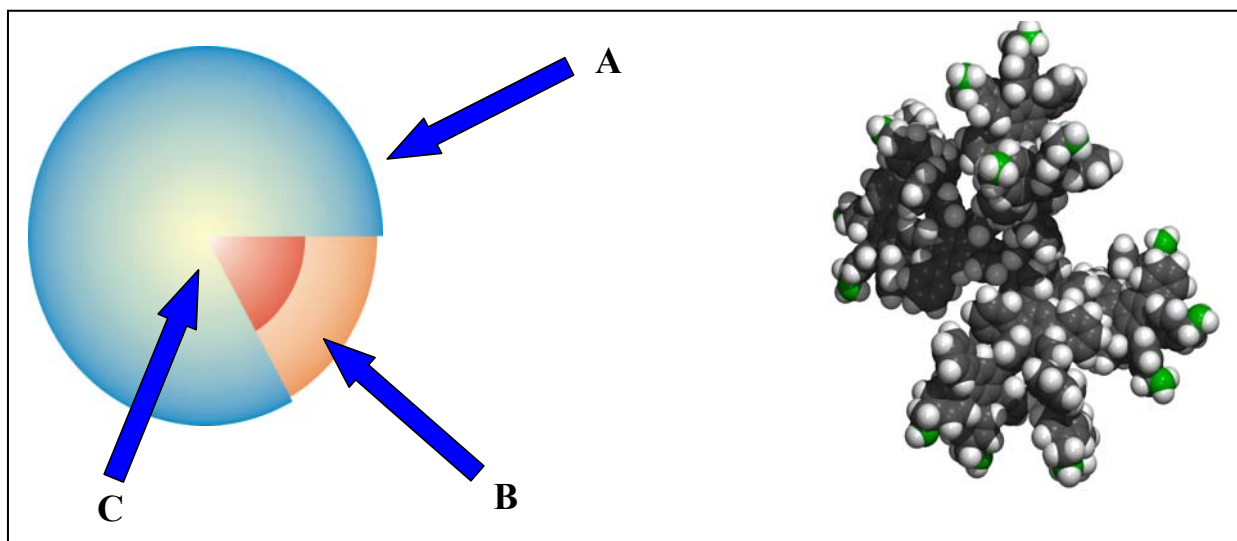


Abbildung 14: Funktionalisierungspunkte am Dendrimer. **A:** Peripherie, **B:** Gerüst, **C:** Zentrum.

Die Einkapselung einer Funktion im Inneren des Dendrimers führt zu deren Isolierung; sie wird von der Umgebung abgeschirmt. Die Dendronisierung einer funktionellen Gruppe hat somit häufig Änderungen in deren chemischem oder photophysikalischem Verhalten zur Folge; Beispiele hierfür sind häufig ein verändertes Aggregationsverhalten^[35], Unterschiede in den Lebenszeiten oder Redoxpotentialen der eingekapselten Verbindungen im Gegensatz zu nicht-dendritischen Analoga.^[36, 37] Des weiteren können einzelne “Schalen” des

Dendrimers funktionalisiert werden, wobei sich der Begriff Schale auf verschiedene Generationen eines divergent aufgebauten Dendrimers bezieht. Die funktionellen Gruppen befinden sich in einem definierten Abstand unter der Dendrimeroberfläche, der davon abhängt, in welcher Generation die Substituenten eingeführt werden. Erfolgt die Funktionalisierung im letzten Schritt, dann befinden sich die Substituenten auf der Dendrimeroberfläche und können dazu verwendet werden, um die Eigenschaften des Dendrimers, unabhängig von seinem Gerüst, gezielt zu verändern. Dies trifft im besonderen auf Polyphenylen-Dendrimere zu, da das starre Gerüst ein Rückfalten und somit ein eventuelles „Abtauchen“ der Dendrimeräste ins Innere verhindert. So bewirkt beispielsweise die Einführung von hydrophilen Substituenten auf einem aromatischen und hydrophoben Dendrimergerüst eine drastische Änderung des Löslichkeitsverhaltens. Eine Funktionalisierung des Gerüsts oder der Oberfläche von Dendrimeren führt darüber hinaus zu einer Multiplikation der Funktion. Dies kann beispielsweise zu einer verstärkten Fluoreszenz oder höheren Bindungskonstanten im Falle von Farbstoffen oder Rezeptoren nach sich ziehen.

1.2.4.1 *A priori* Funktionalisierung

Als *a priori Funktionalisierung* bezeichnet man die Einführung von funktionellen Gruppen während der Synthese. In der Regel stellt diese Strategie eine elegante Methode dar, um die Funktionalitäten an definierten Orten des Dendrimers einzufügen. Ein Paradebeispiel für eine definierte Funktionalisierung stellt die im folgenden beschriebene *Cyclopentadienon-Route* dar.

Funktionalisierte Cyclopentadienone

Werden im letzten Schritt des divergenten Dendrimerwachstums funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine verwendet, dann wird ein definiertes, defektfrei funktionalisiertes, monodisperses Dendrimer erhalten. In diesem Fall sind sowohl die Anzahl der funktionellen Gruppen als auch deren Ort im voraus bekannt. Ein Nachteil dieser Synthesestrategie ist die Synthese der Cyclopentadienonbausteinen, welche die passende Funktionalität besitzen. Ein weiteres Problem ergibt sich häufig aus der fehlenden thermischen Stabilität der funktionellen Gruppen, die während einer *Diels-Alder*-Reaktion nötig ist und somit die Verwendung von Schutzgruppen häufig erfordert.

1.2.4.2 *A posteriori* Funktionalisierung

Die Funktionalisierung nach abgeschlossener Dendrimer-synthese (*a posteriori*) stellt einen schnellen und sehr variablen Zugang zu einer Vielzahl funktionalisierter Dendrimere dar.

Polymeranaloge Reaktionen

Die Umwandlung einer bereits bestehenden funktionellen Gruppe „A“ in einen Substituenten „B“ ist in *Abbildung 15* dargestellt. Im Idealfall sollte diese Reaktion quantitativ verlaufen, da häufig eine Vielzahl funktioneller Gruppen auf der Dendrimeroberfläche vorhanden sind, von denen möglichst jede an der Reaktion teilnehmen sollte. Unvollständige Umsätze oder Nebenreaktionen führen zu Wachstumsfehlern im Dendrimer und stellen somit ein häufiges Problem dar.^[38] Die Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern mit Carboxy- und Hydroxygruppen gelang über die polymeranaloge Reaktion eines bereits funktionalisierten Dendrimers, und auf diesem Weg konnten monodisperse Dendrimere höherer Generationen defektfrei dargestellt werden.

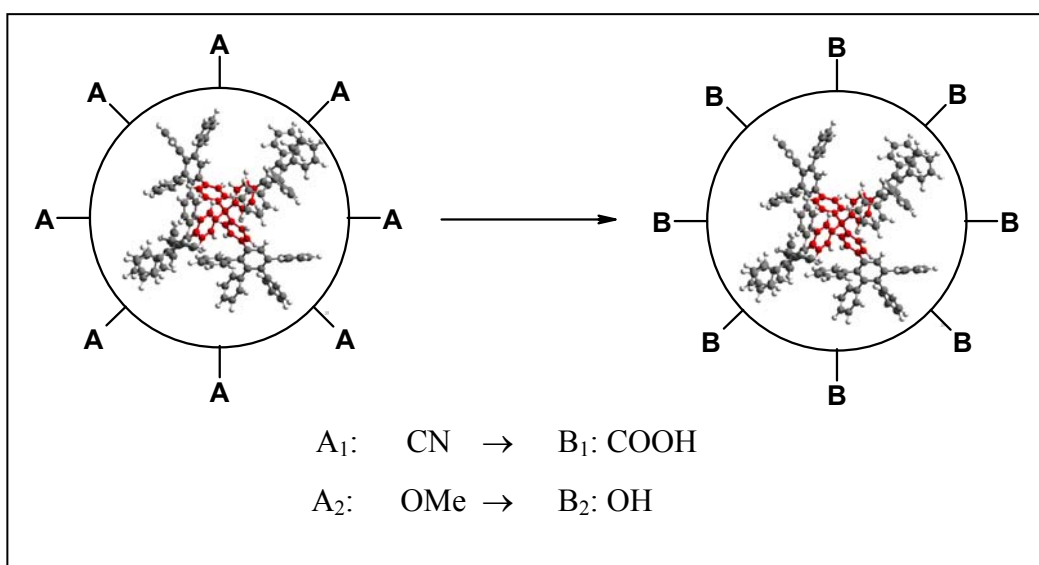


Abbildung 15: Funktionalisierung über polymeranaloge Reaktionen. $A_1 \rightarrow B_1$: KOH, TEG, 200°C, 3Tage. $A_2 \rightarrow B_2$: BBr₃, -78°C, DCM, 1 Tag.

1.3 Rylenfarbstoffe

In dieser Arbeit sollen Polyphenylen-Dendrimere als Nanoträger von Chromophoren eingesetzt werden. Ein Augenmerk richtet sich hierbei u.a. auf die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Chromophoren, die sich in einer definierten Orientierung zueinander befinden und die letztendlich ein besseres Verständnis von Energietransferprozessen in komplexen biologischen Systemen ermöglichen sollten (vgl. *Kapitel 1.4*) Um möglichst viele unterschiedliche physikalische Meßmethoden anwenden zu können, sollten die Chromophore eine hohe Photostabilität und im Idealfall quantitative Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen. Diese Anforderungen werden allerdings nur von wenigen Chromophoren erfüllt. Besonders Rylenfarbstoffe (*Abbildung 16*) erfüllen die oben

genannten Anforderungen und lassen sich darüber hinaus auch selektiv funktionalisieren. Aus diesem Grund soll diese Farbstoffklasse im folgenden kurz eingeführt werden. Als *Rylenfarbstoffe* bezeichnet man Farbstoffe, die aus Naphthalineinheiten bestehen, welche in der *peri*-Position miteinander verknüpft wurden. Der industriell wichtigste Vertreter dieser Farbstoffklasse ist das Perylen, das niedrigste Homologe der Poly(*peri*-naphthalin) Serie (PPN-Serie). Die Nomenklatur für diesen Vertreter wird in *Abbildung 16* erläutert.

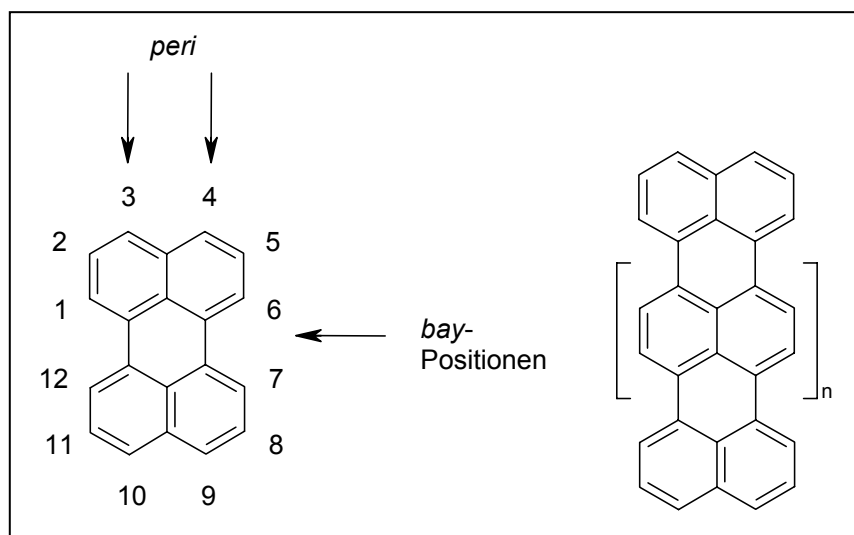


Abbildung 16: Links: Nomenklatur des Perylens und rechts: Eine allgemeine Darstellung des Poly(*peri*-naphthalins).

1.3.1 Homologe Reihe der Rylenfarbstoffe

Bislang konnten von den nächsthöheren Homologen der PPN-Serie nur das Terrylen ($n = 1$), das Quatterrylen ($n = 2$) und das Pentarylen ($n = 3$) synthetisiert werden, wobei sich das Pentarylen nur als vierfach *ter.t*-butylsubstituierte Verbindung zugänglich erwies.^[39-43] *Abbildung 17* liefert einen Überblick über die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten Rylenchromophore und die hier benutzte Nomenklatur.

Die Erweiterung des π -Systems der homologen Reihe um eine Naphthalineinheit bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um ca. 120 nm und einen nahezu linearen Anstieg der Extinktionskoeffizienten (*Abbildung 18*). Terrylenimide zeigen Absorptionsmaxima zwischen 640 und 695 nm, während das Quatterrylendiimid die längstwellige Absorptionsbande bei 790 nm aufweist und somit einen NIR-Farbstoff darstellt.^[41]

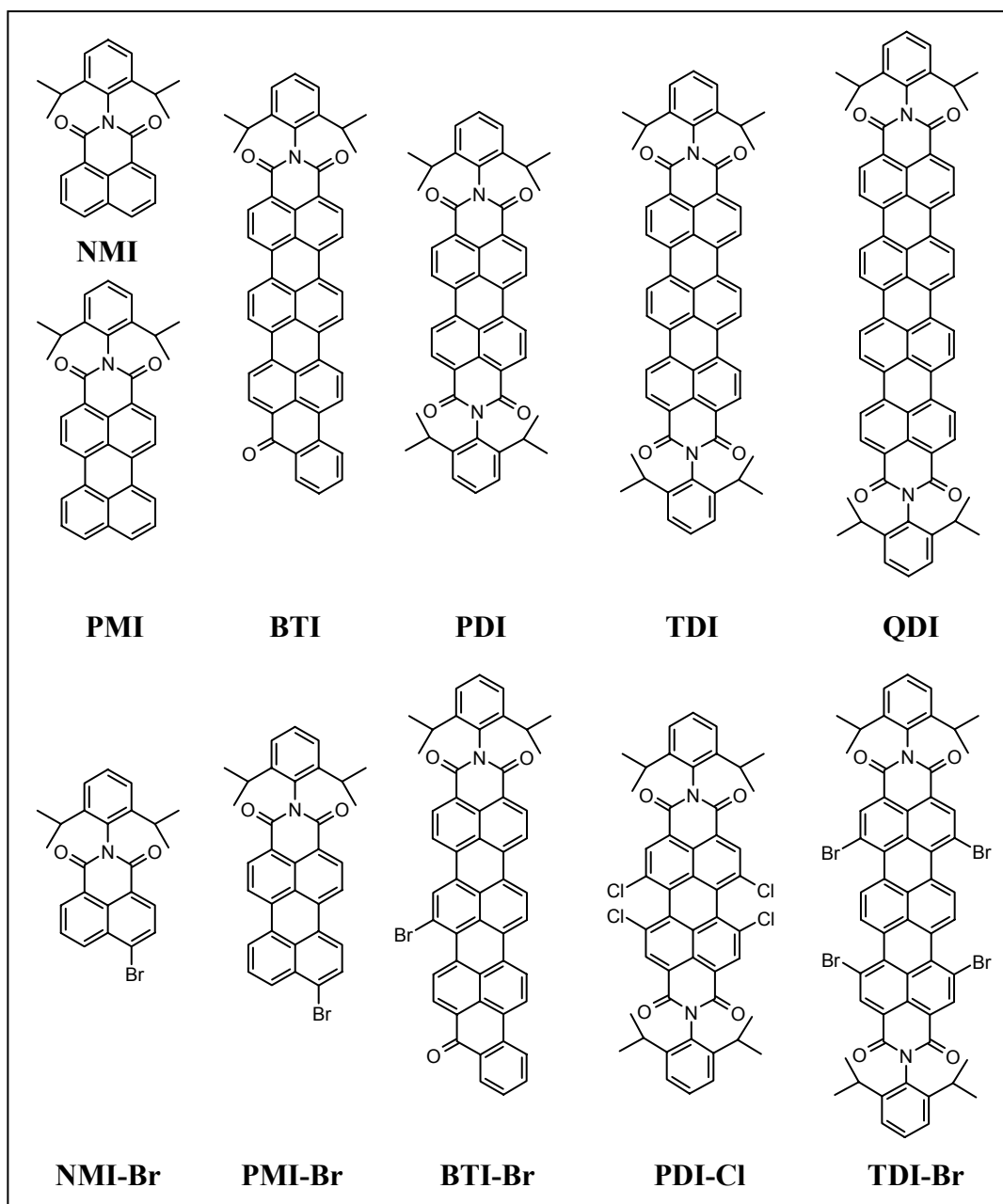


Abbildung 17: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Rylenefarbstoffe. Substituenten in der bay- und peri-Position wurden nicht berücksichtigt.

Nomenklatur:

- NMI** = Naphthalindicarboxmonoimid, **PMI** = Perylindicarboximid,
BTI = Benzoylterrylindicarboximid, **PDI** = Perylentetracarboxdiimid,
TDI = Terrylentetracarboxdiimid, **QDI** = Quaterrylentetracarboxdiimid,
NMI-Br = 4-Bromnaphthalindicarboximid
PMI-Br = 9-Perylindicarboximid
PDI-Cl = 1, 6, 7, 12-Tetrachlorperylentetracarboxdiimid,
TDI-Br = 1, 6, 9, 14- Tetrabromterrylentetracarboxdiimid.

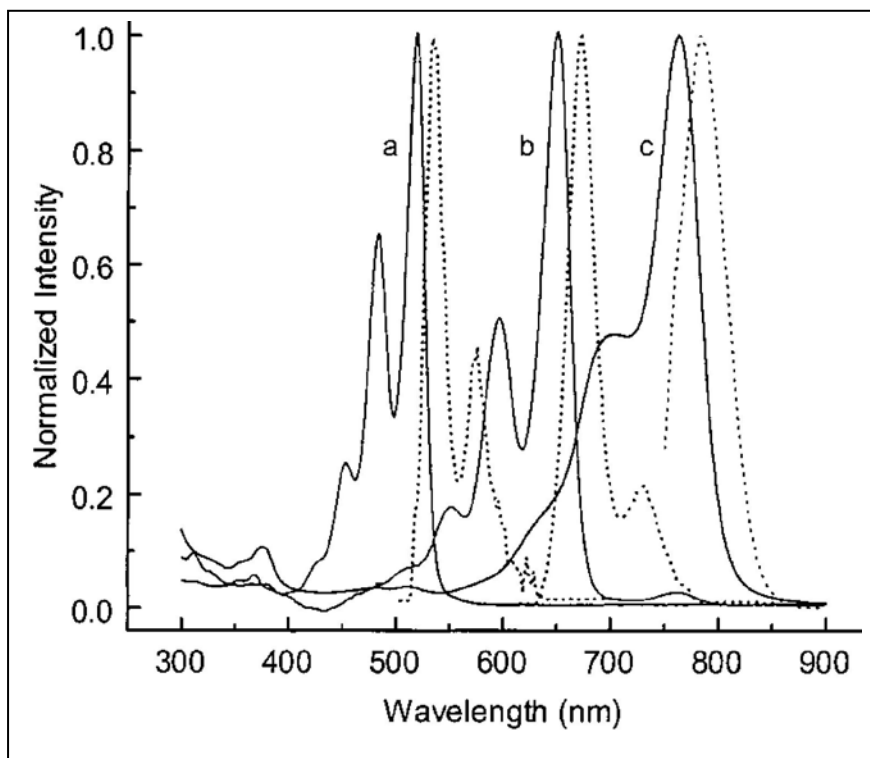


Abbildung 18: Absorptions- und Fluoreszenzbanden des a) PDI, b) TDI und c) QDI; durchgezogene Linie: Absorptionsspektrum, gepunktete Linie: Emissionsspektrum.^[41]

1.3.2 Funktionalisierung von Rylenen

Durch eine geeignete Funktionalisierung lassen sich diese Pigmentfarbstoffe in verarbeitbare organische Materialien überführen. Die Einführung von Imidgruppen in der peri-Position dieser Farbstoffe bewirkt eine erhöhte photochemische Stabilität und eine verbesserte Löslichkeit.^[44, 45] Ein Beispiel hierfür ist die in *Abbildung 19* dargestellte Imidisierung von Perylentetracarboxdianhydriden **1-37** unter Einführung von sterisch anspruchsvollen Alkylanilinsubstituenten (*Abbildung 19*, Reaktionsschritt ii), wobei man das entsprechende N-(2,6-Diisopropylphenyl)tetracarboxperylendianhydrid **1-38** erhält. Weiterhin kann man die Löslichkeit durch eine Funktionalisierung in der bay-Region erhöhen, beispielsweise durch die Einführung von Phenoxysubstituenten (*Abbildung 19*, Reaktionsschritt iii, Verbindung **1-40**).^[46] Letzteres führt zu einer Verdrillung des π -Systems des Chromophorgerüsts. Als Ergebnis erhält man Farbkörper, die nicht in der kristallinen Pigmentform, sondern als Lösung in molekulardisperser Form vorliegen. Diese Perylenfarbstoffe zeichnen sich durch ihre brillanten orangen und roten Farbtöne und eine intensive Fluoreszenz mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 99 % aus.

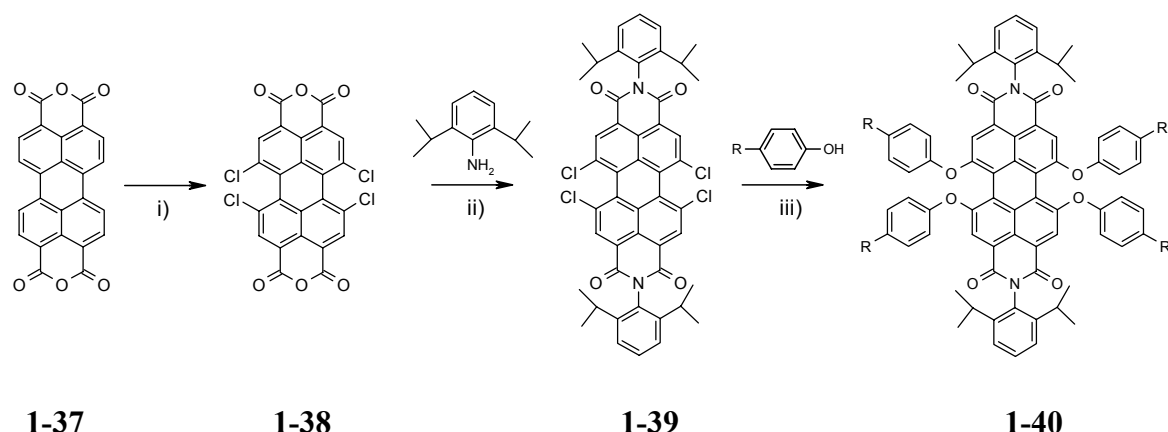


Abbildung 19: Funktionalisierung des Perylenanhydrids. ii = 2,6-Diisopropylanilin, NMP, 195°C, 12 Std. iii = 2 Äquivalent Phenolderivat pro Halogensubstituent, DMF, K₂CO₃, 80°C.

1.3.3 Anwendung von Rylenfarbstoffen

Perylene finden als Pigmentfarbstoffe ein breites Anwendungsgebiet in der Industrie, wie beispielsweise als Lacke,^[47] Dispersionsfarben und für die Einfärbung von Kunststoffen. Sie zeichnen sich durch Lösungsmittelbeständigkeit, eine gute bis sehr gute Migrationsstabilität in Kunststoffen, eine exzellente thermische Stabilität, eine hohe Deckkraft und eine gute Licht- und Wetterechtheit aus.

Perylenfarbstoffe weisen analog den Perylenpigmenten eine hohe chemische^[48] und thermische^[47, 49, 50] Stabilität, eine brillante orange und rote Farbe und nahezu quantitative Fluoreszenzquantenausbeuten auf. Darüber hinaus besitzen sie eine gute Löslichkeit in organischen Medien. Deswegen werden Fluoreszenzfarbstoffe auf Perylenbasis auch als „selbstleuchtende“ Signalfarben in Druckfarben, Lacken und polymeren Materialien eingesetzt, ferner in Fluoreszenzsolarkollektoren^[51, 52], in Solarzellen auf Farbstoffbasis, zu deren jüngsten Entwicklungen die Kombinationen von klassischen organischen Perylentetracarboxydiimiden und konjugierten Polymeren zählt.^[53, 54] Ferner werden sie als Laserfarbstoffe^[55, 56], für analytische Nachweisverfahren^[57, 58] oder in der Xerographie^[59-61] verwendet. Weiterhin haben Perylenchromophore und ihre höheren Homologen in den vergangenen Jahren auch in der Grundlagenforschung, wie beispielsweise in der Einzelmolekülspektroskopie, wichtige Anwendungen gefunden.^[54, 62]

1.4 Nomenklatur

Eine eindeutige Benennung von Dendrimeren nach der IUPAC Nomenklatur gestaltet sich oft schwierig, da die Namen in der Regel sehr komplex sind, was eine eindeutige Zuordnung erschwert. Zwar wurde in den vergangenen Jahren eine systematische Nomenklatur entwickelt, in der Dendrimere als „cascade“^[63] oder „fractal molecules“ bezeichnet wurden, diese gestaltet sich aber in der Regel als sehr unhandlich, so daß viele Wissenschaftler einer eigenen Nomenklatur den Vorzug geben. Diese gilt in der Regel nur für einen spezifischen Dendrimertyp und ist somit nicht allgemeingültig. Im Rahmen dieser Arbeit soll die in vorhergehenden Arbeiten zu Polyphenylen-Dendrimeren bereits beschriebene und veröffentlichte Nomenklatur verwendet werden. Die erste Silbe der Dendrimer-Bezeichnung steht im folgenden für den verwendeten Kern, die zweite für die Generation, die dritte für das Substitutionsmuster (d.h. an welcher Position des äußeren Phenylrings sich der Substituent befindet) und die dritte bezeichnet Art und Anzahl der Endgruppen des Dendrimers.

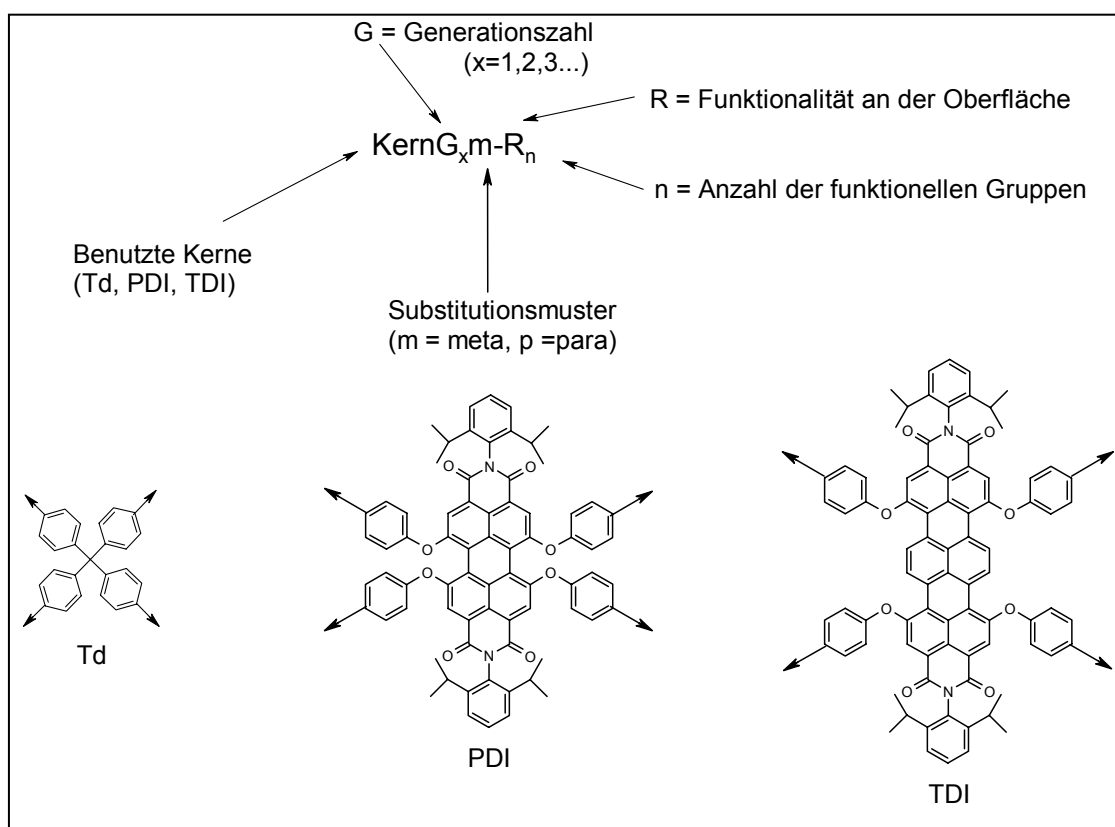


Abbildung 20: Nomenklatur von Polyphenylen-Dendrimeren und dendronisierten Rylenfarbstoffen.

1.5 Motivation und Zielsetzung

In der Einleitung wurde bereits auf die Analogie zwischen biologischen Makromolekülen und Dendrimeren *in puncto* Größe und Strukturperfektion hingewiesen. Als formstabile Nanopartikel bieten Polyphenylen-Dendrimere einzigartige Möglichkeiten, durch die gezielte Einführung von Funktionalitäten in das Dendrimer eine definierte Nanoumgebung zu erzeugen, wie sie sonst nur in Biomolekülen zu finden ist. In dieser Arbeit sollen nun durch eine geeignete und definierte Funktionalisierung Polyphenylen-Dendrimere dargestellt werden, die strukturell vereinfachte Analoga einiger komplexer biologischer Makromoleküle darstellen, um ein besseres Verständnis einiger bislang noch ungeklärter Phänomene zu ermöglichen. Ein weiteres Ziel stellt die Überführung von Polyphenylen-Dendrimeren und Rylene-Farbstoffen ins wässrige Medium und ihre dortige Verwendung als Fluoreszenzsonden dar.

Zu Beginn dieser Arbeit wird ausschließlich auf synthetische Aspekte eingegangen. In diesem Zusammenhang werden neue Kern- und Wachstumsbausteine vorgestellt, die das Rüstzeug für die maßgeschneiderte Synthese und Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren liefern. Bislang war die Funktionalisierung der Oberfläche von Polyphenylen-Dendrimeren auf die Einführung von funktionellen Gruppen *eines Typs* limitiert. In dieser Arbeit soll ein neues Konzept vorgestellt werden, daß den Zugang zu Polyphenylen-Dendrimeren mit mehr als einer Funktionalität auf der Oberfläche ermöglicht. Weiterhin soll ein synthetisch einfacher Zugang zu funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren ausgearbeitet werden. Obwohl die definierte Einführung von funktionellen Gruppen in der Vergangenheit große Fortschritte gemacht hat, besteht immer noch das Problem, daß die Synthese der, für ein perfektes Dendrimerwachstum erforderlichen Cyclopentadienonbausteine synthetisch sehr aufwendig ist und viele wichtige Funktionen bislang noch nicht zugänglich sind. Darüber hinaus gelang es bisher nicht, das Gerüst von Polyphenylen-Dendrimeren mit funktionellen Gruppen auszustatten. Somit soll zu Beginn dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg vorgestellt werden, der einen einfachen und schnellen Zugang zu diversen funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen eröffnet.

Im Anschluß daran soll die Eignung von Polyphenylen-Dendrimeren sowohl als starrer Nanoträger als auch in Hinblick auf die Effizienz einer räumlichen Abschirmung funktioneller Gruppen im Inneren des Dendrimers beleuchtet werden. Für weitere Anwendungen von Polyphenylen-Dendrimeren als rigide Nanoträger ist eine Kenntnis der Dynamik der Dendrimeräste erforderlich, da die Mobilität der Dendrimeräste Auswirkungen auf den

Aufenthaltsortes von Oberflächenfunktionen als auch die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Funktionen beeinflusst. Diese Untersuchungen bilden die Basis für die in den nachfolgenden Abschnitten diskutierten Anwendungen von Polyphenylen-Dendrimern als rigide Nanoträger als auch für die effiziente Abschirmung von funktionellen Gruppen im Inneren des Dendrimers.

Nach diesen eher vorbereitenden Fragestellungen sollen Polyphenylen-Dendrimere anschließend als synthetische Analoga für biologische Antennensysteme studiert werden. Hierbei liegt ein Augenmerk auf der Untersuchung von Energietransferprozessen in komplexen Multichromophorsystemen. Für dieses Ziel ist die ortsdefinierte Einführung von Chromophoren in das Dendrimere, insbesondere in Hinblick auf die Interpretation photophysikalischer Meßergebnisse unabdingbar. In diesem Rahmen soll eine flexible Syntheseführung zur Darstellung von Polyphenylen-Dendrimern entwickelt werden, durch die eine Variation der Anzahl, der Ausrichtung und des Abstands der Chromophore im Dendrimere systematisch variiert werden kann. Photophysikalische Studien an diesen Dendrimere sollen letztendlich ein besseres Verständnis von Energietransferprozessen in definierten Multichromophoren ermöglichen. Danach soll die Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern mit verschiedenen Chromophoren, die sich an genau bekannten Stellen im Dendrimere befinden, studiert werden. Das Augenmerk richtet sich hierbei auf das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Farbstoffeinheiten, wobei auch hier die Position und der Abstand der Chromophore voneinander wohl bekannt sein sollen. In diesem Kapitel ist die Verwendung photophysikalischer Meßmethoden wie beispielsweise der Einzelmolekülspektroskopie von besonderer Bedeutung, da so auch die Frage beleuchtet werden kann, wann und aus welchem Grund sich ein System als Kollektiv verhält. Eine besondere Motivation dieser eher physikalisch ausgerichteten, systematischen Studien von Chromophorwechselwirkungen liegt in dem besseren Verständnis von einigen optischen Phänomenen, wie des kollektiven an/aus-Verhaltens (*blinking*), das in einigen Photosyntheseapparaten von Pflanzen und Bakterien auftritt und dessen Interpretation aufgrund der Komplexität natürlicher Multichromophore bislang noch viele Fragen unbeantwortet läßt.

Im Anschluß daran sollen fluoreszente Polyphenylen-Dendrimere und Rylenchromophore auf ihre Eignung als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen studiert werden. In diesem Zusammenhang sollen Multichromophore dargestellt werden, die eine Visualisierung

biologischer Strukturen mittels der Einzelmolekülspektroskopie im wässrigen Medium ermöglichen. Eine große Herausforderung stellt hierbei der hydrophobe Charakter von Polyphenylen-Dendrimern als auch von Rylenchromophoren dar. Somit werden zu Beginn Studien hinsichtlich der Einführung von Wasserlöslichkeit unter möglichst vollständigem Erhalt der Fluoreszenz von Rylenchromophoren erforderlich sein. Ziel ist es hierbei, ein wasserlösliches, fluoreszentes Dendrimer darzustellen, daß sich für eine Anknüpfung an Proteine eignet. *Abbildung 21* zeigt eine graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit.

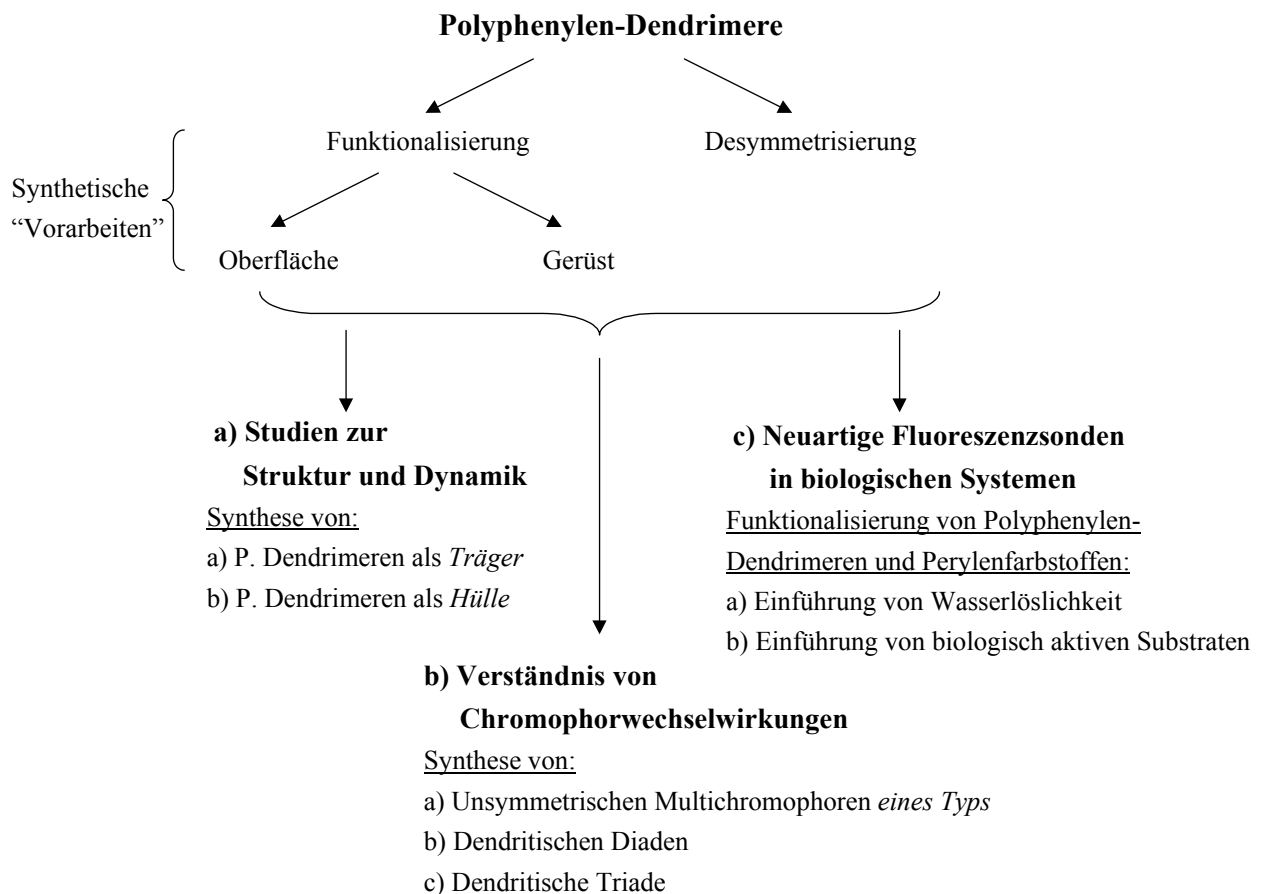


Abbildung 21: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit.

In der Gesamteinleitung wurden bereits wichtige Aspekte der Synthese und Charakterisierung von Dendrimern, insbesondere von formstabilen Dendrimern, zusammengefaßt. Aufgrund der in dieser Arbeit behandelten, thematisch unterschiedlichen Fragestellungen wird darüber hinaus jedem thematisch neuen Kapitel jeweils eine kurze Einleitung vorangestellt.

1.6 Bibliographie

- [1] C. Darwin, *On the Origin of Species by means of Natural Selection on the Preservation of Favoured Races and Struggle for Life*, **1859**.
- [2] H. Morawetz, *Polymers. The Origin and Growth of a Science*, Wiley, **1985**.
- [3] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, **1996**.
- [4] K. Matyjaszewski, Marcel Dekker, **1996**, pp. 1.
- [5] K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerization*, ACS, **1997**.
- [6] D. A. Tomalia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.
- [7] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [8] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- [9] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
- [10] D. A. Tomalia, *Macromol. Symp.* **1996**, 101, 243.
- [11] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- [12] S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 74.
- [13] Aldrich-Chemikalienhandel, *Chemikalienkatalog* **2000/2001**.
- [14] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 27.
- [15] J. K. Young, J. S. Moore,, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1995**.
- [16] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1394.
- [17] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.* **1994**, 45, 83.
- [18] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem Mater.* **1990**, 2, 346.
- [19] T. M. Miller, T. X. Neenan, H. E. Bair, *Polym. Preprints* **1991**, 32, 627.
- [20] T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1018.
- [21] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 631.
- [22] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349.
- [23] W. Diltthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 1627.
- [24] W. Diltthey, G. Hurtig, *Berichte* **1934**, 67, 2004.
- [25] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207.
- [26] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1998**, 10, 1139.
- [27] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2001**.
- [28] U. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1999**, 22, 2293.
- [29] U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, 34, 187.

- [30] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747.
- [31] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665.
- [32] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 752.
- [33] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Langmuir* **2000**, 16, 9009.
- [34] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, in *Dendrimers III: Design, Dimension, Function*, Vol. 212, **2001**, pp. 1.
- [35] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chemistry* **2001**, in press.
- [36] P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2906.
- [37] M. Kimura, T. Shiba, T. Muto, K. Shirai, H. Hanabusa, *Macromolecules* **1999**, 32, 8237.
- [38] M. P. Stevens,, Oxford University Press, **1999**.
- [39] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219.
- [40] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1487.
- [41] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Marth, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2357.
- [42] S. K. Lee, Y. B. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3513.
- [43] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, J. Uebe, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 6847.
- [44] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927.
- [45] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529.
- [46] M. Schneider, Johannes-Gutenberg-Universität (Mainz), **1998**.
- [47] W. Herbst, K. Hunger, VCH, Weinheim, **1993**.
- [48] O. I. Shulepova, E. N. Shelyapine, N. P. Shtanov, I. M. Mosvshovich, G. N. Vorotzhov, in *U. S. 43 36 383*, **1982**.
- [49] F. Graser, in *DE 21 39 688*, **1973**.
- [50] A. P. Hopmeier, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [51] M. J. Cook, A. J. Thomson, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 914.
- [52] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716.

- [53] K. Petritsch, J. J. Dittmer, E. A. Marseglia, R. H. Friend, A. Lux, G. G. Rozenberg, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 63.
- [54] J. J. Dittmer, R. Lazzaroni, P. Leclère, P. Moretti, M. Ganström, K. Petritsch, E. A. Marseglia, R. H. Friend, J. L. Brédas, H. Rost, A. B. Holmes, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **1999**, *61*, 53.
- [55] H. G. Löhmansröben, H. Langhals, *Appl. Phys. B* **1989**, *48*, 449.
- [56] R. Reisfeld, G. Seybold, *Chimia*, *44*, 295.
- [57] H. Langhals, *Chem. Ind.* **1985**, *37*, 470.
- [58] H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **1985**, *320*, 361.
- [59] P. Gregory, Plenum Press, New York, **1991**.
- [60] K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449.
- [61] R. O. Loufty, A. M. Hor, P. Katzmeier, M. Tam, *J. Imag. Sci* **1989**, *33*, 151.
- [62] F. Kulzer, F. Koberling, T. Christ, A. Mews, T. Basché, *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 23.
- [63] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.

2 Neue Synthesewege multifunktionaler Polyphenylen-Dendrimere

2.1 Einleitung

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß die herausragenden Eigenschaften von biologisch aktiven Makromolekülen, wie beispielsweise die katalytische Aktivität, in einem direkten Zusammenhang mit ihrer definierten dreidimensionalen Struktur stehen. Eine ähnliche Strukturkontrolle ist in der makromolekularen Chemie nur sehr schwer zu erreichen. Dieser Mangel liegt darin begründet, daß Polymere in Lösung eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen einnehmen. Oft ist die gezielte Einführung von Funktionen, die durch Ausbildung von Sekundärwechselwirkungen die dreidimensionale Struktur des Makromoleküls fixieren könnten, synthetisch sehr aufwendig, und das Resultat ist somit schwer vorhersagbar. Dendrimere sollten sich aufgrund ihrer hochverzweigten definierten Struktur mit einigen wenigen Nanometern Größe scheinbar als ideale Trägermoleküle von Funktionen eignen. Allerdings setzt auch hier die gezielte Einführung von Funktionalitäten an definierten Positionen im Dendrimer eine gehobene Syntheseführung voraus. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Strategien zur Einführung von Funktionen an definierten Positionen im Dendrimer zusammengefaßt werden. Eine Funktionalisierung mit Substituenten *derselben Art* wird in der Literatur oft als *Monofunktionalisierung* bezeichnet.^[1] Hierbei können sich die funktionellen Gruppen an topologisch unterschiedlichen Stellen des Dendrimers befinden: Im Kern, im Dendrimergerüst und auf der Oberfläche des Dendrimers (vergleiche *Abbildung 22*). Die Einführung von Funktionen im Zentrum eines Dendrimers erfolgt in der Regel konvergent durch Anbindung bereits vorhandener Dendrimeräste an einen entsprechend funktionalisierten Kernbaustein^[2]. Die Funktionalisierung des Dendrimergerüsts ist in der Regel synthetisch aufwendiger, da hier häufig spezielle Verzweigungsbausteine, welche die funktionelle Gruppe tragen, im voraus entwickelt werden müssen. Dementsprechend findet man für diese Funktionalisierungsstrategie in der Literatur nur wenige Beispiele^[3]. Die Funktionalisierung der Peripherie von Dendrimeren wurde bereits intensiv beschrieben.^[4] Dieses Konzept stellt allerdings besondere Anforderungen an die Syntheseführung, da die quantitative Einführung terminaler Gruppen im letzten Schritt Einzelreaktionen mit Ausbeuten > 99 % erfordert, um Wachstumsfehler zu vermeiden.

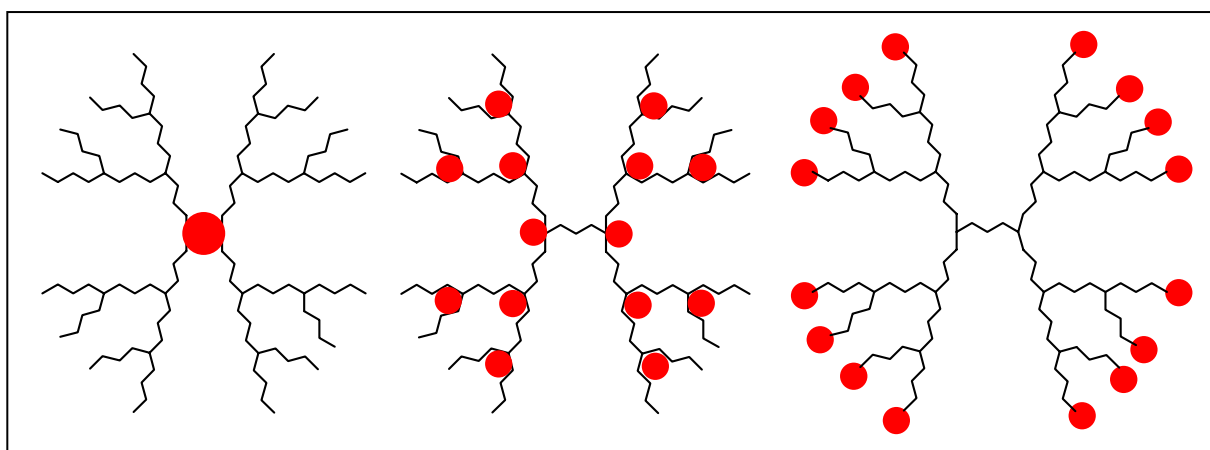


Abbildung 22: Lokalisation der funktionellen Gruppen eines monofunktionalisierten Dendrimers. Links: Funktionalisierung im Kern. Mitte: Funktionalisierung des Dendrimengerüsts. Rechts: Funktionalisierung der Peripherie.

In der Regel wird die Synthese allerdings dadurch vereinfacht, daß einige Dendrimergrundgerüste kommerziell erhältlich sind. Aus diesem Grund finden die käuflichen Starburst-Dendrimere (PAMAM) eine breite Akzeptanz, da deren terminale Aminfunktionen durch Kondensation mit aktivierten Carbonsäurederivaten wie Säurechloriden^[5, 6], Säurefluoriden^[7], Säureanhydriden^[8] und *N*-Hydroxysuccinimidestern^[9, 10] erfolgreich zu den entsprechenden Polyamiden umgesetzt werden können. Hierbei wird häufig ein größerer Überschuß des Kupplungsreagenz oder der Beiprodukte verwendet, welches i.d.R. gut vom lipophilen Dendrimer abgetrennt werden kann.

Für viele Anwendungen, wie beispielsweise für die Nachahmung von biologischen Systemen,^[11, 12] ist es oft von Interesse, mehr als eine Funktionalität auf die Oberfläche des Dendrimers einführen zu können. Im Gegensatz zur Monofunktionalisierung bezeichnet man die Einführung von zwei unterschiedlichen Funktionalitäten ins Dendrimer als *globale Bifunktionalisierung*. *Abbildung 23* zeigt verschiedene Beispiele einer Bifunktionalisierung von Dendrimern, die bereits verwirklicht werden konnten. Dendrimere vom Typ A konnten beispielsweise von *Moore* dargestellt werden, die Anilin- oder Phenylsubstituenten in der Peripherie eines Dendrimers, das einen Anthracen-Kern besaß, einführen^[13]. Auf diesem Wege konnten sie elektrolumineszente Dioden darstellen. *Balzani* synthetisierte einen Lichtsammler vom Typ B, der einen Osmium-Komplex im Zentrum und viele Rutheniumkomplexe in der Peripherie aufwies^[14]. *Fréchet* nutzte die konvergente Synthese, um durch Verknüpfung von hydrophoben und hydrophilen Dendronen zu amphiphilen Dendrimern^[15] oder zu molekularen Dipolen zu gelangen^[16, 17]. *Bryce* synthetisierte Dendrimere mit Tetrathiafulvalengruppen auf einer Seite und Anthrachinonsubstituenten auf der anderen, wobei sie mittels Cyclovoltammetrie ein amphoterer Redoxverhalten des

Dendrimers detektierten^[18]. *Newkome* et al. beschrieben eine Bifunktionalisierung, welche auf der Kombinatorik beruht: Sie setzten die Endgruppen von Dendrimeren mit einer Mischung unterschiedlicher Isocyanate um und erhielten so Dendimere vom Typ D^[19]. Derartige Makromoleküle sind zwar einfach zugänglich, doch sie besitzen letztendlich keine definierte Struktur.

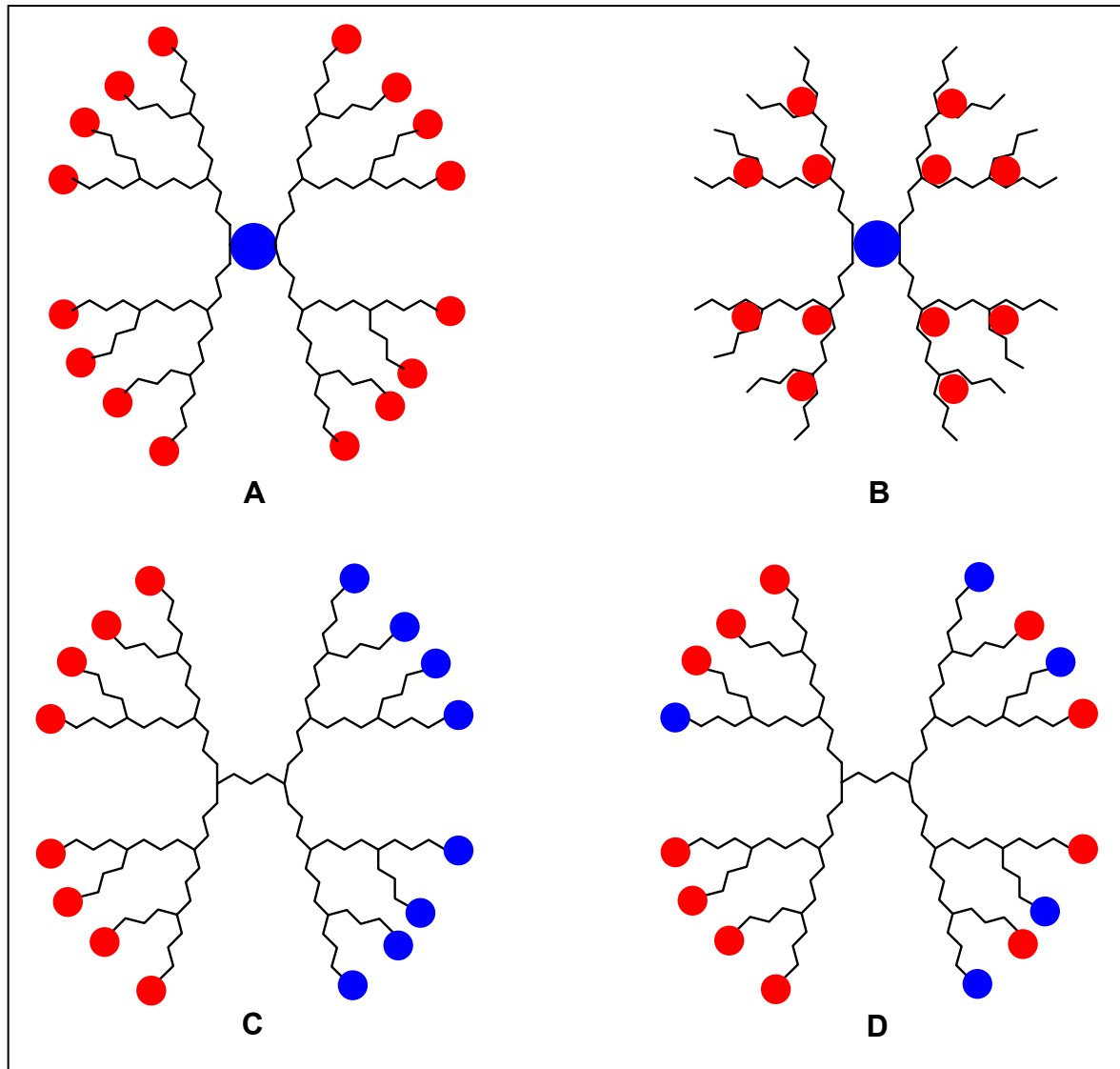


Abbildung 23: Globale Bifunktionalisierung von Dendrimeren.^[1]

- A Eine Funktion im Kern (blau), mehrere in der Peripherie (rot)
- B Eine Funktion im Kern (blau), mehrere Funktionen im Dendrimengerüst (rot)
- C Beide Funktionen (rot und blau) auf bekannten Positionen in der Peripherie
- D Beide Funktionen (rot und blau) statistisch in der Peripherie verteilt

Bei den hier beschriebenen Beispielen handelt es sich allerdings um Dendrimere, die aus flexiblen Einheiten bestehen und somit in Lösung ebenfalls eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen einnehmen können, was eine fixierte räumliche Anordnung der

Funktionalitäten im Dendrimer verhindert (vgl. auch *Kapitel 3.1*). Auch die Tatsache, daß bei Dendrimeren, die aus flexiblen Einheiten bestehen, ein mehr oder weniger ausgeprägtes Rückfalten der Dendrimeräste stattfindet, führt dazu, daß der Ort der funktionellen Gruppen bei flexiblen Dendrimeren nie präzise bekannt sein kann.^[20] Für einige Anwendungsmöglichkeiten von Dendrimeren als Nanoträger, die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden sollen, ist es allerdings erforderlich, daß sich die funktionellen Gruppen in einer definierten räumlichen Nanoumgebung befinden, bei welcher der Ort der funktionellen Gruppen definiert ist und somit keine „Vermischung“ der Substituenten erfolgt. Besonders für die Untersuchung von Farbstoffwechselwirkungen ist die Verwendung eines starren Trägers erforderlich, da eine zu große Nähe der Chromophore zu unerwünschten Wechselwirkungen wie beispielsweise Aggregation, Excimerbildungen oder zu einer Auslöschung der Fluoreszenz führt^[21-23]. Hier eröffnet die Verwendung von Polyphenylen-Dendrimeren neue Perspektiven: Ihr starres Gerüst, bei dem ein Rückfalten der Dendrimeräste unmöglich ist, war bereits Gegenstand diverser Studien^[24, 25]. Weitere Vorteile für eine Verwendung von Polyphenylen-Dendrimeren als multifunktionale Nanoträger sind das Fehlen jeglicher funktioneller Gruppen, wodurch sie eine hohe thermische und chemische Stabilität besitzen und keine unerwünschten Wechselwirkungen zwischen dem Dendrimergerüst und den eingeführten funktionellen Gruppen stattfinden. Darüber hinaus bieten sie die Möglichkeit, unter Verwendung funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine funktionelle Gruppen quantitativ auf einen definierten Raumbereich des Dendrimers anzubringen.

In diesem Kapitel wird die Darstellung multifunktionaler Polyphenylen-Dendrimere basierend auf dem Tetraphenylmethankern beschrieben. Der erste Abschnitt hat die Synthese der für ein unsymmetrisches Dendrimerwachstum erforderlichen Kernbausteine zum Ziel. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels sollen neue, einfachere Synthesestrategien funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine diskutiert werden. Dieser Exkurs ist erforderlich, da sich die herkömmliche Route zum Aufbau von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen häufig als synthetisch sehr aufwendig erweist und, viel wichtiger noch, eine Reihe wichtiger funktioneller Gruppen auf dem herkömmlichen Syntheseweg nicht zugänglich sind. Dieses Kapitel ist eher konzeptionell gestaltet; es soll lediglich eine „synthetische Spielwiese“ vorgestellt werden, die einen Einblick in die diversen Möglichkeiten für die Verwendung von Polyphenylen-Dendrimeren als *Nanoträger* vermitteln soll. Konkrete Anwendungen der hier vorgestellten Bausteine werden erst in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

2.2 Unsymmetrisch substituierte Polyphenylen-Dendrimere

2.2.1 Synthese eines unsymmetrischen Tetraederkernbausteins

Die definierte, d.h. nicht-statistische Einführung funktioneller Gruppen auf der Oberfläche eines Dendrimers kann ausschließlich über eine konvergente Syntheseführung erfolgen. Hierfür muß ein Kernbaustein mindestens eine reaktive Bindungsstelle aufweisen, an die ein Dendrimerastr mit der Funktionalität *A* geknüpft werden kann, und eine weitere nicht-aktive Bindungsstelle, die nach einer Aktivierung mit dem nächsten Dendrimerastr, der die Funktionalität *B* trägt, umgesetzt werden kann. Übersetzt man dieses Reaktionsschema nun auf die bekannte Synthesestrategie zum Aufbau von Polyphenylen-Dendrimeren, dann wird deutlich, daß für die Synthese multifunktionaler Dendrimere (vom *Typ C* aus *Abbildung 23*) ein Kernbaustein erforderlich ist, der sowohl geschützte als auch freie Ethinylsubstituenten aufweist. Ein einfach zugänglicher Kernbaustein könnte demnach ausgehend von 4-Bromiodbenzol dargestellt werden. Hierbei würde man Nutzen daraus ziehen, daß eine palladiumkatalysierte *Hagihara-Kupplung*^[26] mit Trimethylsilylacetylen (TMS-Acetylen) bei Raumtemperatur selektiv am Iodsubstituenten durchgeführt werden kann. Auf diesem Weg würde man ein Dendrimer erhalten, das zwei unterschiedliche Funktionalitäten auf der Oberfläche trüge, welche sich räumlich separiert an den Enden einer „Hantel“ befänden. Allerdings würden die Substituenten auf der Dendrimeroberfläche unterschiedliche Abstände voneinander aufweisen: der Abstand zwischen den Substituenten *A* wäre wesentlich geringer als der Abstand zwischen den Funktionen *A* und *B*.

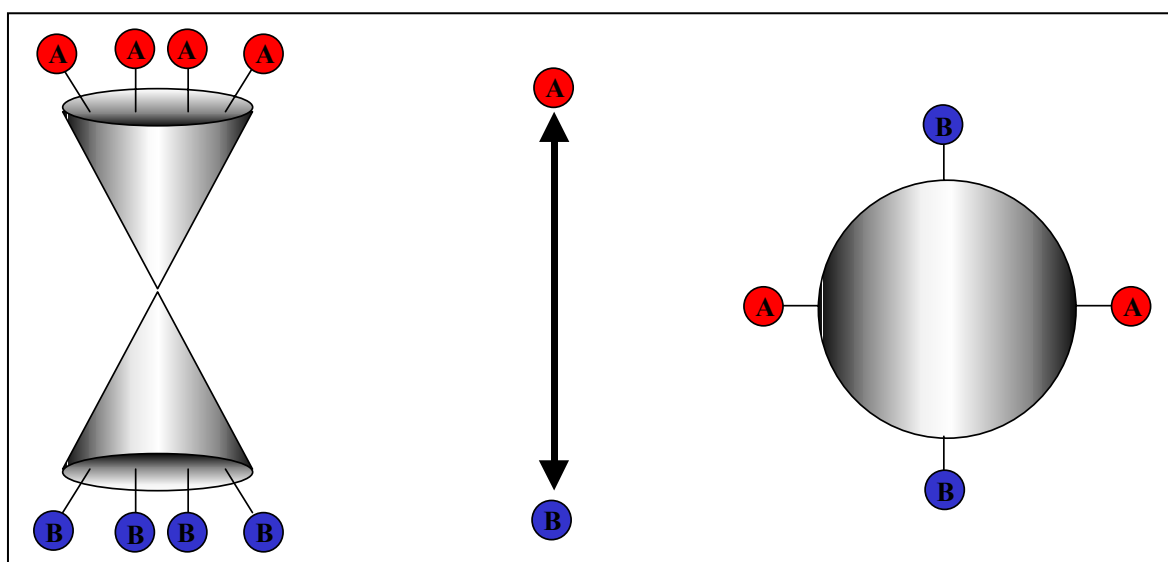


Abbildung 24: Unterschiedliche Möglichkeiten der Bifunktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern. Links: Hantelförmiges Dendrimer. Mitte: Darstellung der räumlichen Separation der funktionellen Gruppen. Rechts: Kugelförmiges Dendrimer.

Ein Ziel dieser Arbeit wird es sein, Polyphenylen-Dendrimere als Träger von unterschiedlichen Funktionen zu nutzen, um deren Wechselwirkungen dann zu studieren. Der Baustein **2-1** ist sicher optimal, wenn man sich bei seiner Verwendung darauf beschränkt, „nur“ die Wechselwirkung zwischen *zwei* Funktionen studieren zu wollen. Möchte man allerdings eine höhere Dichte an funktionellen Gruppen bereits bei niedrigen Dendrimergenerationen erzielen und sollen die Gruppen nach Möglichkeit einen einheitlichen Abstand voneinander aufweisen, dann wäre ein Kernbaustein, der eine höhere Multiplizität aufweist und ein Wachstum in vier Raumrichtungen ermöglicht, wünschenswert. Ein solcher Kernbaustein ist in *Abbildung 25* dargestellt. Es handelt sich hierbei um einen teilgeschützten Tetraederkern, der zwei freie und zwei geschützte Ethynylfunktionen aufweist. Eine „definierte“ Synthesesequenz, die **2-4** als alleiniges Endprodukt liefert, ist wahrscheinlich nur unter sehr hohem synthetischen Aufwand realisierbar. Inspiriert von ähnlichen Arbeiten aus der Literatur^[27] wurde in dieser Arbeit ein statistischer Ansatz gewählt bei dem **2-4** als Produktgemisch entsteht. Diese neue Syntheseroute soll nun im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

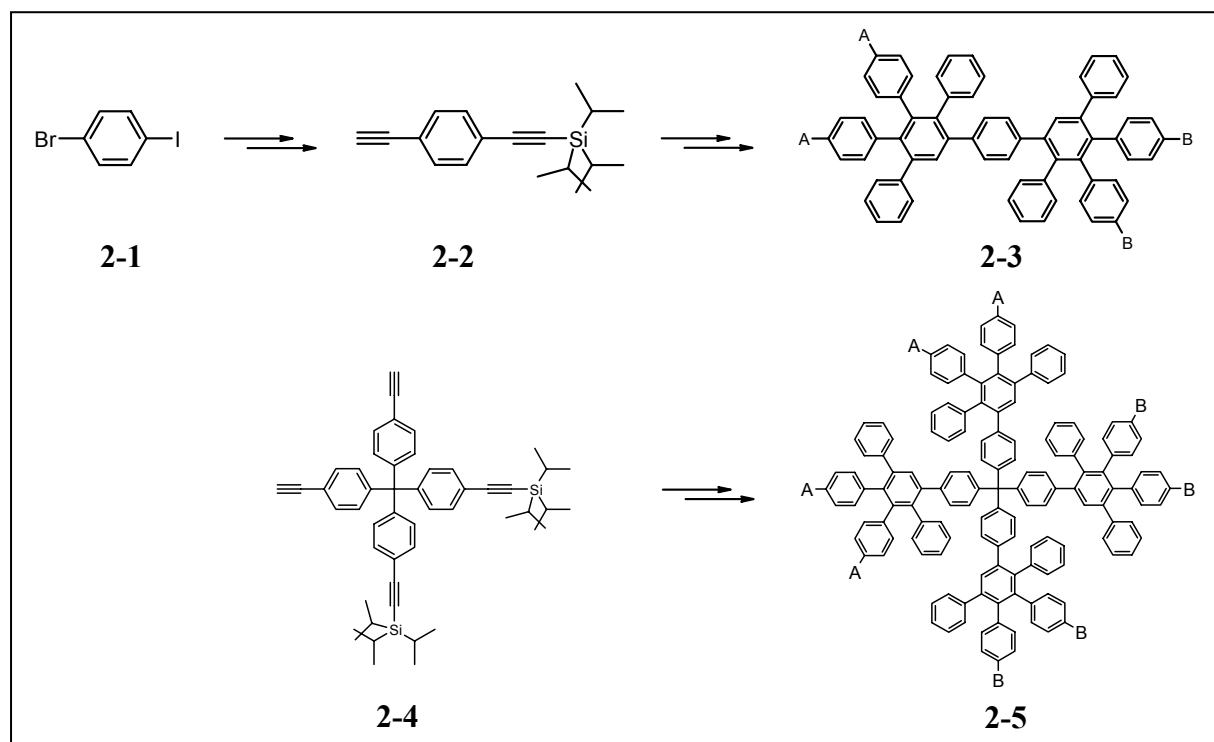


Abbildung 25: Syntheserouten zur Darstellung bifunktionaler Polyphenylen-Dendrimere, die jeweils eine unterschiedliche dreidimensionale Struktur aufweisen. Oben: Synthese eines hantelförmigen Dendrimers, das die Substituenten A und B trägt. Unten: Synthese eines kugelförmigen, bifunktionellen Dendrimers.

2.2.1.1 Synthese

Die Desymmetrisierung eines Tetraederkerns kann ausgehend von Tetraethynyltetraphenylmethan (**1-20**) durch eine Lithiierung bei -78°C mit einer bestimmten Menge an *n*-Buthyllithium (BuLi, siehe unten) in getrocknetem THF unter Argonatmosphäre durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden unter den obigen Bedingungen gerührt und anschließend wird ein Überschuß an Triisopropylsilylchlorid (TipsCl) zugegeben. Die Reaktionslösung wird weitere zwei Stunden gerührt, und während dieser Zeit langsam auf RT erwärmt. Bei dieser Reaktionsführung entsteht ein Reaktionsgemisch aus vollständig geschützten und teilgeschützten Produkten sowie Edukt. Die Menge des jeweiligen Produktes kann über das Lithiierungsreagenz eingestellt werden: Ein Maximum an **2-6** entsteht bei der Verwendung von 1.2 Äquivalente *sek*-BuLi (**2-4** bei Verwendung von 2.3 Äquivalente, **2-7** bei 3.3 Äquivalente). Es schließt sich dann eine chromatographische Trennung unter Verwendung von Petrolether (PE)/Dichlormethan (DCM, 10:1) als Eluens an.

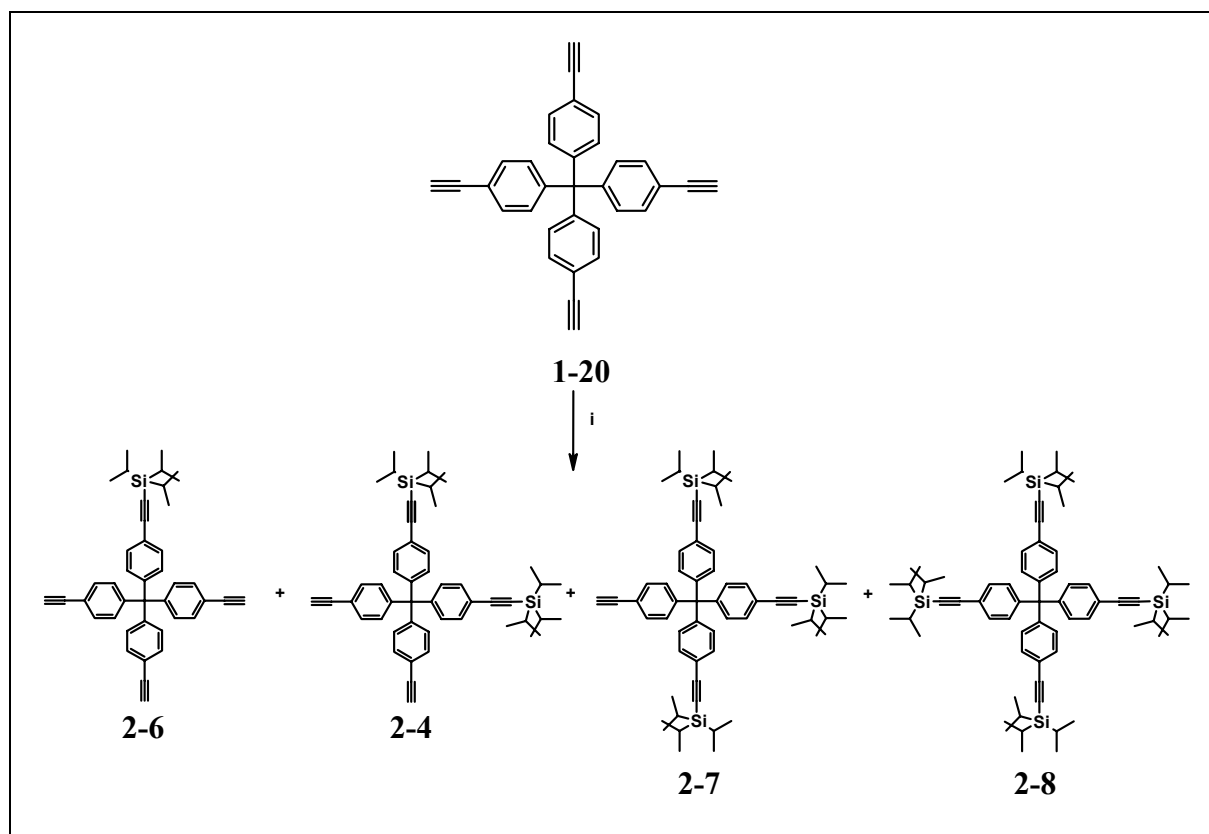


Abbildung 26: Prinzip der Desymmetrisierung des Tetraederkerns. i: 1) *sek*. BuLi, THF, -70°C , 2 Std. 2) TipsCl, RT, 3 Std.

Diese Mischung erlaubt die Abtrennung von **2-7** und **2-8**. Anschließend erhöht man den Dichlormethananteil auf Petrolether/Dichlormethan (2:1); dieses Verhältnis erlaubt die Isolierung von **1-20**, **2-4** und **2-6** in hoher Reinheit (vgl. *Abbildung 26*). Soll nur eines der Reaktionsprodukte isoliert werden, dann kann man die teilsilylierten Nebenprodukte mit Fluoridionen wieder nahezu quantitativ entschützen, wodurch das Edukt **1-20** zurückgewonnen wird. Eine derartige Reaktionsführung erlaubt die Synthese von bis zu einem Gramm jedes der gewünschten Produkte aus *Abbildung 26* in einem Reaktionssatz.

2.2.1.2 Charakterisierung

Abbildung 28 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des teilgeschützten Tetraederkerns **2-6**. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels eines H,H-COSY-Experiments (siehe *Experimenteller Teil*) und in Anlehnung an bereits veröffentlichte, ähnliche Verbindungen.^[28, 29]

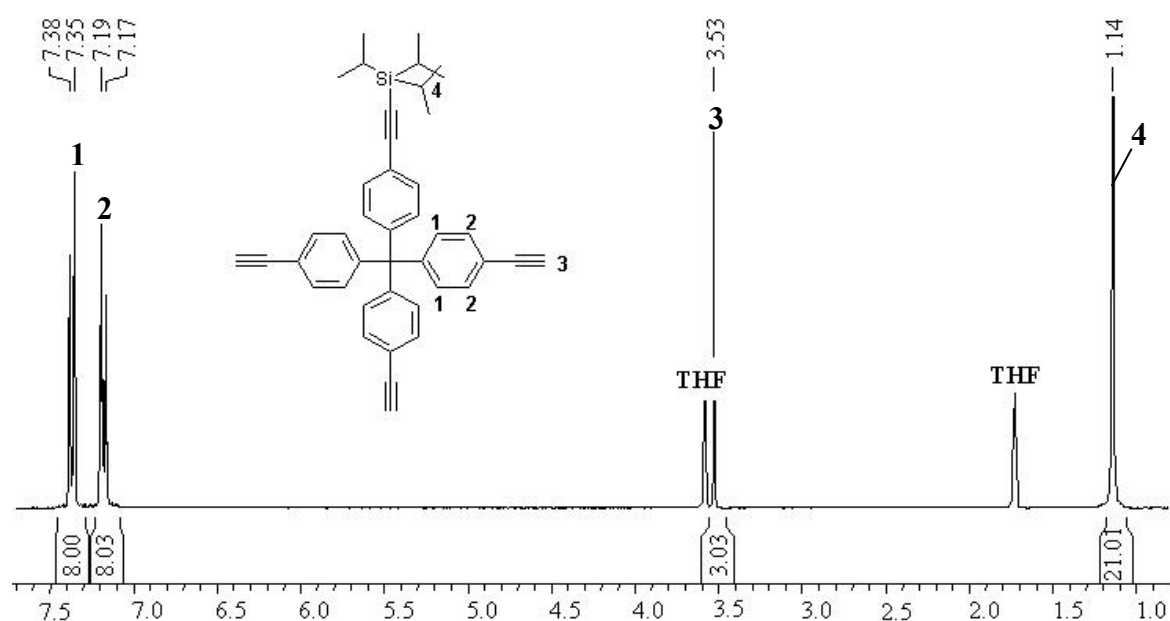


Abbildung 27: 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **2-6** in THF bei 298 K.

In *Abbildung 28* sind die FD-Massenspektren von **2-6**, **2-4** und **2-7** dargestellt. Man erkennt jeweils nur ein Signal bei $m/z = 572$, 735 und 885, das dem Molekulargewicht der jeweiligen Verbindung entspricht.

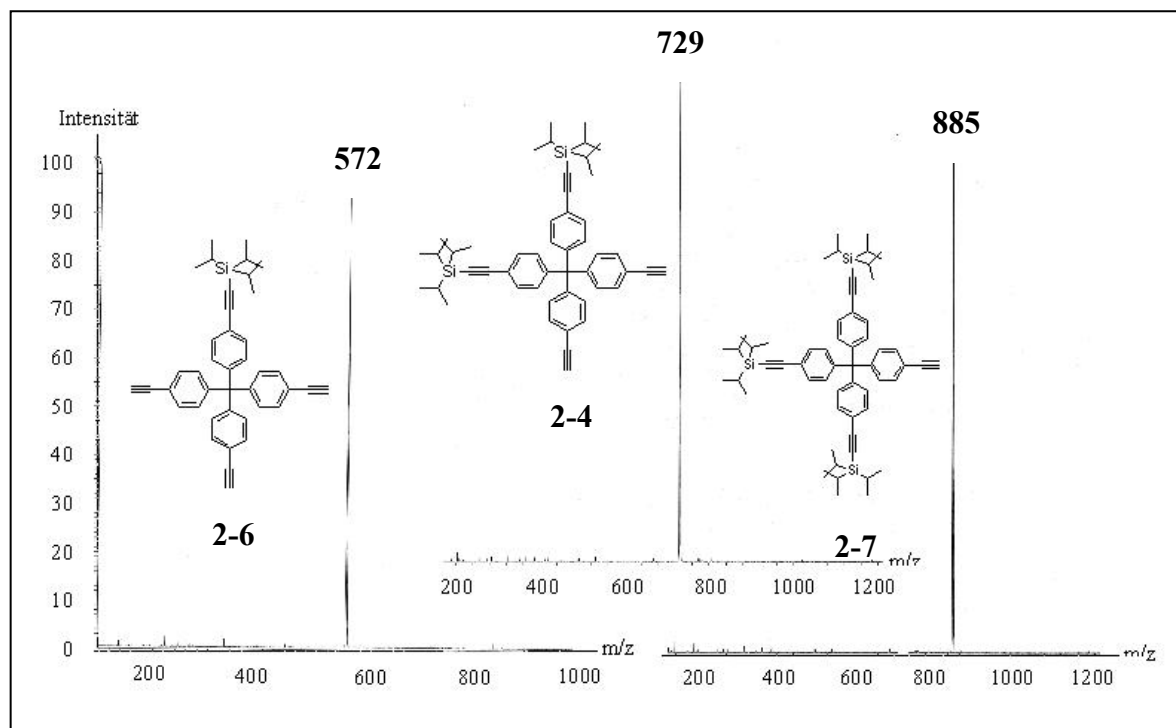


Abbildung 28: FD-Massenspektren von 2-6, 2-4 und 2-7 (berechnetes Molekulargewicht: 572.9 g/mol, 729.22 g/mol, 885.56 g/mol).

2.2.2 Aufbauprinzip der unsymmetrischen Polyphenylen-Dendrimere

Der teilgeschützte Tetraederkern kann nun zum Aufbau asymmetrisch substituierter Dendrimere herangezogen werden. *Abbildung 29* zeigt den prinzipiellen Aufbau von unsymmetrischen Polyphenylen-Dendrimern der ersten und zweiten auf dem Tetraederkern basierenden Generation am Beispiel des zweifach geschützten Kerns **2-4**. Nach einer *Diels-Alder*-Reaktion von **2-4** mit einem Cyclopentadienon, das die Funktionalität „A“ trägt, folgt die Entschützung mit NH_4F / Bu_4NF , wobei man ein teilsubstituiertes Dendrimer erhält. Im nächsten Schritt folgt eine weitere *Diels-Alder*-Reaktion mit einem Cyclopentadienon der Funktionalität „B“. Es resultiert ein Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation, dessen eine Hälfte die Funktionalität „A“ und dessen andere die Funktionalität „B“ trägt. Analog lassen sich auch Dendrimere mit einer 3:1-Verteilung der Oberflächenfunktionen unter Verwendung der Kerne **2-6** und **2-7** synthetisieren. Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation sind analog denen der ersten Generation zugänglich; anstelle der funktionalisierten Cyclopentadienone finden allerdings funktionalisierte Dendrone (Dendrimeräste der zweiten Generation) Anwendung, deren Synthese am Ende dieses Kapitels beschrieben wird.

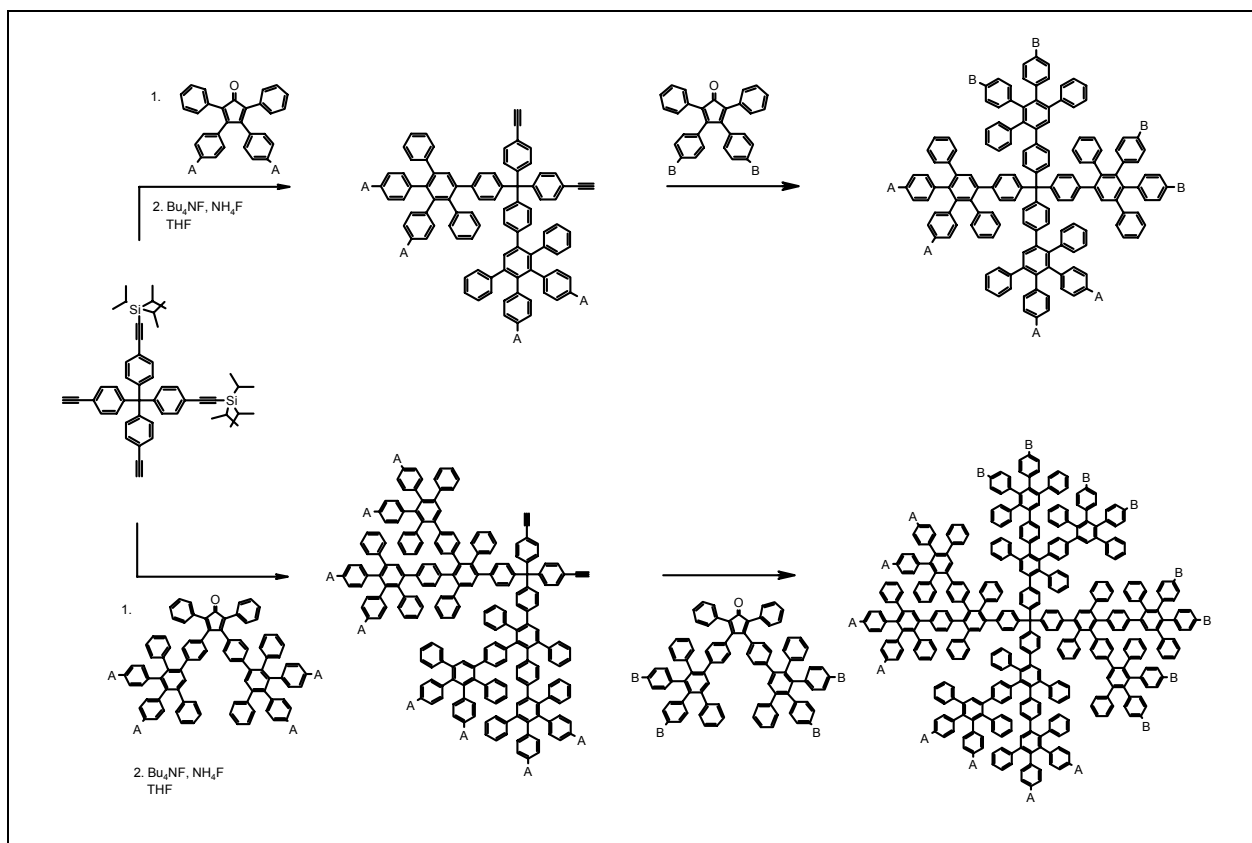


Abbildung 29: Synthese unsymmetrischer Polyphenylen-Dendrimere der ersten und zweiten Generation am Beispiel des Tetraederkerns **2-4**.

Es ist an dieser Stelle noch darauf hinzuweisen, daß die Synthese von asymmetrischen Polyphenylen-Dendrimern bislang auf die erste und zweite Generation beschränkt ist, da sich Polyphenylen-Dendrimere höherer Generationen nicht darstellen lassen (vgl. Zusammenfassung am Ende dieses Kapitels).

In *Abbildung 30* ist eine geometrieoptimierte Struktur¹ eines Polyphenylen-Dendrimers, basierend auf dem Tetraederkern, dargestellt, das zwei verschiedene Substituenten auf der Oberfläche trägt (gekennzeichnet durch rote und grüne Farbgebung). Durch diesen neuartigen Synthesansatz ist es möglich, die Oberfläche eines verhältnismäßig starren, globularen Nanoteilchens gezielt zu verändern, wobei der Ort des Substituenten verhältnismäßig definiert ist.

¹ HyperChem 6.0, MM+ -Kraftfeld, Fletcher-Reeves-Algorithmus. Es handelt sich höchstwahrscheinlich um ein lokales Minimum, da die Energiehyperfläche sehr flach ist.

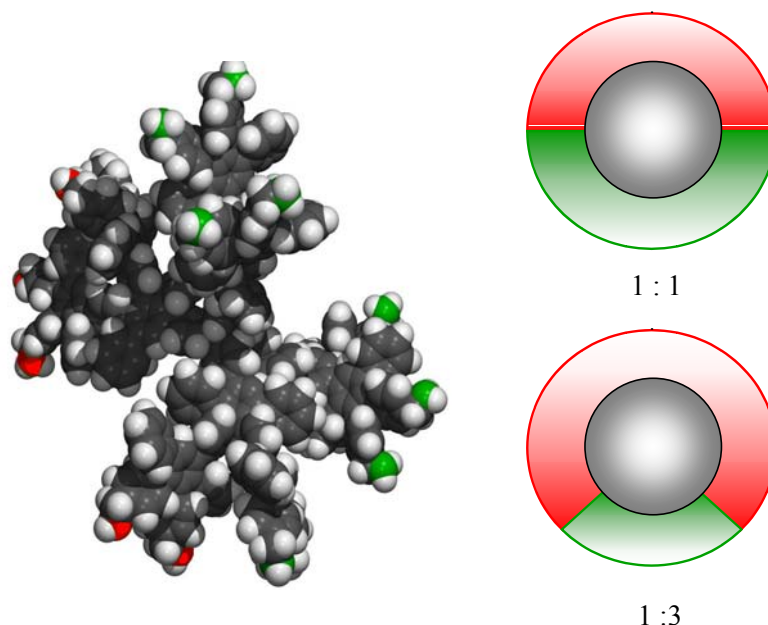


Abbildung 30: 3D-Darstellung einer unsymmetrischen zweiten Dendrimergeneration, und Skizze der möglichen Oberflächenbelegung.

2.3 Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Synthese unsymmetrischer Kernbausteine beschrieben und bereits indirekt auf die wichtige Rolle der funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine und Dendrone hingewiesen, liefern diese doch erst die Funktionseinheiten, die Polyphenylen-Dendrimere als attraktive Kandidaten für weitere Anwendungen als Nanoträger erscheinen lassen. *Abbildung 31* zeigt, auf welchen topologisch unterschiedlichen Positionen des Dendrimers im Verlauf dieser Arbeit funktionelle Gruppen eingeführt werden sollen. Im folgenden werden neue Synthesewege zur Darstellung funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine und Dendrimeräste vorgestellt. Die Synthese funktionaler Kernbausteine wird an späterer Stelle behandelt werden.

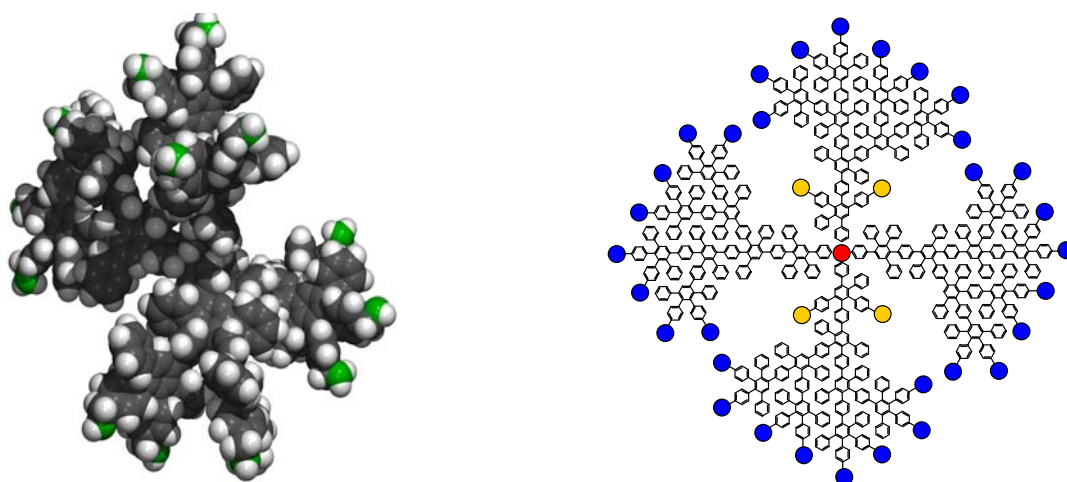


Abbildung 31: *Links:* 3-D-Struktur eines Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation, das auf einem Tetraederkern **1-20** beruht (16 Oberflächenfunktionen sind in grüner Farbe angedeutet). *Rechts:* Darstellung topologisch unterschiedlicher Funktionalisierungspunkte am Beispiel eines Polyphenylen-Dendrimers der vierten Generation (*Blau:* Oberfläche *Gelb:* Gerüst, *Rot:* Zentrum).

2.3.1 Synthese funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine

Die Funktionalisierung der Cyclopentadienonbausteine erwies sich lange Zeit als eine Herausforderung für unsere Arbeitsgruppe. In diesem Rahmen sind die Arbeiten von *U.-M. Wiesler* hervorzuheben, der im Rahmen einer Dissertation viele solcher neuen Bausteine darstellen konnte.^[29] Cyclopentadienonbausteine, die zwei Brom-, Methyl- oder Methoxysubstituenten tragen, können über eine zweifache *Knoevenagel*-Kondensation von Diphenylaceton an ein entsprechend zweifach bromiertes oder methyliertes, käuflich erhältliches Benzil in guten Ausbeuten synthetisiert werden (vergleiche *Abbildung 32*). Auf diesem Weg gelang der Zugang zu Polyphenylen-Dendrimern, die Br-, CH₃- oder OMe-Substituenten aufweisen. Weiterhin gelang die quantitative Etherspaltung eines Dendrimers, welches 16 Methoxygruppen auf der Oberfläche trug, wobei phenoxysubstituierte Dendrimere erhalten wurden. Zu Beginn dieser Arbeit existierte allerdings noch kein Zugang zu einer Funktionalität, welche eine Anknüpfung weiterer Gruppen an ein Cyclopentadienon ermöglicht hätte. Die Spaltung der Thiomethyl- oder Methoxygruppen auf der Stufe des Cyclopentadienons war entweder erfolglos oder führte zu einer Zerstörung des Dienongrundkörpers. Die Verseifung der Nitrilfunktionen konnte auf der Stufe des fertigen Dendrimers erfolgreich durchgeführt werden, führte aber auf der Stufe des Cyclopentadienons

ebenfalls nicht zum Erfolg. Einzig die 6-stufige Synthese von Dihydroxymethylcyclopentadienon war erfolgreich, wenn auch synthetisch recht aufwendig.^[29]

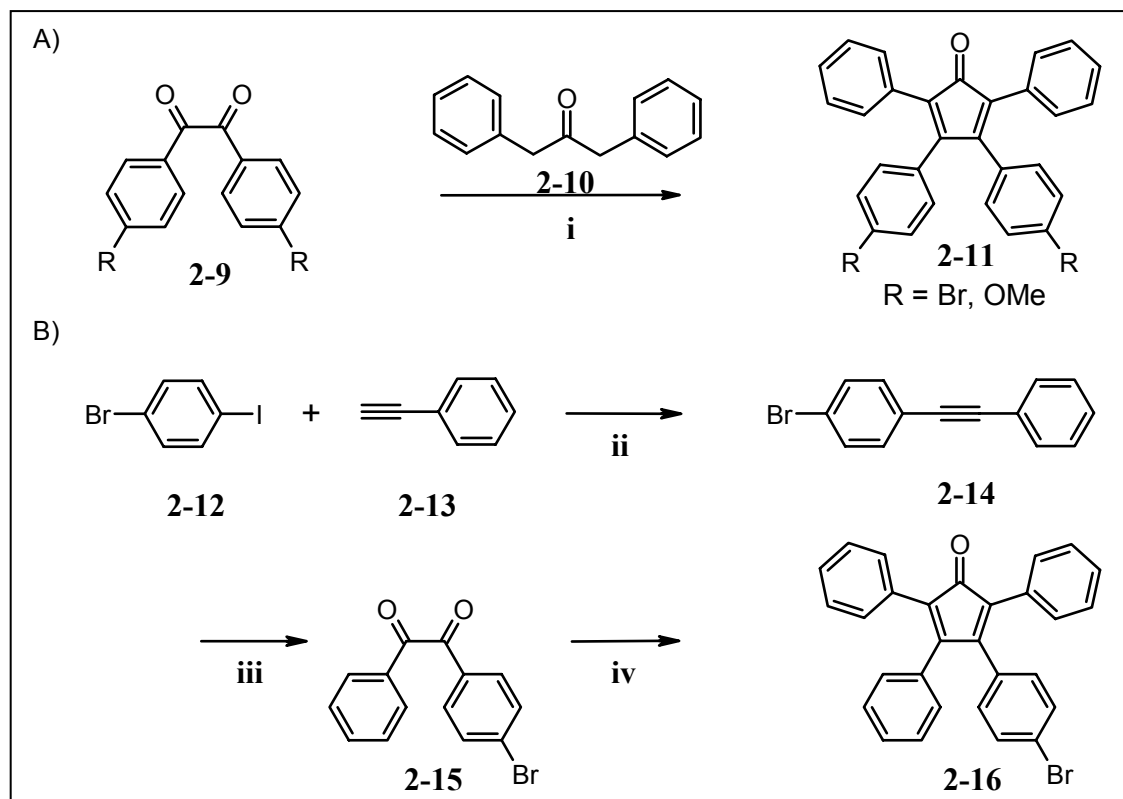


Abbildung 32: Übersicht über die zu Beginn dieser Arbeit bereits vorhandenen funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine. i: 1 Äquivalent **2-10**, Bu₄NOH, Toluol, 90°C, 15 min. ii: 1.25 Äquivalente **2-13**, 0.1 Äquivalent PPh₃, 0.1 Äquivalent CuI, 0.05 Äquivalent Pd(PPh₃)₂Cl₂, Toluol/ Et₃N (1:3), 12 Std., RT, Argonatmosphäre. iii: I₂, DMSO, 190°C, 12 Std. iv: 1 Äquivalent **2-10**, Bu₄NOH, Toluol, 90°C, 15 min.

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die gezielte Modifikation von Dendrimern mit biologisch aktiven oder farbgebenden Substituenten dar. Hierfür ist das Vorhandensein verschiedener, leicht zugänglicher Ankergruppen unabdingbar, bilden sie doch den Anknüpfungspunkt der Funktionalitäten. Aus diesem Grund erwies sich die Einführung von Ankergruppen als ein Schwerpunkt zu Beginn dieser Arbeit und soll dementsprechend im folgenden detailliert behandelt werden.

2.3.1.1 Anknüpfung von Ankergruppen

Als „Ankergruppen“ werden Funktionalitäten bezeichnet, die die Anknüpfung einer weiteren Funktionseinheit ermöglichen. Beispiele sind hierfür Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen, die in einem Folgeschritt Ester- oder Amidbindungen eingehen können. Weitere Ankergruppen sind aromatische Halogensubstituenten, an denen übergangsmetallkatalysierte

Kupplungen erfolgen können. Wie in der Einleitung bereits beschrieben, lassen sich bromfunktionalisierte Cyclopentadienone als Produkte einer *Knoevenagel*-Reaktion von Dibrombenzil mit Diphenylaceton in guten Ausbeuten einfach herstellen. Die Durchführung einer palladiumkatalysierten *Hagihara*-Kupplung an einem Cyclopentadienon, das Bromsubstituenten trägt, war nicht erfolgreich^[30], so daß lange Zeit angenommen wurde, daß sich palladiumkatalysierte Kupplungen an diesen Bausteinen nicht durchführen lassen. Die Versuche zur Spaltung der Methoxyfunktionen^[29] oder die Verseifung der Nitrilsubstituenten auf der Stufe des Cyclopentadienons blieben in der Vergangenheit ebenfalls erfolglos, da jedesmal ein Angriff auf die Carbonylfunktion erfolgte. Unternommene Versuche, die Carbonylgruppe zu schützen, wurden ebenfalls aufgrund der schlechten Ausbeuten des Schützungs- und EntschützungsSchritts verworfen.^[31] Es fehlte eine universelle Route, die idealerweise von dem einfach zugänglichen Brom-funktionalisierten Cyclopentadienonbaustein ausgehend die schonende Einführung einer Vielzahl von „aktiven“² Ankergruppen ermöglichte. In der Polymerchemie werden übergangsmetallkatalysierte Kupplungen seit langem erfolgreich eingesetzt, um Polymere, bestehend aus aromatischen oder acetylenischen Monomereinheiten, mit hohen Molekulargewichten zu erhalten. Diese Kupplungen haben in der organischen Chemie auf ihre Entdecker verweisende, fest etablierte Namen, wie *Hagihara*-^[26], *Suzuki*-^[32, 33] oder *Yamamoto*kupplungen^[34] und bezeichnen Reaktionen, die mit hohen Umsätzen verlaufen. Inspiriert von den Erfolgen der beschriebenen Reaktionen in der Polymerchemie entstand der Gedanke, analoge Reaktionen unter schonenden Bedingungen auf der Stufe des Cyclopentadienons durchzuführen.

Darstellung eines aminosubstituierten Cyclopentadienons

(Buchwald-Reaktion)

Buchwald führte die palladiumkatalysierte Kupplung von Arylhalogenverbindungen mit primären oder sekundären Aminen ein, die in exzellenten Ausbeuten verläuft^[35-37]. Besonders die Umsetzung von Brombenzol mit Benzophenonimin ist in diesem Zusammenhang hervorzuheben, da das Imin in saurem Medium zu einer Anilinverbindung hydrolysiert werden kann. Eine derartige Reaktion erwies sich auch am Cyclopentadienon als erfolgreich. Dibromcyclopentadienon **2-11** konnte mit Benzophenonimin, BINAP und Cäsiumcarbonat in 87 % Ausbeute nach vier Tagen Reaktionszeit als brauner Feststoff erhalten werden (vgl.

² Als „aktive“ Substituenten werden Hydroxy-, Carboxy- und Amingruppen bezeichnet, im Gegensatz zu ihren „latent aktiven“, geschützten Analoga.

Abbildung 33). Die Aufarbeitung dieses Bausteins erfolgt durch einfaches Ausfällen aus einem Methanol-Wasser-Gemisch (7:1), wonach **2-8** als brauner Feststoff isoliert werden kann.

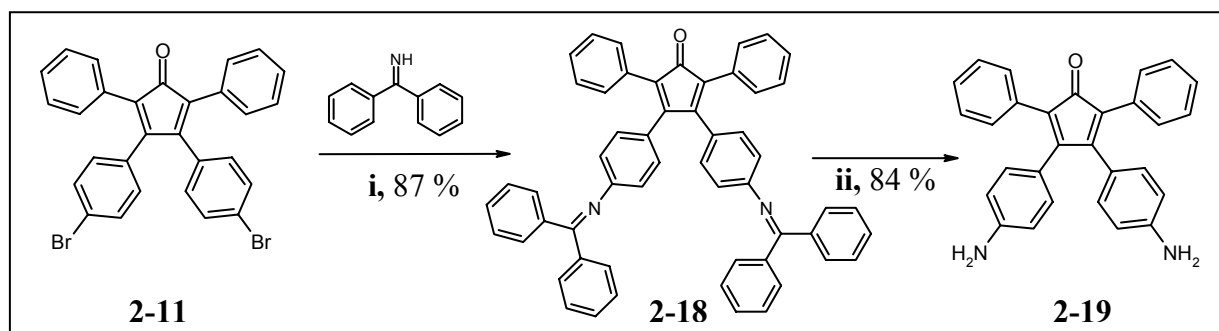


Abbildung 33: Synthesesequenz zur Darstellung eines Cyclopentadienonbausteins, der zwei aromatische Aminosubstituenten trägt. i: Benzophenonimin, BINAP, Cs₂CO₃, Pd(dba)₂, Toluol. ii: 2 N HCl, RT, THF.

2-18 kann im nächsten Schritt unter sauren Bedingungen hydrolysiert werden, wobei die beiden Imingruppen ins freie Amin überführt werden. Für diese Reaktion wird **2-18** in THF unter Argonatmosphäre gelöst und dann unter Rühren 2M HCl zugespritzt. Hierbei bildet sich sofort ein violetter Feststoff, der nach 30 Minuten abfiltriert werden kann. Nach dem Waschen des Feststoffs mit Hexan und Trocknen im Hochvakuum erhält man **2-19** in 84 % Ausbeute. **2-19** konnte bei –20°C über einige Monate hinweg gelagert werden.

Auf diesem Weg ist erstmals ein Cyclopentadienon zugänglich, das eine Ankergruppe trägt und somit zur Anbindung weiterer Funktionalitäten (bspw. Aminosäuren oder Biotinliganden, vergleiche Kapitel 5) herangezogen werden kann. Darüber hinaus ermöglicht die thermische Stabilität der Imingruppen des Cyclopentadienons **2-18** auch die Verwendung dieses Baustein in einer *Diels-Alder*-Reaktion, die das analoge, achtfach iminsubstituierte Dendrimer **TdG1-Imin₈** in guten Ausbeuten liefert (Anhang 1). Nach saurer Hydrolyse lässt sich dieses dann in das entsprechende Anilinderivat **TdG1-(NH₂)₈** überführen (vgl. Abbildung 34). Derartig funktionalisierte Dendrimere werden zur Zeit als funktionale Träger zur Anknüpfung von Aminosäuren und Peptidsequenzen herangezogen.^[38]

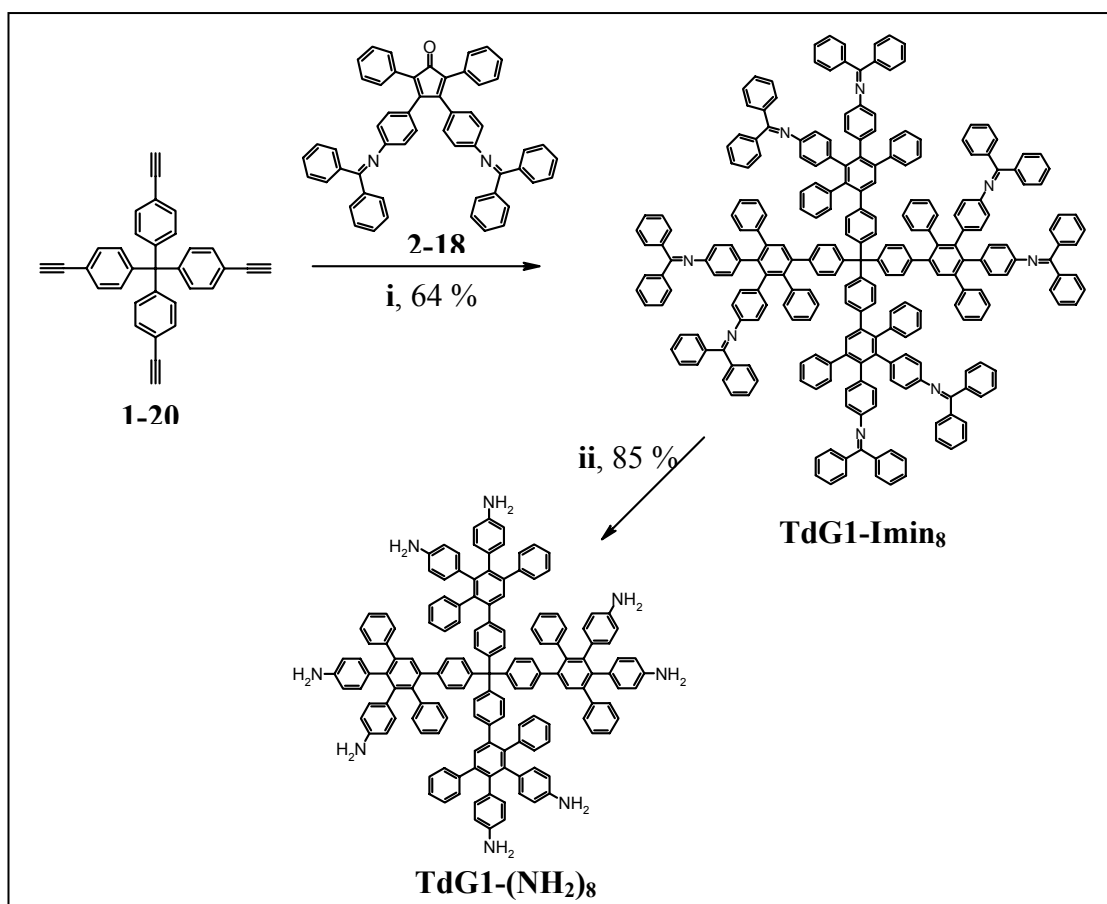


Abbildung 34: Synthese von Polyphenylen-Dendrimern mit Aminsubstituenten auf der Oberfläche. i: 5 Äquivalente **2-18**, o-Xylol, 170°C. ii: 2 N HCl, RT, THF.

Suzuki-Kupplung am Cyclopentadienon

Neuste Arbeiten von *Miyaura* beschreiben die palladiumkatalysierte Kupplung einer geschützten Diboronsäure (Bispinakolatodiboron) mit einer aromatischen Halogenverbindung bei Anwesenheit von nukleophilen Zentren.^[39] Dies stellt eine schonende Variante der bisher üblichen Einführung von Boronsäuren über eine Lithiierung des aromatischen Rings dar, die aufgrund der Reaktion des Lithierungsreagenz mit beispielsweise Carbonylfunktionen nur eine begrenzte Anwendbarkeit besitzt.^[33] Die Kupplung eines Boronsäureesters mit Mono- oder Dibromcyclopentadienon konnte, nach Optimierung der Synthesebedingungen, in sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden. Hierbei werden ein Äquivalent des Monobromcyclopentadienons **2-16**, 1.5 Äquivalente Bispinacolatodiboron **2-20**, 3 Äquivalente Kaliumacetat und 5% Pd(dppf)-Katalysator in trockenem und entgastem DMSO bei 75°C unter Lichtausschluß über Nacht gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit läßt man den Ansatz abkühlen, fügt entionisiertes Wasser hinzu und extrahiert das Reaktionsgemisch mehrfach mit DCM. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt.

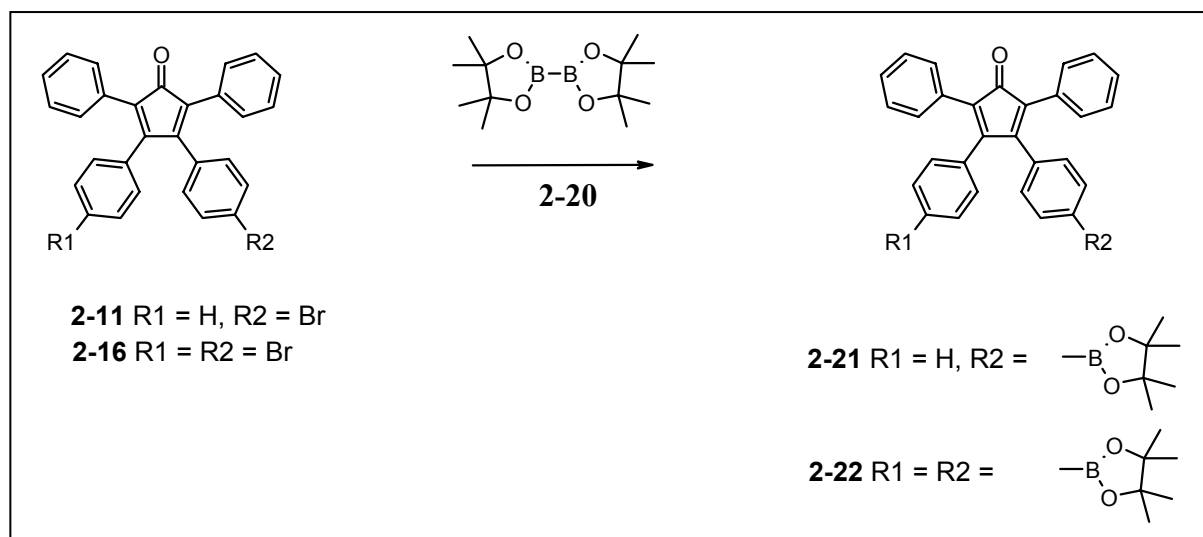


Abbildung 35: Darstellung von boronsäureestergeschützten Cyclopentadienonbausteinen (**2-21**, **2-22**).

Das Produkt muß ca. ein bis zwei Tage unter Hochvakuum und Lichtausschluß getrocknet werden. Die Abtrennung von letzten Verunreinigungen gelingt mittels Säulenchromatographie mit DCM als Eluens, diese ist aber in der Regel nur für eine *Reinst-*Charakterisierung der Verbindung notwendig. Zur Durchführung der im folgenden beschriebenen Kupplungsreaktionen wurden die Cyclopentadienonbausteine **2-21** und **2-22** nach der oben beschriebenen rudimentären Aufarbeitung sofort weiter eingesetzt, wobei sie nun mit einer Vielzahl weiterer Moleküle in einer *Suzuki*-Reaktion verknüpft werden.

Auf diesem Wege können käuflich erhältliche Bromaromaten, welche des weiteren die gewünschte Funktionalität tragen, in guten bis sehr guten Ausbeuten an das Cyclopentadienon gekuppelt werden. So wurde beispielsweise der Zugang zu Cyclopentadienonbausteinen erschlossen, welche Phenol-, Carbonsäure- und Thyraminsubstituenten tragen (*Abbildung 36*). Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß bei einer derartigen Reaktionsführung auf die Anwendung von Schutzgruppen verzichtet werden kann. In *Abbildung 36* sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten funktionalisierten Cyclopentadienone aufgeführt, die in späteren Kapiteln als Ankergruppen Verwendung finden werden. Neben dem hier dargestellten Substitutionsmuster (*para*-monosubstituierte Cyclopentadienonbausteine) wurden auch die analogen bisphenol- und thyraminsubstituierten Moleküle erfolgreich dargestellt. Hinsichtlich einer detaillierten Reaktionsführung und Charakterisierung sei auf den *Experimentellen Teil* in *Kapitel 7* verwiesen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen boronsubstituierten Cyclopentadienonbausteine **2-21** und **2-22** lassen sich bei -15°C unter Lichtausschluß gut lagern und ermöglichen eine fast universelle Anknüpfung von Ankergruppen auf der Stufe des Cyclopentadienons. Dies eröffnet den Zugang zur Anbindung

weiterer Funktionseinheiten wie beispielsweise Katalysatoren, Biotinliganden, Aminosäuren, Thiolliganden und Polyethylenglykolen, auf deren Synthese und Verwendung in einigen Fällen in *Kapitel 5* eingegangen werden soll.

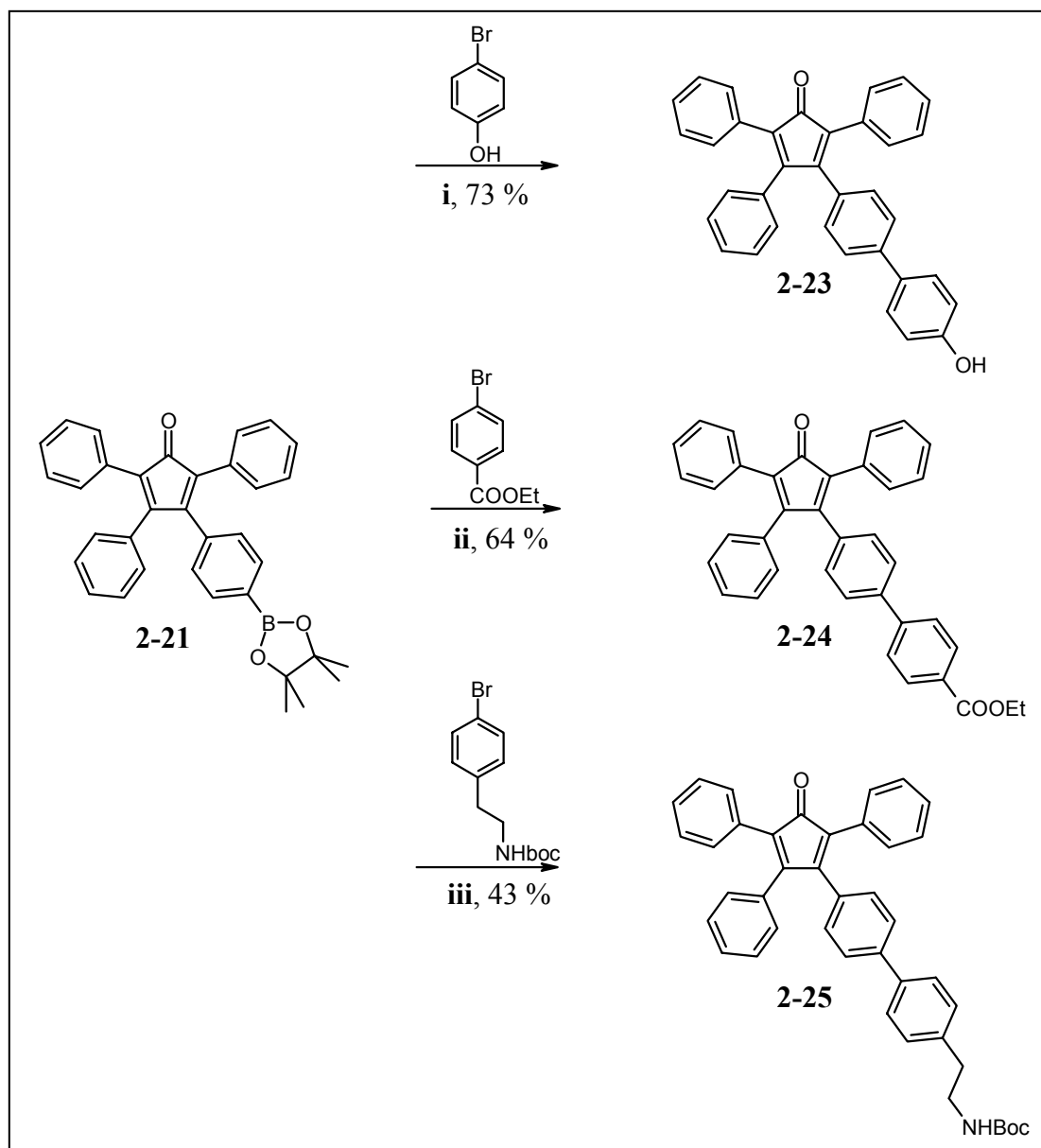


Abbildung 36: Funktionalisierung eines Cyclopentadienons **2-21** über eine *Suzuki*-Kupplung. Allgemeine Bedingungen: Drei Äquivalente 4-Brombenzol, 5 % Pd(dppf), 2N K₂CO₃, Toluol, EtOH, 12 Std, 80°C, Argonatmosphäre.

Abbildung 37 zeigt die Charakterisierung unter Verwendung der FD-Massenspektrometrie und der ¹H-NMR- Spektroskopie eines Cyclopentadienonbausteins **2-26**, der zwei Esterfunktionen trägt und analog den Verbindungen aus *Abbildung 36* dargestellt werden konnte. Dieser Baustein wird in *Kapitel 5* Verwendung finden.

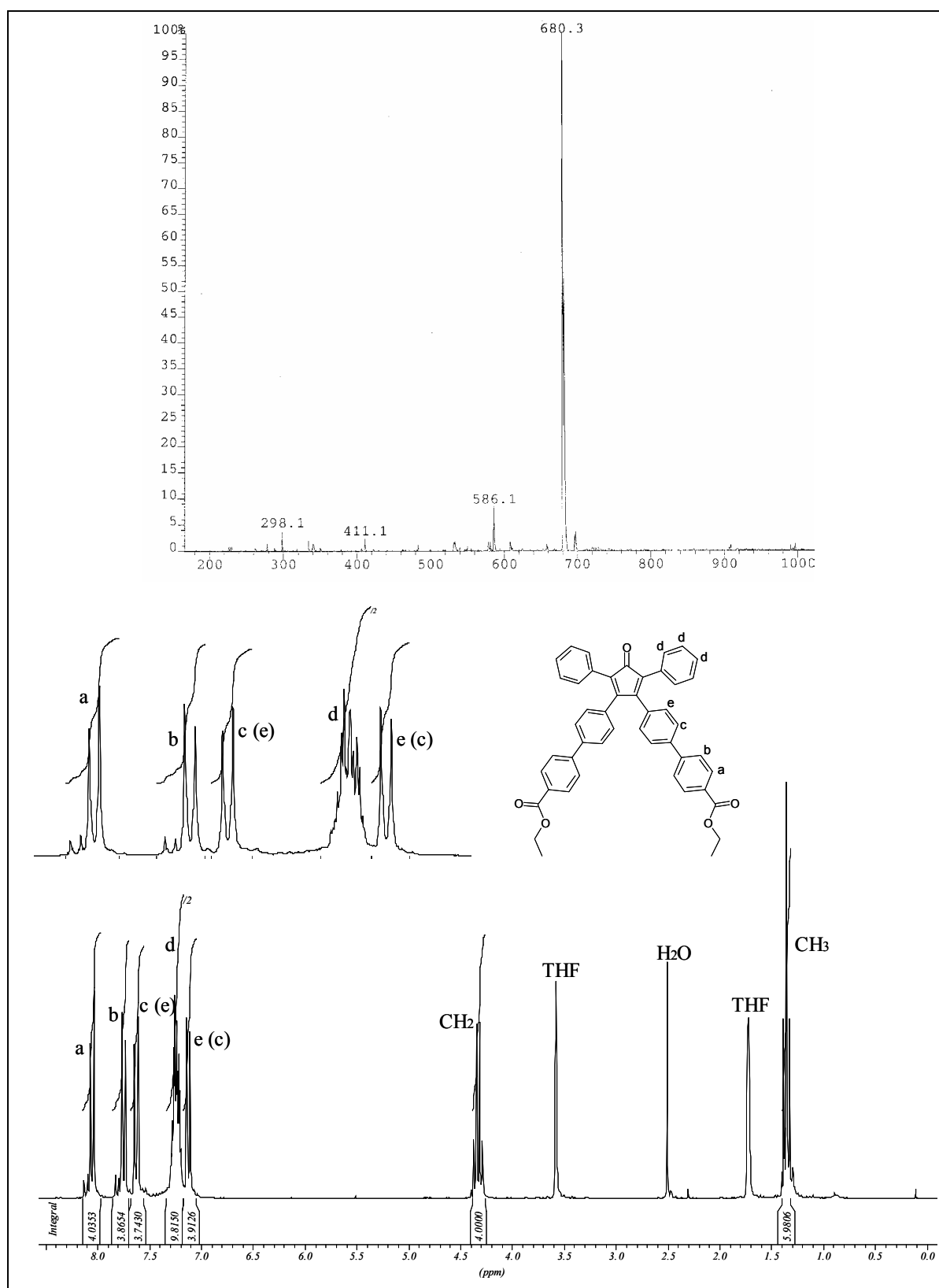


Abbildung 37: Charakterisierung von **2-26**. Oben: FD-Massenspektrum (berechnete Masse: 680 g/mol. Unten: ¹H-NMR-Spektrum von **2-26** in d⁸-THF.

Ein kleiner Exkurs: Boronsäurekupplungen

Es ist häufig nicht trivial, die optimalen Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Arylboronsäureestern zu finden. Generell lassen sich aromatische Chlor-, Brom- oder Iodsubstituenten in guten Ausbeuten unter den oben beschriebenen Bedingungen in die entsprechenden Boronsäureester überführen.^[39] Befinden sich weiterhin elektronenschiebende Substituenten am Aromaten, dann verläuft die Kupplung i.d.R. in signifikant schlechteren Ausbeuten. Die Wahl der Base und des Lösungsmittels beeinflussen die Ausbeute ebenfalls entscheidend: Andere Basen wie K_2CO_3 und K_3PO_4 führen zu einem Anstieg des homogekuppelten Nebenprodukts; beste Erfahrungen wurden mit der Base KOAc gewonnen. Polare Lösungsmittel wie DMSO und DMF beschleunigen die Reaktion in der folgenden Reihenfolge: DMSO > DMF > Dioxan > Toluol. Der Diboronsäureester des Cyclopentadienons ist recht stabil, die Tendenz, Homokupplungsprodukte zu bilden, ist nicht sehr ausgeprägt. Somit kann die Kupplung in dem polaren Lösungsmittel DMSO in exzellenten Ausbeuten durchgeführt werden. Möchte man den Boronsäureester des Perylenmonoimids darstellen, dann empfiehlt es sich, in weniger polaren Lösungsmitteln wie Dioxan oder Toluol zu arbeiten, da bei Verwendung von DMSO fast ausschließlich entbromierte oder homogekuppelte Nebenprodukte entstehen. Auch muß in diesem Fall eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur um ca. 5°C vorgenommen werden.

2.3.1.2 Anknüpfung von Chromophoren

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Visualisierung biologischer Vorgänge mittels Fluoreszenztechniken sowie das Verständnis der Wechselwirkungen von biologischen Systemen wie beispielsweise Energietransferphänomenen von Multichromophorkaskaden. Eine sehr wichtige Technik zum Studium von Chromophorwechselwirkungen stellt die Einzelmolekülspektroskopie dar. Hierfür werden besonders photostabile Chromophore mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten benötigt. Somit stellt die Anbindung geeigneter, photostabiler Farbstoffe an Polyphenylen-Dendrimere einen zentralen Punkt dieser Arbeit dar. Für Untersuchungen an einem einzelnen Molekül erwiesen sich Farbstoffe der Rylen-Reihe als besonders geeignet.^[40, 41] A. Herrmann gelang in seiner Dissertation erstmals die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern, basierend auf dem Biphenylkern, die er mit PMI-Chromophoren dekorierte.^[42] Um diese Systeme monodispers darzustellen, war die Synthese eines Cyclopentadienons, das die Farbstoffeinheit trug, erforderlich. A. Herrmann wählte die in *Abbildung 38* dargestellte fünfstufige Synthesesequenz für den Cyclopentadienonbaustein, der sich unter *meta*-Verknüpfung mit dem PMI in geringer Gesamtausbeute synthetisieren ließ. Das Synthesekonzept mußte erweitert werden, da im Rahmen dieser Arbeit das farbstofffunktionalisierte Cyclopentadienon einen wichtigen Grundbaustein darstellte, der somit synthetisch einfach und in großen Mengen zugänglich sein sollte. Ein weiteres Ziel ist es, die Farbstoffmoleküle so ortsdefiniert wie möglich auf die Oberfläche zu binden. Aus diesem Grund ist eine *para*-Substitution von Vorteil, da im Vergleich zum *meta*-Substitutionsmuster weniger Isomere entstehen können (vgl. *Kapitel 4*).

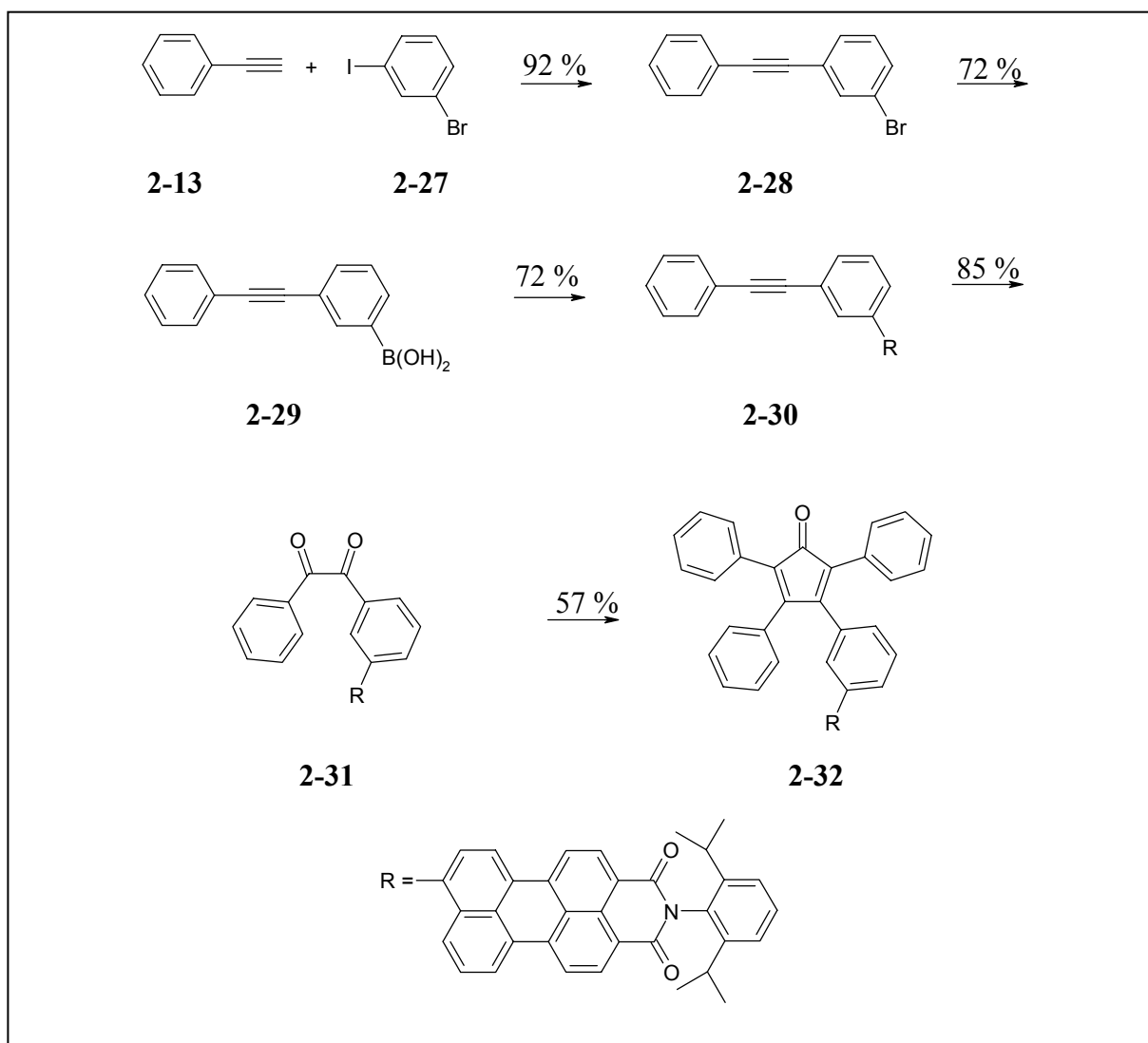


Abbildung 38: Fünfstufige Synthesesequenz zur Darstellung eines Cyclopentadienonbausteins, der einen PMI-Substituenten trägt, nach A. Herrmann^[42].

Zweifach PMI-substituierte Cyclopentadienonbausteine sind nach dem in *Abbildung 38* dargestellten Syntheseweg nicht zugänglich, da die *Knoevenagel*-Kondensation eines Benzils, das zwei PMI-Substituenten trägt, mit Diphenylaceton **2-10** ein komplexes Produktgemisch lieferte. Dies kann anhand der zwei sterisch anspruchsvollen PMI-Substituenten erklärt werden, welche die *cis-trans*-Isomerisierungsbarriere beeinflussen, so daß der zweifach PMI-substituierte Benzilbaustein fast ausschließlich in der *trans*-Konformation vorliegt und erhöhte Temperaturen und verlängerte Reaktionszeiten zu einem Angriff in der Imidstruktur des PMI-Chromophors führen.^[42] Aufgrund der aufwendigen Syntheseführung und der Unmöglichkeit, eine zweifache PMI-Substitution auf der herkömmlichen Syntheseroute zu erreichen, mußte eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, die einfacher und universeller sein sollte. **2-21** und **2-22** stellen Synthesebausteine dar, die synthetisch einfach

und in großen Mengen zugänglich sind. Ein Überschuß des monobromfunktionalisierten PMI-Chromophors reagiert mit **2-21** in guten Ausbeuten in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol und Ethanol, unter Zugabe einer 2 M K_2CO_3 -Lösung und 5 % $Pd(PPh_3)_4$ -Katalysator (10 % im Falle einer zweifachen Kupplung) bei 80°C über Nacht. Bei dieser Kupplung ist es sehr wichtig, daß die Lösungsmittel vorher sorgfältig entgast werden, da die katalytisch aktive Spezies Palladium(0) darstellt. Auf diesem Weg können Cyclopentadienonbausteine, die ein oder zwei PMI-Substituenten aufweisen (**2-33** und **2-35**), und ein BTI-substituiertes Cyclopentadienon **2-34** in guten Ausbeuten dargestellt werden.

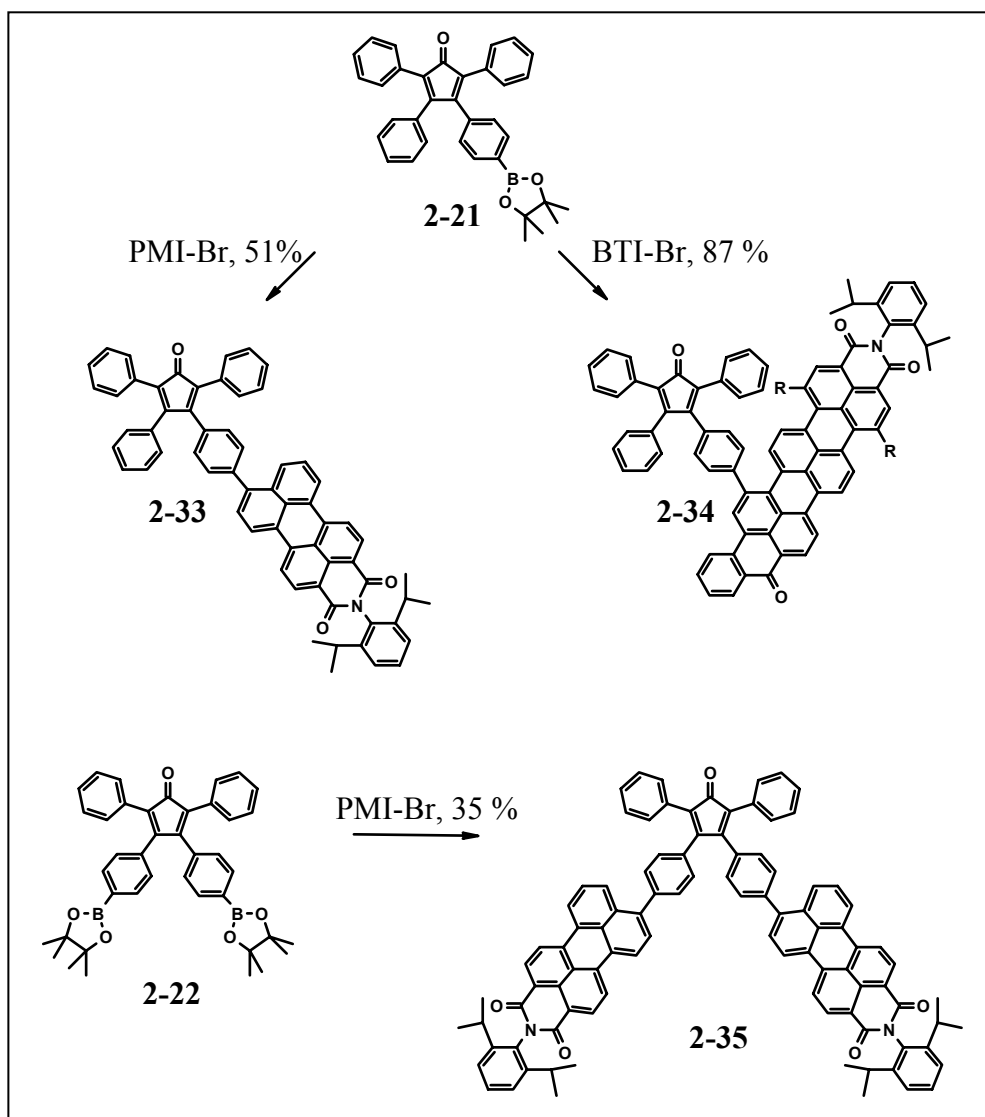


Abbildung 39: Neue Syntheseroute zur Darstellung chromophorsubstituierter Cyclopentadienonbausteine.

Cyclopentadienongerüstbausteine

Die Einführung von Funktionalitäten in die Äste eines Dendrimers ist in vieler Hinsicht von Interesse. Zum einen kann damit eine topologische Isolation der funktionellen Gruppe erreicht werden - dies entspricht der Einführung einer Funktionalität im Zentrum eines Dendrimers. So führte beispielsweise die Abschirmung eines PMI-Chromophors mit Dendrimerästen zu einer Verminderung der Aggregationsneigung dieses Farbstoffs.^[43] Auch konnten Redoxzentren im Inneren eines Dendrimers bereits isoliert werden, was in einer größeren Stabilität des Redoxzentrums hinsichtlich eines aufgezwungenen äußeren Potentials resultiert.^[44, 45] Neben dieser topologischen Isolierung einer funktionellen Gruppe ist aber auch der multiplikative Effekt von Dendrimeren wünschenswert, d.h. die Isolierung vieler Gruppen, welche in der Literatur bisher nur selten beschrieben wurde. Im folgendem wird ein Synthesekonzept entwickelt, das die Einführung beliebiger Funktionalitäten in Polyphenylen-Dendrimere erlaubt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts bilden eine wichtige Grundlage für das *Kapitel 4*, in dem die Synthese und Anwendung komplexer Multichromophorarchitekturen beschrieben wird.

Synthese eines AB-Gerüstbausteins

Die Synthese eines Cyclopentadienons, das nur eine Tips-geschützte Ethynylfunktion trägt, kann analog dem bereits in der Literatur beschriebenen A₂B-Baustein **1-18** synthetisiert werden.^[28] Die Synthese von **2-15** wurde bereits in *Abschnitt 2.3.1* beschrieben. Ausgehend von diesem Baustein erfolgt eine *Hagihara*-Kupplung von Tipsacetylen **2-36**, die das entsprechende Triisopropylsilylethynylbenzil **2-37** in guten Ausbeuten liefert. Dieses wird danach in einer *Knoevenagel*-Kondensation mit Diphenylaceton **2-10** zum AB-Baustein **2-38** umgesetzt. Dieser Baustein kann dazu herangezogen werden, die Dichte der Phenylringe des Dendrimergerüsts zu reduzieren; er ermöglicht allerdings keine weitere Funktionalisierung im Inneren des Dendrimergerüsts.

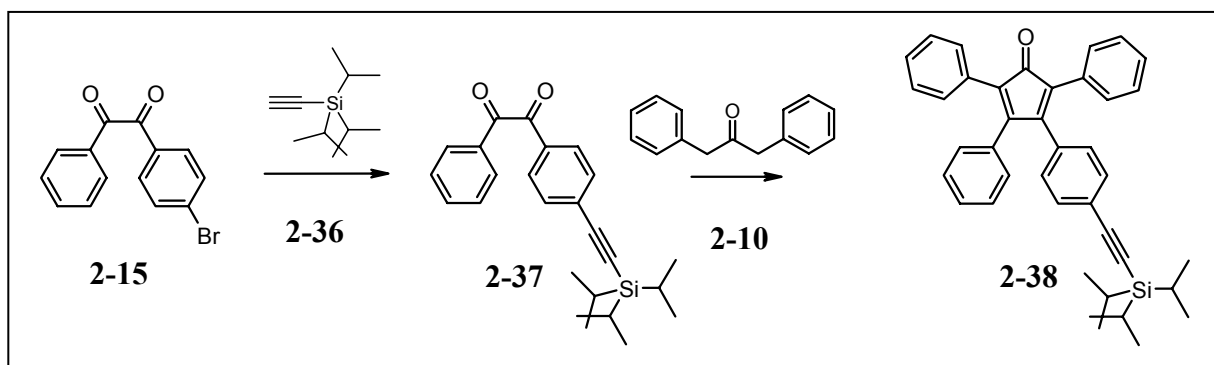


Abbildung 40: Synthese eines AB-Bausteins **2-38**.

Substituierte AB-Gerüstbausteine

Um Funktionalitäten in Dendrimeräste einzuführen, wird ein Cyclopentadienonbaustein benötigt, der neben einer Wachstumsfunktion auch eine Ankergruppe aufweist. Ein Beispiel hierfür ist der in *Abbildung 41* dargestellte Baustein, welcher neben einer Tips-geschützten Ethinylfunktion einen weiteren Bromsubstituenten trägt. Der Bromsubstituent kann durch die unter 2.3.1.1 beschriebenen Synthesebedingungen in einen Boronsäureester überführt werden, der eine Einführung weiterer Funktionalitäten erlaubt. Die Tips-geschützte Ethinylfunktion von **2-44** ist hingegen für ein weiteres Wachstum des Polyphenylen-Dendrimers erforderlich.

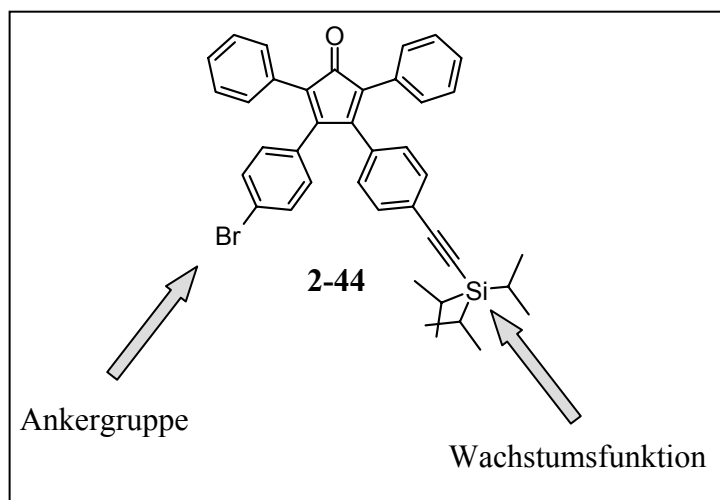


Abbildung 41: Struktur eines Cyclopentadienonbausteins, der sowohl Bromsubstituenten als auch eine geschützte Ethinylfunktion aufweist und für die Einführung von Funktionen ins Dendrimergerüst Anwendung findet.

Zuerst wurde versucht, **2-42** auf einem statistischen Weg zu synthetisieren. Allerdings schlugen alle Versuche, diesen Baustein durch eine statistische *Hagihara*-Kupplung an **2-9** oder **2-11** (*Abbildung 32*, R = Br) darzustellen, fehl, was sich wahrscheinlich dadurch erklären läßt, daß die entsprechende einfach Tips-substituierte Verbindung eine wesentlich bessere Löslichkeit als die zweifach bromsubstituierten Edukte aufweist und somit schneller eine weitere *Hagihara*-Kupplung eingehen kann als die Edukte. Nach einer statistischen Reaktionsführung ließen sich aus diesem Grund fast ausschließlich Edukt **2-9**, **2-11** oder zweifach geschützter A₂B-Baustein **1-18** isolieren. Somit kann der Gerüstbaustein **2-44** nur in Anlehnung an die Synthesesequenz aus *Abbildung 32B* auf einem nicht-statistischen Syntheseweg erfolgen. Bei einer genauen Betrachtung von **2-44** fällt auf, daß zwei komplementäre Funktionen, nämlich ein Bromsubstituent und eine geschützte Ethinylfunktion, vorhanden sind. Wie bereits beschrieben werden geschützte Ethinylfunktionen über eine *Hagihara*-Kupplung von Tips-Acetylen und einem Brom-oder

Iodaromaten eingeführt. Da die statistische Reaktionsführung mißlang, werden für die im folgenden beschriebene Synthesestrategie zur Darstellung von **2-44** die Selektivität der *Hagihara*-Kupplung (Iod-Substituenten können bereits bei Raumtemperatur umgesetzt werden) als auch die unterschiedliche Stabilität von Ethinylschutzgruppen ausgenutzt.

Der Gerüstbaustein **2-44** wird ausgehend von 4-Bromiodbenzol durch eine *Hagihara*-Kupplung mit TMS-Acetylen bei Raumtemperatur selektiv in **2-39** überführt (vgl. *Abbildung 42*). Im nächsten Schritt erfolgt eine weitere *Hagihara*-Kupplung mit Tips-Acetylen zu **2-40** in 91 % Ausbeute. Im Gegensatz zur Tips-Schutzgruppe die TMS-Schutzgruppe unter basischen Bedingungen nur eine geringe Stabilität und kann somit durch KOH in EtOH selektiv abgespalten werden, wobei **2-41** entsteht. Eine weitere *Hagihara*-Kupplung mit 4-Bromiodbenzol liefert das entsprechende Tolan **2-42**, das neben einer Bromfunktion noch eine Tips-geschützte Ethinylfunktion trägt. Die Oxidation dieses Bausteins mit I₂ / DMSO liefert das Benzil **2-43** in guten Ausbeuten. Diphenylaceton (**2-10**) reagiert mit **2-43** unter Zugabe von Bu₄NOH bei 80°C in *tert.*-Butanol zu dem Wachstumsbaustein **2-42**.

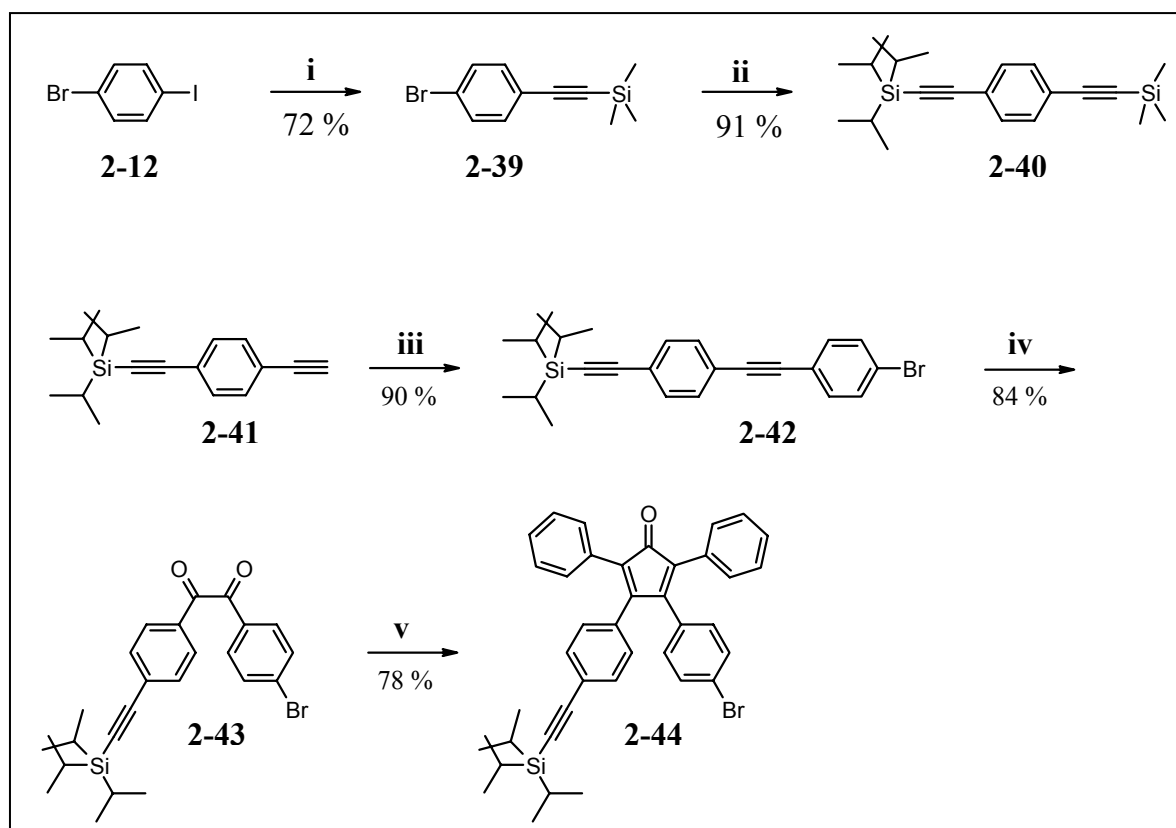


Abbildung 42: Syntheseweg zur Darstellung eines Wachstumsreagenz, das einen weiteren Bromsubstituenten trägt und der Einführung von Funktionen in das Gerüst von Polyphenylen-Dendrimern dient. **i:** 1.25 Äquivalente TMS-Acetylen, 0.1 Äquivalent PPh₃, 0.1 Äquivalent CuI, 0.05 Äquivalent Pd(PPh₃)₂Cl₂, Toluol/ Et₃N (1:3), 12 Std., RT, Argonatmosphäre. **ii:** 1.25 Äquivalente Tips-Acetylen, 0.1

Äquivalent PPh_3 , 0.1 Äquivalent CuI , 0.05 Äquivalente $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Toluol/ Et_3N (1:3), 12 Std., 80°C , Argonatmosphäre; Entschützung: 2N KOH , EtOH , 3 Std. RT iii: 1.25 Äquivalente 4-Bromiodbenzol, 0.1 Äquivalent PPh_3 , 0.1 Äquivalent CuI , 0.05 Äquivalent $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Toluol/ Et_3N (1:3), 12 Std., RT, Argonatmosphäre. iv: I_2 , DMSO , 190°C , 12 Std. v: 1 Äquivalent 2-10, Bu_4NOH , Toluol, 90°C , 15 min.

Die Bromfunktion kann in einem weiteren Schritt unter den Standardbedingungen aus *Kapitel 2.1.1.3* in einen Boronsäureester überführt werden, an welchen dann ein PMI-Chromophor in guten Ausbeuten unter bereits beschriebenen Bedingungen gekuppelt wird (vgl. *Abbildung 43*). Zum ersten Mal ist somit ein Grüstbaustein zugänglich, der neben einer Wachstumseinheit eine weitere Farbinformation trägt.

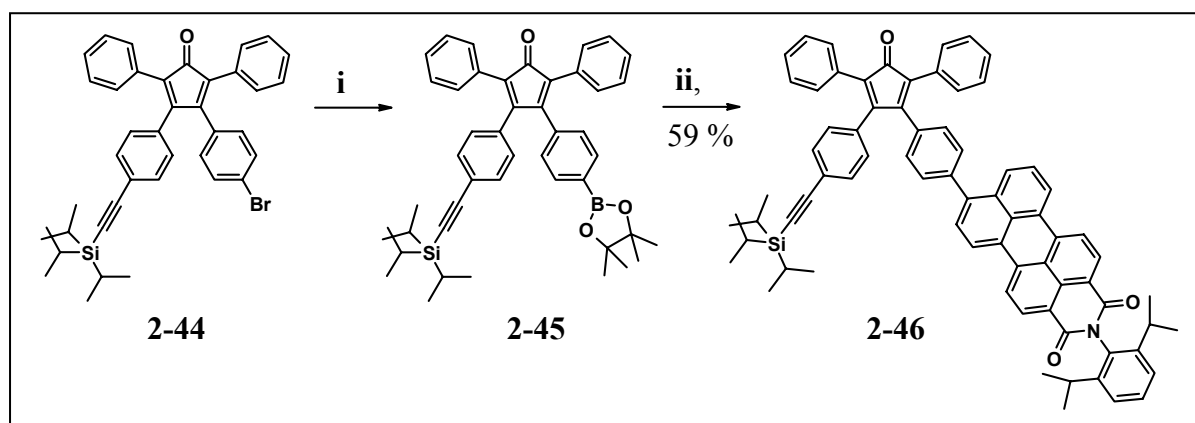


Abbildung 43: Darstellung eines photoaktiven Gerüstbausteins durch eine *Suzuki*-Kupplung von 2-44 an PMI-Br. i: 1.5 Äquivalente **2-20**, 3 Äquivalente KOAc , 5 % $\text{Pd}(\text{dppf})$, DMSO , 12 Std., 75°C , Argonatmosphäre. ii: 1.5 Äquivalente *PMI-Br*, 2M K_2CO_3 , Toluol, EtOH , 12 Std., 80°C , Argonatmosphäre.

Abbildung 44 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Gerüstbausteins **2-46** in THF. Die Protonen H-1 aus der bay-Region des PMI-Chromophors treten bei 8.59 bis 8.50 ppm als Multipllett in Resonanz. Bei 7.94 absorbiert das Proton H-2 mit einer Kopplungskonstanten von 8.37 Hz. Das Multipllett bei 7.6 ppm entspricht den restlichen Protonen H-3 des PMI-Chromophorgerüsts. Die Protonen aus der Imidstruktur des PMI-Chromophors und der Pentaphenyleinheiten des Tetraphenylclopentadienongerüsts absorbieren zwischen 7.45 und 7.04 ppm, wobei eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale nicht möglich ist. Das Septett bei 2.8 ppm ist den Methinprotonen der Isopropylgruppen des PMI-Chromophors zuzuordnen. Bei 1.14 ppm treten die Methinprotonen und die Methylgruppen der Triisopropylsilylschutzgruppe sowie die Methylgruppen des PMI-Chromophors mit einer relativen Intensität von 33 Protonen in Resonanz.

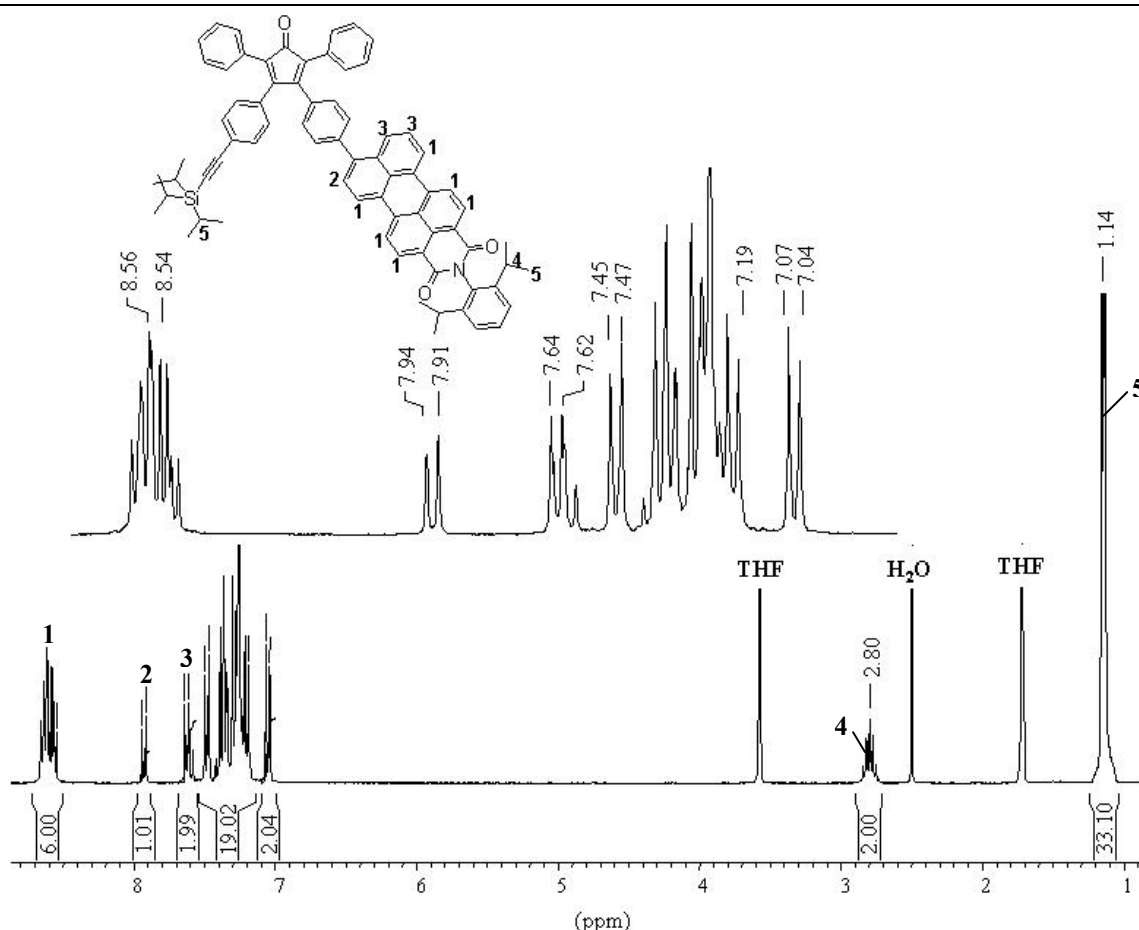


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum von **2-46** in d^8 -THF. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels eines H,H-COSY-Experiments (vgl. *Experimenteller Teil*).

2.3.2 Synthese funktionalisierter Dendrone

2.3.2.1 Synthese di- und tetrasubstituierter Dendrone

Die Synthese von unsymmetrischen Polyphenylen-Dendrimern der zweiten Generation kann ausschließlich unter Verwendung von Polyphenylen-Dendronen durchgeführt werden. Unfunktionalisierte Dendrone wurden erstmals von *U.-M. Wiesler* beschrieben.^[46] Deren Synthese erfolgte ausgehend von 1,4-Dibrombenzil (**1-25**), das in einer *Hagihara*-Kupplung zum entsprechenden Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil umgesetzt wird. Die Entschützung des Benzils verläuft in guten Ausbeuten in einem Gemisch aus KF in DMF, H_2O , CH_3COOH als Entschützungsreagenz. Unfunktionalisierte Dendrone entstehen nun, wenn 1,4-Diethynylbenzil **1-25** mit zwei unfunktionalisierten Cyclopentadienbausteinen **1-15** in einer *Diels-Alder*-Reaktion reagiert. Verwendet man statt des käuflichen, unfunktionalisierten Cyclopentadienons bromsubstituierte Bausteine (wie beispielsweise **2-11** und **2-16**), dann erhält man die entsprechende Di- oder Tetrabrombenzilverbindung **2-47** oder **2-50** (*Abbildung 45*) in guten Ausbeuten. Diese Benzilbausteine lassen sich durch einfaches Ausfällen aus Methanol aufreinigen.

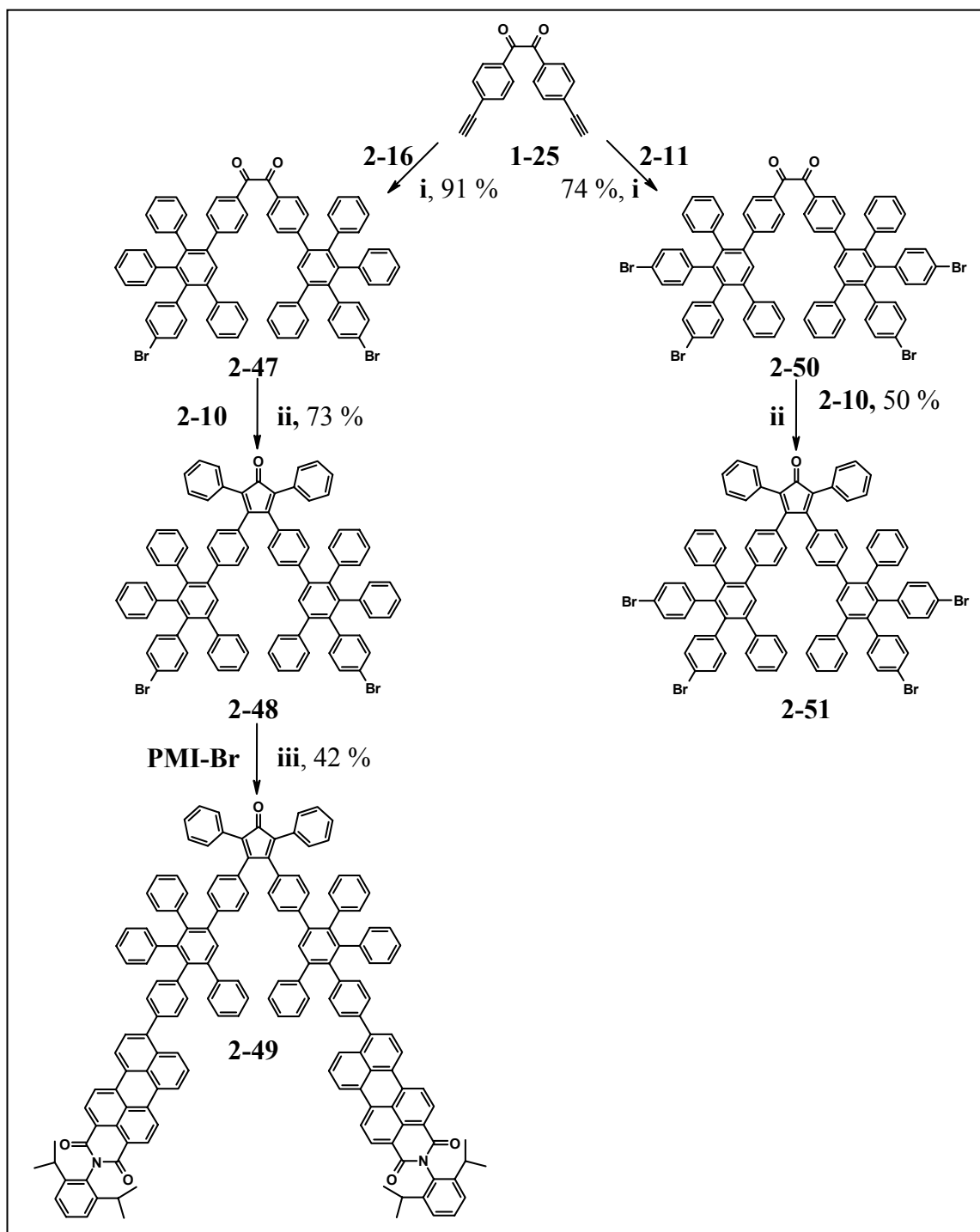


Abbildung 45: Syntheseweg zur Darstellung funktionalisierter Dendrimerräste (Dendrone) der zweiten Generation. Links: Synthese eines dibrom- bzw. diperylencarboxmonoimidfunktionalisierten Dendrons **2-49**. Rechts: Synthese eines tetrabromfunktionalisierten Dendrons. **i:** 3 Äquivalente **2-11** oder **2-16**, o-Xylol, 170°C, 12 Std. **ii:** Bu₄NOH, Toluol, 90°C, 50 min. **iii:** a) 1.5 Äquivalente **2-20**, 3 Äquivalente KOAc, 5 % Pd(dppf), DMSO, 12 Std., 75 °C, Argonatmosphäre b) 3 Äquivalente *Br-PMI*, 2M K₂CO₃, Toluol, EtOH, 12 Std., 80°C, Argonatmosphäre.

Die nachfolgende *Knoevenagel*-Kondensation verläuft unter den literaturbekannten Reaktionsbedingungen^[46] in mäßigen Ausbeuten. Diese Ausbeuten konnten für das Dibromdendron **2-48** unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel etwas verbessert werden, so daß nach 45 Minuten Reaktionszeit bei 90°C **2-48** in einer Ausbeute von 73 % nach chromatographischer Aufreinigung mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus PE/DCM (3:1) isoliert werden konnte. In diesem Fall könnte durch die höhere Reaktionstemperatur wahrscheinlich ein für die Kondensation nötiger höherer *cis*-Anteil erzielt werden. Auch optimierte Reaktionsbedingungen führten im Falle des Tetrabromdendrons **2-51** nur zu mäßigen Ausbeuten; diverse andere Funktionalitäten wie beispielsweise Methoxysubstituenten konnten nicht oder nur in sehr schlechten Ausbeuten dargestellt werden. Im vorhergehenden Abschnitt wurde aber bereits auf die Einführung von funktionellen Gruppen unter Verwendung des Bispinakolatodiboron-Reagenz eingegangen. Die Verfügbarkeit von bromfunktionalisierten Dendronen kann nun ebenfalls herangezogen werden, um eine Vielzahl weiterer funktioneller Gruppen in einer *Suzuki*-analogen Reaktion einzuführen.

Die Funktionalisierung eines Dibromdendrons mit PMI-Substituenten erfolgt beispielsweise durch die Umsetzung des entsprechenden Dibromdendrons **2-48** mit Bispinakolatodiboron **2-20**, wobei ein Dendron mit zwei geschützten Boronsäuregruppen entsteht (nicht abgebildet). Dieses kann dann mit Br-PMI unter den bereits beschriebenen Bedingungen für die Kupplung nach *Suzuki* verknüpft werden. Nach chromatographischer Aufreinigung mit DCM als Eluens erhält man ein funktionalisiertes Dendron **2-49**, das zwei PMI-Substituenten trägt, in guter Ausbeute (*Abbildung 45*).

2.3.2.2 Monofunktionalisierte Dendrone

Für die Synthese monofunktionalisierter Dendrone wird ein asymmetrisch substituierter Benzilbaustein benötigt. Dieser kann schnell und in guten Ausbeuten (73 %) erhalten werden, indem man eine statistische *Diels-Alder*-Cycloaddition mit äquimolaren Mengen Diethynylbenzil **1-25** und unfunktionalisiertem Tetraphenylcyclopentadienon **1-15** durchführt und das entstandene statistische Produktgemisch säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus DCM und PE (1:2) trennt. Das einfache *Diels-Alder*-Addukt **2-52** reagiert dann erneut mit dem monobromfunktionalisierten Cyclopentadienon **2-16**, wobei der monosubstituierte Benzilbaustein **2-53** in 90 % Ausbeuten erhalten wird. Die nachfolgende *Knoevenagel*-Kondensation von **2-53** mit Diphenylaceton **2-10** liefert das Dendron **2-54**, welches nur einen Bromsubstituenten trägt. Dieser neue Syntheseweg hat als einzige

Limitierung eine Ansatzgröße von maximal 1-2 g bei der ersten Cycloaddition, da bei größeren Eduktmengen die anschließende Trennung des Produktgemisches nicht mehr erfolgreich ist. Anschließend kann die Bromfunktion wieder dazu herangezogen werden, weitere Funktionalitäten, wie beispielsweise einen PMI-Chromophor, in einer palladiumkatalysierten Kupplung anzuknüpfen. **2-54** kann so nach chromatographischer Aufreinigung mit DCM als Eluens in 38 % Ausbeute als roter Feststoff isoliert werden.

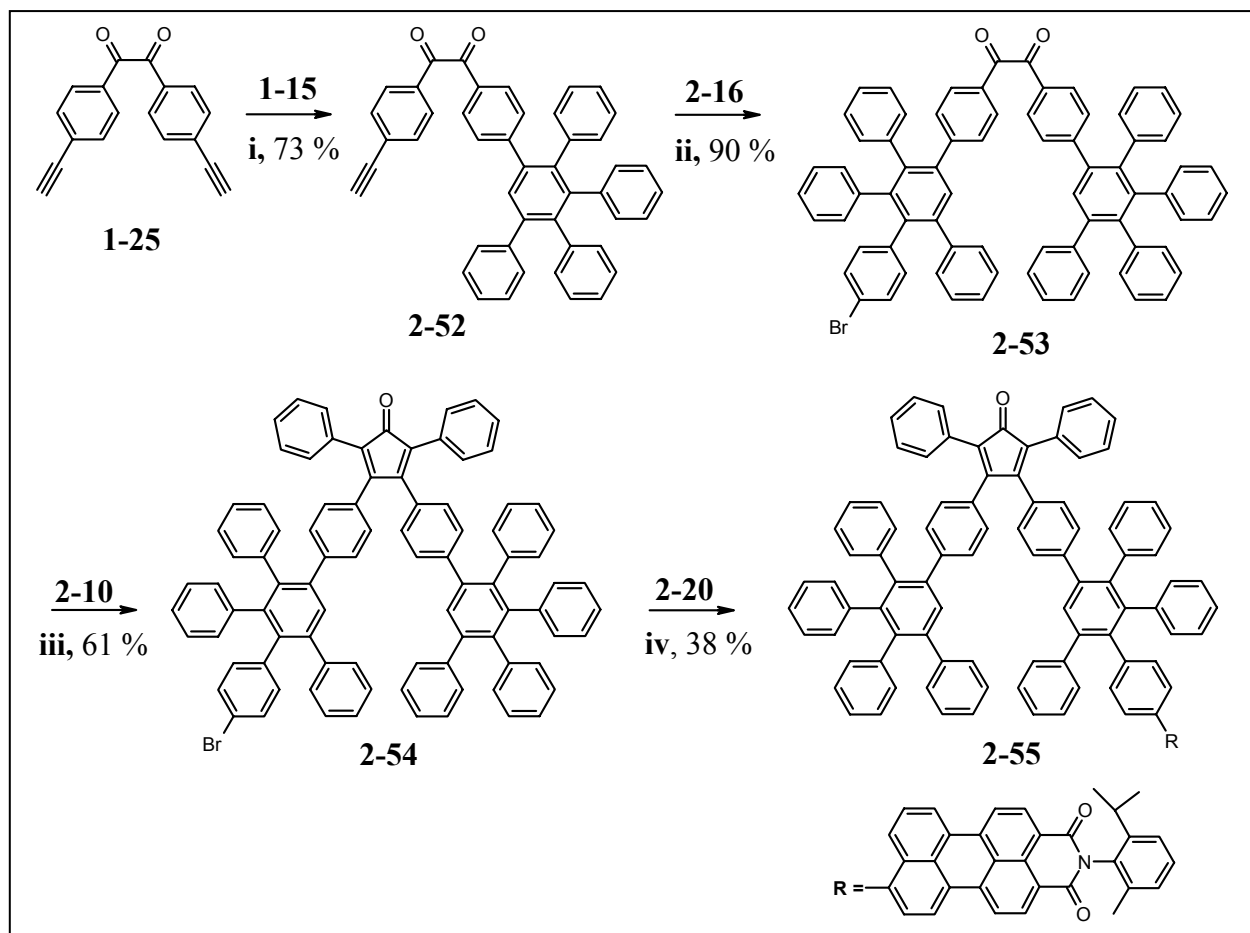


Abbildung 46: Synthese monofunktionalisierter Dendrimerräste der zweiten Generation. i: 1 Äquivalent **2-16**, o-Xylol, 170°C, 12 Std. ii: 1 Äquivalent. **2-10**, Bu₄NOH, Toluol, 90°C, 50 min. iii: a) 1.5 Äquivalente **2-20**, 3 Äquivalente KOAc, 5 % Pd(dppf), DMSO, 12 Std., 75 °C, Argonatmosphäre. b) 3 Äquivalente *Br-PMI*, 2M K₂CO₃, Toluol, EtOH, 12 Std., 80°C, Argonatmosphäre.

2.4 Resümee

In diesem Abschnitt wurden zwei Konzepte zur Desymmetrisierung strukturell unterschiedlicher Dendrimergerüste vorgestellt: Der erste Ansatz basierte auf der Brom-Iod-Selektivität der *Hagihara*-Kupplung an 4-Bromiodbenzol und führt zu einem hantelförmigen Dendrimer, das sich besonders als starrer Spacer z.B. für die Adsorption auf Oberflächen oder zur Erzeugung funktionaler Schichtsysteme eignen sollte. Über die zweite Route gelang die Einführung von Asymmetrie durch eine partielle Lithiierung des Tetraethinyltetraederkerns und anschließende chromatographische Trennung des statistischen Produktgemischs bestehend aus unterschiedlichen teilgeschützten Tetraederkernen. Von diesen teilgeschützten Kernbausteinen ausgehend lassen sich Polyphenylen-Dendrimere darstellen, deren Oberfläche unsymmetrisch funktionalisiert werden kann. Die Verwendung von zwei unterschiedlichen Cyclopentadienonbausteinen ermöglicht so den erstmaligen Zugang zu Polyphenylen-Dendrimeren, die zwei verschiedene Substituenten auf der Oberfläche tragen. Hierfür sind allerdings Cyclopentadienonbausteine erforderlich, die bereits die funktionellen Gruppen tragen. Um die aus vorhergehenden Arbeiten bekannte, aufwendige Funktionalisierung von Cyclopentadienonbausteinen zu vermeiden, konnte in dieser Arbeit erstmals ein universelles Konzept zur Funktionalisierung von Cyclopentadienonen und Dendronen über eine *Suzuki*-analoge Kupplung vorgestellt werden. Dadurch eröffnet sich der synthetische Zugang zu einer selektiven und ortsdefinierten Einführung einzelner Substituenten an der Oberfläche eines Dendrimers, wodurch systematische Studien über die Wechselwirkungen von Funktionen mit bekannten Abständen von wenigen Nanometern Länge durchgeführt werden können (*Kapitel 4*). Weiterhin konnte ein Gerüstbaustein dargestellt werden, durch den funktionelle Gruppen nun erstmals in das Gerüst von Polyphenylen-Dendrimeren eingeführt werden können. Alle der hier diskutierten Bausteine werden in den folgenden Kapiteln eine Anwendung finden.

Unter Verwendung der in diesem Kapitel vorgestellten Kern- und Cyclopentadienonbausteine lassen sich nun die Oberfläche und das Gerüst von Polyphenylen-Dendrimeren mit unterschiedlichen, nahezu beliebigen funktionellen Gruppen ausstatten. Dies eröffnet den Zugang zu strukturtreuen Makromolekülen, die eine definierte und für die jeweiligen Anforderungen maßgeschneiderte Nanoumgebung aufweisen.

Ausblick: Synthese höherer Generationen unsymmetrischer Polyphenylen-Dendrimere?

Die Synthese unsymmetrischer Dendrimere basierend auf dem Tetraederkern ist bislang auf die zweite Generation limitiert, da die Synthese von Dendrimerrästen der dritten Generation nicht erfolgreich ist.^[46] Dies liegt an dem Einfluß der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten des Benzilbausteins, wodurch die Polyphenylenarme bevorzugt eine *anti*-Konformation einnehmen, so daß während der *Knoevenagel*-Kondensation die vicinalen Carbonylgruppen des Benzils ebenfalls diese für eine zweifache *Knoevenagel*-Kondensation äußerst ungünstige Position einnehmen. Aufgrund der Größe der Polyphenylenarme ist eine schnelle Reorientierung in eine für den nukleophilen Angriff des Diphenylacetons günstige Konformation nicht möglich. Eine Möglichkeit, Dendrone höherer Generation zu synthetisieren, könnte mit der Darstellung eines zweifach bromierten Phenanthrenchinons erzielt werden. Dieses besitzt eine Einfachbindung zwischen den beiden Phenylsubstituenten und ist somit in der für eine erfolgreiche *Knoevenagel*-Kondensation benötigten *cis*-Konformation „eingefroren“.

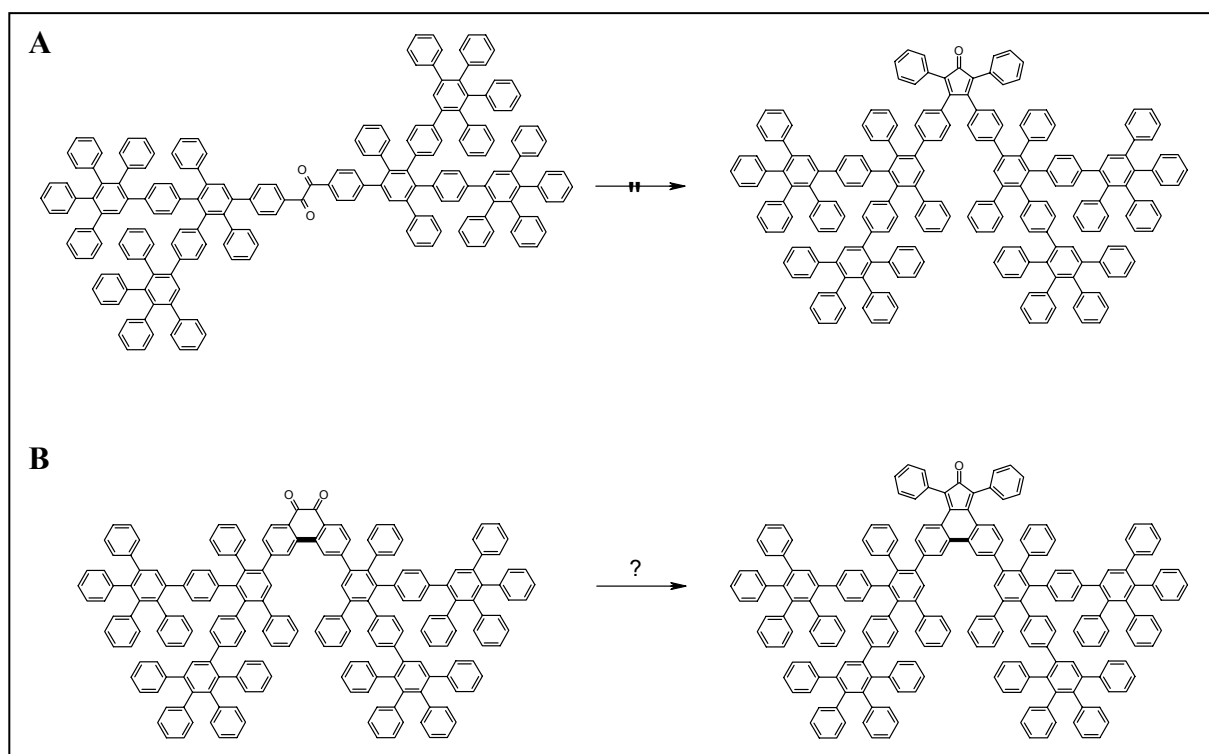


Abbildung 47: Synthese von Polyphenylen-Dendrimerrästen höherer Generation
a) Syntheseversuch von *U.-M. Wiesler* b) Hypothetische Synthesestrategie ausgehend von Phenanthrenchinon.

2.5 Bibliographie

- [1] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987.
- [2] P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 990.
- [3] M. Slany, M. Baradaji, M.-J. Casanove, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9764.
- [4] B. I. Voit, *Acta Polym.* **1995**, 46, 87.
- [5] S. Stevelmans, J. C. M. v. Hest, J. F. G. A. Jansen, D. A. F. J. v. Boxtel, E. M. M. d. B.-v. d. Berg, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7398.
- [6] C. Valerio, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Gittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2588.
- [7] A. I. Cooper, J. D. Londono, G. Wignall, J. B. McClain, E. T. Samulski, J. S. Lin, *Nature* **1997**, 389, 368.
- [8] R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, A. Romanowska, *Chem. Commun.* **1993**, 1869.
- [9] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, 266, 1226.
- [10] A. P. H. J. Schenning, C. Elissen-Roman, J.-W. Weener, M. W. P. L. Baars, S. J. van der Gaast, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8199.
- [11] R. H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *Chem. Commun.* **1993**, 1260.
- [12] R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3978.
- [13] P.-W. Wang, Y.-J. Liu, C. Devadoss, P. Bharati, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 237.
- [14] V. Balzani, S. Capagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 26.
- [15] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, 12, 1287.
- [16] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11496.
- [17] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *Polym. Prepr.* **1991**, 32, 623.
- [18] M. R. Bryce, P. de Miguel, W. Devonport, *Chem. Commun.* **1998**, 2565.
- [19] G. R. Newkome, C. D. Weis, C. N. Moorefield, G. R. Baker, B. J. Childs, J. Epperson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 318.
- [20] A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2339.
- [21] A. Thornton, D. Bloor, G. H. Cross, M. Szablewski, *Macromolecules* **1997**, 30, 7600.

- [22] G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354.
- [23] L. A. Baker, R. M. Crooks, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9034.
- [24] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9009.
- [25] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 752.
- [26] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [27] O. Mongin, A. Grossauer, *Tetrahedron* **1996**, *37*, 3825.
- [28] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1998**.
- [29] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [30] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, *persönliche Mitteilungen*.
- [31] N. Tschebotareva, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [32] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [33] A. Suzuki, S. Saveda, T. Saegusa, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1505.
- [34] T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- [35] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- [36] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
- [37] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2413.
- [38] G. Mirhov, *persönliche Mitteilungen* **2001**.
- [39] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [40] T. Gensch, J. Hofkens, A. Heirmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3752.
- [41] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Kohn, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278.
- [42] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [43] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chemistry* **2001**, *in press*.
- [44] C. B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60.
- [45] S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 74.
- [46] U. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1999**, *22*, 2293.

3 Einfluß des Dendrimergrundgerüsts – Rigidität *versus* Flexibilität

3.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl neuer Dendrimerarchitekturen in der Literatur beschrieben. Einige wenige entwickelten sich zu sogenannten *Standardarchitekturen*, die nicht nur von ihren Entdeckern, sondern inzwischen auch von einer Vielzahl anderer Arbeitsgruppen verwendet werden. Diesen Status erreichten beispielsweise die von *Fréchet* et al. eingeführten und unter dem Namen „*Fréchet-Typ*“-Dendrimere bekannten Polyarylether-Strukturen, *Meijers* und *Vögtle*s Polypropylenimin-Dendrimere, *Tomalia*s Starburst-Dendrimere (Polyamidoamin: *PAMAM*), die von *Moore* eingeführten Phenylacetylen-Dendrimere und die sowohl von *Miller* und *Neenan* als auch von *Müllen* entwickelten Polyphenylen-Dendrimere (*Abbildung 48*).

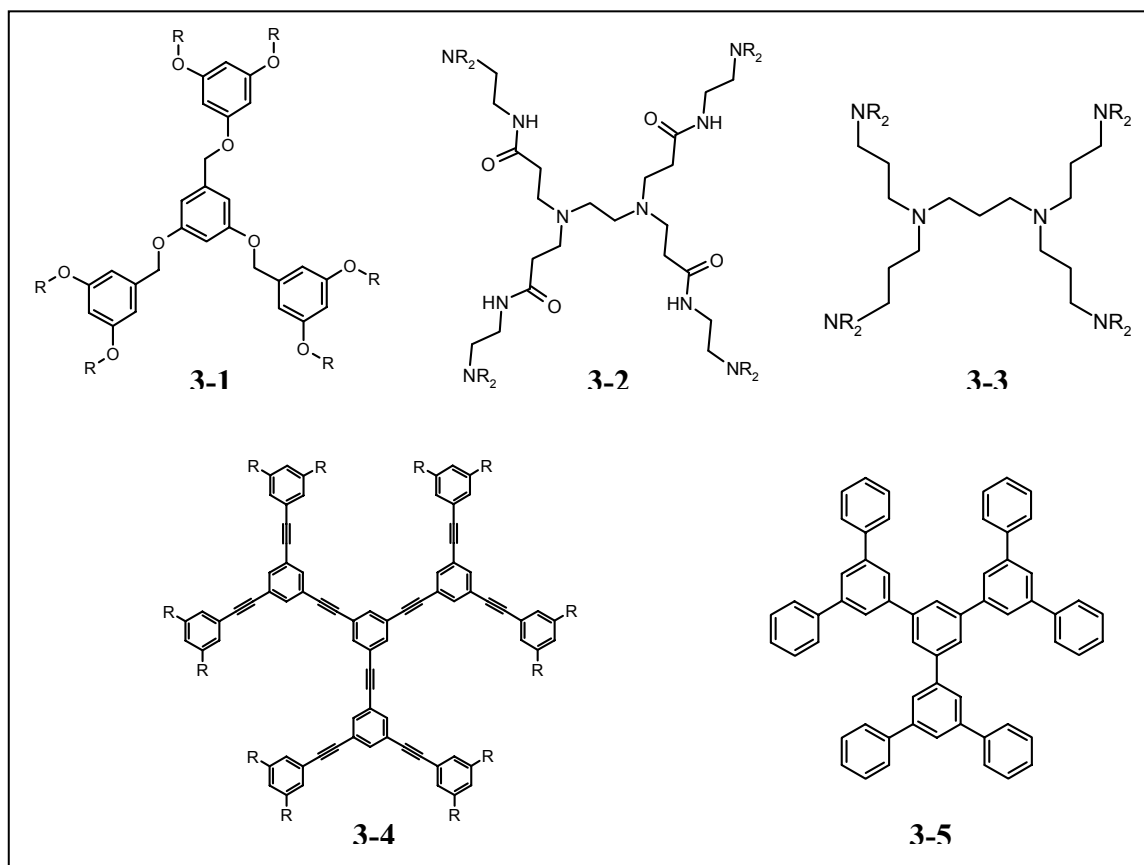


Abbildung 48: Strukturausschnitte einzelner klassischer Dendrimergrundgerüste.

Das dendritische Grundgerüst nimmt eine entscheidende Rolle ein, wenn man die dreidimensionale Struktur von Dendrimern in Lösung oder im Festkörper beschreiben möchte. In den letzten Jahren wurden viele Studien veröffentlicht, in denen die Position der Dendrimeräste oder der terminalen Gruppen sowie die Ausbildung von Hohlräumen im Dendrimer diskutiert wurden. Wenn man ein Dendrimer beispielsweise als Träger von Funktionen, zur Abschirmung von funktionellen Gruppen im Inneren oder als Wirt für die Aufnahme von Gastmolekülen verwenden möchte, dann ist es unerlässlich, die oben genannten Charakteristika des betreffenden Dendrimers zu kennen. In der Vergangenheit wurden zahlreiche sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen an Polyarylether-, PAMAM- und Polypropylenimin-Dendrimern vorgenommen, die einen guten Überblick über die dreidimensionale Struktur dieser eher flexiblen Dendrimere sowohl in Lösung als auch im Festkörper lieferten.

Erste allgemeine theoretische Betrachtungen über den Aufenthaltsort der dendritischen Endgruppen wurden von de Gennes und Hervet berichtet.^[1] Sie verwendeten ein SCF-Modell (*SCF = Self Consistent Field*) unter der Annahme, daß die Monomereinheiten jeder Generation vollständig ausgestreckt vorliegen, und in welchem die Endgruppen des Dendrimers in konzentrischen Kreisen um den Dendrimerkern herum angeordnet sind. In der heutigen Literatur werden Dendrimere immer noch bevorzugt in dieser sehr gefälligen, symmetrischen Darstellungsform, die diesem Modell zu Grunde liegt, abgebildet. Nach de Gennes und Hervet können Dendrimere bis zu einer vorhersagbaren Generation wachsen, wobei die Dichte in der Peripherie des Dendrimers am höchsten ist. Zahlreiche theoretische Studien von Lescanec und Muthukumar deuteten allerdings auf einen monotonen Dichteabfall vom Zentrum in Richtung Dendrimeroberfläche hin, den sie als Resultat eines starken Rückfaltens der Dendrimeräste ins Innere des Dendrimers interpretierten.^[2] Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch Mansfield und Klushin^[3] und Boris und Rubinstein.^[4] Letztere veröffentlichten eine allgemeine Studie über flexible Dendrimere, nach der die terminalen Gruppen im gesamten Dendrimervolumen gleichmäßig verteilt sind. Darüber hinaus wurden zahlreiche theoretische Studien an speziellen Dendrimergerüsten veröffentlicht, wie beispielsweise die Rechnungen von Naylor^[5] et al. an PAMAM-Dendrimern oder von Miklis et al.^[6] und Cavallo und Fraternali^[7] an Polypropylenimin-Dendrimern. Mit Ausnahme der Betrachtung von de Gennes und Hervet deuten alle Computergestützten Simulationen auf ein Rückfallen der Dendrimeräste ins Innere hin, wobei sich dieser Trend mit wachsender Dendrimergeneration verstärken sollte.

Erste experimentelle Untersuchungen wurden von *Mourey* unter Anwendung der mit der differentiellen Viskosimetrie gekoppelten Gelpermeationschromatographie (GPC) durchgeführt.^[8] Sie beobachteten, daß die intrinsische Viskosität bei Polyarylether-Dendrimeren des *Fréchet-Typs* in etwa linear mit der Dendrimergeneration anwächst. Zusätzlich wurde ein Maximum der intrinsischen Viskosität als Funktion des Molekulargewichts gefunden. Beide Trends konnten mit dem oben erwähnten Modell des „Dendrimers mit zurückgefalteten Endgruppen“ von *Lescanec* und *Muthukumar* erklärt werden.^[2] Die meisten experimentellen Studien lieferten ausschließlich qualitative Eigenschaften des Dendrimers – mit Ausnahme der *solid-state rotational-echo double-resonance* (REDOR) NMR-Experimente von *Wooley*.^[9] In dieser Arbeit konnte für Dendrimere der dritten, vierten und fünften Generation ein mittlerer intramolekularer Abstand von 12 Å zwischen dem Fokus und der Peripherie ermittelt werden. Diese Resultate belegten quantitativ das Rückfalten der terminalen Dendrimeräste in das Innere des Dendrimers. Weitere Meßmethoden, wie z. B. die Fluoreszenzdepolarisation^[10], Fluoreszenzlöschung^[11, 12], SAXS^[13] oder SANS^[14] bestätigen die flexible Natur von Dendrimeren mit aliphatischem Grundgerüst und die Tendenz zu einem Rückfalten der Dendrimeräste.

Diese Situation sieht allerdings dann anders aus, wenn die Endgruppen Funktionen aufweisen, die beispielsweise durch π - π -Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte, Wasserstoffbrücken oder hydrophobe Effekte miteinander kommunizieren können. In diesem Fall ordnen sich die terminalen Gruppen auf der Dendrimeroberfläche an, wodurch ein Rückfalten verhindert wird. Dies konnten *Meijer* et al. eindrucksvoll durch die Synthese und Kristallstruktur einer ersten Dendrimergeneration mit N-t-Boc geschützten Glycinsubstituenten demonstrieren, die eine sphärische Gestalt besitzt, bei der sich die dendritischen Endgruppen nahe beieinander auf der einen Seite des Sphäroids und die Kernatome auf der anderen Seite befinden.^[15] Somit läßt sich zusammenfassen, daß die Lage der dendritischen Endgruppen von *flexiblen* Dendrimeren sowohl von dem Grundgerüst des betrachteten Dendrimers als auch von der Art der terminalen Substituenten selbst abhängt.

Aus dieser Einführung geht hervor, daß sich die meisten bislang veröffentlichten Untersuchungen mit der Strukturaufklärung von flexiblen Dendrimeren beschäftigen. Aus diesem Grund waren lange Zeit nur wenige Informationen über die sogenannten *rigiden* oder *formstabilen* Dendrimere (vgl. *Einleitung*) zugänglich. In der jüngsten Vergangenheit wurden allerdings einige interessante Studien an Polyphenylen-Dendrimeren durchgeführt (vgl. *Kapitel 1.2.3*).^[16] Hierbei kamen verschiedene Untersuchungsmethoden wie beispielsweise

die PF-AFM^[17], Festkörper-NMR-^[18] oder die Positronenauslöschungsspektroskopie^[19] zum Einsatz, die eindrucksvoll belegten, daß es sich bei diesen Dendrimern um inhärent steife Nanopartikel handelt, bei denen kein Rückfalten der Dendrimeräste beobachtet werden kann und die stabile Hohlräume im Inneren des Dendrimers ausbilden^[19].

In diesem Kapitel werden weitere grundlegende Charakteristika des Polyphenylen-Dendrimergerüsts diskutiert. Insbesondere wird die Lage terminaler Substituenten, die zur Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen neigen, studiert. Weiterhin soll die Eignung von Polyphenylen-Dendrimern hinsichtlich der Ausbildung einer hydrophoben Nanoumgebung zur räumlichen Abschirmung ausgedehnter Funktionalitäten thematisiert werden. Hierfür werden sowohl die Oberfläche als auch das Zentrum von Polyphenylen-Dendrimern mit geeigneten Fluoreszenzsonden ausgestattet, die sekundäre Wechselwirkungen mit sich selbst eingehen können. Durch diesen „Kunstgriff“ lassen sich eventuelle Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen von Polyphenylen-Dendrimern studieren als auch die Bewegung der Dendrimeräste selbst verfolgen. Wie der Titel dieses Kapitels bereits andeutet, liegt ein Hauptaugenmerk auf einer vergleichenden Diskussion mit bereits literaturbekannten Dendrimern, die auf chemisch unterschiedlichen Grundgerüsten basieren. Diese Betrachtungen sind erforderlich, um den späteren Erfolg bei der Verwendung von Polyphenylen-Dendrimern als *neuartige* Nanoträger und die Abschirmung von funktionellen Gruppen bereits im Voraus abschätzen zu können. Seit der Weiterentwicklung vieler physikalischer Meßapparaturen besteht ein deutlicher Bedarf an nanometergroßen Molekülen als Abstandhalter, welche sich für Studien hinsichtlich der Interaktionen von Funktionen mit bekannten Abstand voneinander eignen. Hierfür werden spezielle Anforderungen an den Nanoträger gestellt, wie z.B. eine einfache Funktionalisierbarkeit oder eine genaue Kenntnis der räumlichen Anordnung und des Aufenthaltsortes der terminalen Substituenten, die von den meisten der bislang veröffentlichten Dendrimere nicht erfüllt werden. Am Ende dieses Kapitels sollte demnach eine Aussage darüber zu treffen sein, ob die Verwendung von Polyphenylen-Dendrimern im Gegensatz zu anderen Dendrimertypen neue Möglichkeiten sowohl als Träger als auch zur Abschirmung von Funktionen eröffnen.

3.2 Oberflächenfunktionalisierung

3.2.1 Dendritische Multichromophorsysteme

Die Funktionalisierung von Makromolekülen mit Chromophoren ermöglicht einen indirekten Einblick in die Struktur und Dynamik dieser Systeme. So wurde beispielsweise Hydroxypropylcellulose^[20] und Polypropylenimin^[21] mit Pyren als fluoreszenter Probe markiert, wobei sowohl intermolekulare als auch intramolekulare Wechselwirkungen der Farbstoffe im Polymer studiert werden konnten. In der Literatur wurden derartige Untersuchungen auch an einigen Dendrimeren basierend auf unterschiedlichen Gerüsttypen durchgeführt. *Vögtle* et al. waren die ersten, die ein Dendrimer mit sechs peripheren Azobenzolgruppen darstellen konnten.^[22] Die Synthese der Azobenzol Dendrimeren war bis zur vierten Generation erfolgreich, was einer Anzahl von 32 Azobenzoleinheiten auf der Oberfläche des Dendrimers entsprach. Derart funktionalisierte Dendrimeren zeigten eine reversible E/Z-Isomerisierung bei Einstrahlung von UV-Licht. Trotz der räumlichen Nähe der Azobenzolgruppen auf der Dendrimeroberfläche wiesen die Quantenausbeute des Isomerisierungsprozesses sowie die Änderung des Absorptionsverhaltes keine wesentlichen Unterschiede zu einer entsprechenden monomeren Verbindung auf.^[23]

Kurz darauf veröffentlichten *Vögtle* et al. Polypropylenimin-Dendrimeren mit einer hohen Anzahl von Dansylchromophoren auf der Oberfläche. Leider wurden diese als sehr fluoreszent bezeichneten Dendrimeren nicht in Bezug auf eine Änderung der Fluoreszenzintensität mit steigender Generationszahl und somit Chromophorzahl studiert; auch wurden keine Fluoreszenzquantenausbeuten veröffentlicht. Weiterhin konnten von *Meijer* et al. fünf Dendrimergenerationen mit Porphyrin-Substituenten in der Peripherie beschrieben werden.^[24] Diese Dendrimeren zeigten ein recht komplexes photophysikalisches Verhalten, so daß für jede der betrachteten Dendrimergenerationen ein eigenes Modell entwickelt werden mußte. Diese Systeme sollen erst in einem späteren Kapitel (*Kapitel 4.2.4*) ausführlicher diskutiert werden. In den vergangenen Jahren wurden diverse flexible Dendrimeren mit Naphthyl- bzw. Pyrenylsubstituenten ausgestattet, und es konnten einige wichtige neue Aspekte über die Dynamik der Endgruppen in Dendrimeren herausgearbeitet werden. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in diesem Abschnitt noch detailliert Bezug genommen werden.^[25-27] Vor kurzem wurde die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren, basierend auf einem Biphenylkern, und deren Funktionalisierung mit PMI-Chromophoren berichtet. Diese Multichromophore zeigten nicht nur eine wesentlich stärkere Fluoreszenz als ein einzelner PMI-Chromophor, sondern es konnte darüber hinaus ein

kollektives Verhalten der Farbstoffe beobachtet werden, das bisher auch schon bei anderen, stark gekoppelten Systemen wie beispielsweise J-Aggregaten^[28], Lichtsammelkomplexen von Bakterien^[29, 30] und konjugierten Polymeren^[31] beschrieben wurde. Allerdings wiesen die spektroskopischen Eigenschaften dieser rigiden Dendrimere auf eine deutliche Interaktion der Chromophorsubstituenten hin, was u.a. in der möglichen Flexibilität des Biphenylkerns als auch dem Substitutionsmuster der PMI-Chromophore (die *meta*-Substitution) begründet liegen könnte. Somit konnte bislang noch kein rigides Dendrimer als Träger für Chromophorsubstituenten verwendet werden, bei dem bei Erhöhung der Chromophorzahl keine intramolekulare Fluoreszenzlöschung stattfindet.

3.2.2 Dendritische Multichromophore basierend auf einem starren Dendrimergerüst

3.2.2.1 Synthese

In diesem Abschnitt soll die Synthese von fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimern basierend auf einem Tetraederkern beschrieben werden. Im Gegensatz zum Biphenylkern bewirkt der Tetraederkern, daß globulare Nanopartikel mit einem starren Grundgerüst entstehen. In *Kapitel 2* wurde bereits die Synthese PMI-funktionalisierter Cyclopentadienonbausteine beschrieben. Diese dienen während der Dendrimer-synthese als funktionale Terminierungsreagenzien, d.h. bei Anwendung dieser Bausteine im letzten Schritt der Synthese kann kein weiteres Dendrimerwachstum mehr stattfinden, da eine definierte Anzahl von Chromophoren auf der Oberfläche eingeführt werden. Die Synthese verschiedener Generationen ethinylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere basierend auf dem Tetraederkern **1-20** konnte bereits erfolgreich beschrieben werden.^[16, 32] Die in diesem Kapitel verwendeten Kernbausteine sowie die ethinylfunktionalisierten Dendrimere für den Aufbau höherer Dendrimergenerationen wurden nach einer Synthesevorschrift von *U.-M. Wiesler* dargestellt.^[16] So reagiert der ethinylfunktionalisierte Tetraederkern **1-20** in einer vierfachen *Diels-Alder*-Cycloaddition mit einem Cyclopentadienonbaustein **2-33**, der einen PMI-Substituenten trägt. Dazu wird das **2-33** in einem 1,5-fachen Überschuß pro Ethinylfunktion des Kernbausteins eingesetzt und reagiert mit diesem bei 170 °C in *o*-Xylol. Nach zwölf Stunden Reaktionszeit wird das Rohprodukt aus Methanol gefällt und durch Säulenchromatographie mit DCM als Eluens aufgereinigt, wobei nicht umgesetztes Cyclopentadienon zurückgewonnen werden kann. Nach Abtrennung des verwendeten Cyclopentadienonüberschuß wird das Dendrimer mit THF von der Säule eluiert, wonach man das Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation **3-6**, welches vier Perylenmonoimid-

Chromophore auf der Oberfläche trägt, in 93 % Ausbeute erhält (vgl. *Abbildung 49*). Bei dieser Reaktion können fünf Konstitutionsisomere (Diskussion der Isomerenbildung vgl. *Kapitel 4*) gebildet werden, auf deren Geometrie und optischen Eigenschaften aber erst an späterer Stelle eingegangen werden soll (vgl. *Kapitel 4.2.2.3*).

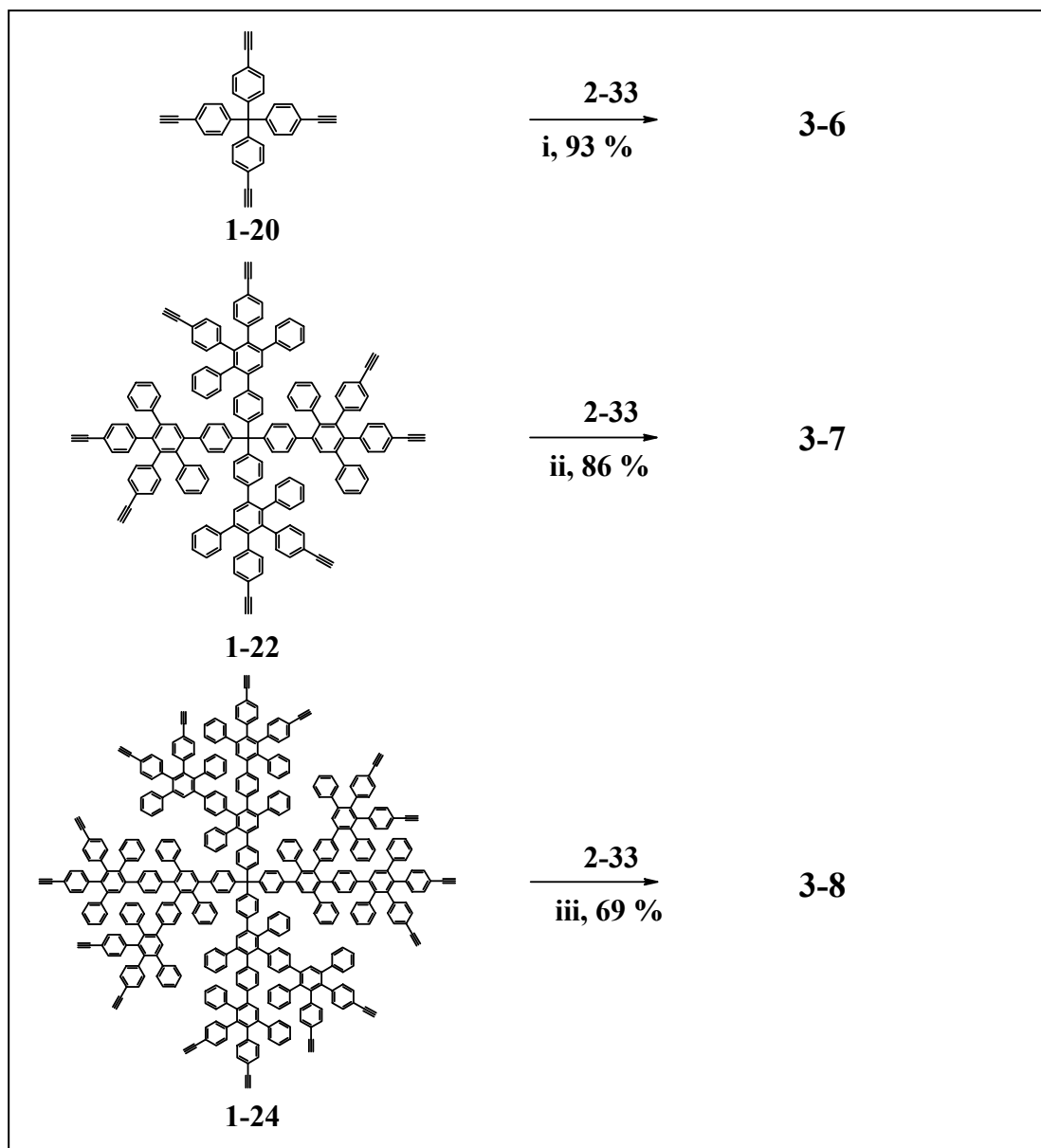


Abbildung 49: Darstellung der ersten, zweiten und dritten Dendrimergeneration mit vier, acht und sechzehn PMI-Substituenten auf der Oberfläche. i) o-Xylol, 170°C, 12 h. ii) o-Xylol, Diphenylether (1:1), 190°C, 3 d.

Für die Synthese des G2-Dendrimers **3-7** basierend auf dem Tetraederkern werden das octaethynylfunktionalisierte G1-Dendrimer **1-22** und das Cyclopentadienon **2-33** verwendet (*Abbildung 49*). Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Synthese des G1-Dendrimers **3-6**. Das G2-Dendrimer mit acht PMI-Chromophoren in der Peripherie wird auf

diesem Weg in einer Ausbeute von 86 % als leuchtend roter Feststoff erhalten. Die Synthese des G3-Dendrimers **3-8** erfolgt durch Reaktion des hexadecaethinylfunktionalisierten G2-Polyphenylen-Dendrimers **1-22** mit 2,5 Äquivalenten des Cyclopentadienon-Bausteins **2-33** bezogen auf jede vorhandene Ethinylfunktion. Hierbei wird ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol und Diphenylether im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Nach drei Tagen Reaktionszeit bei ca. 190°C ist die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch kann durch Säulenchromatographie mit DCM als Eluens aufgearbeitet werden, wonach man das G3-Dendrimer **3-8** mit 16 Chromophoren in der Peripherie in 69 % Ausbeute erhält. In *Abbildung 50* sind die in dieser Arbeit neu synthetisierten, fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimere basierend auf dem Tetraederkern wiedergegeben.

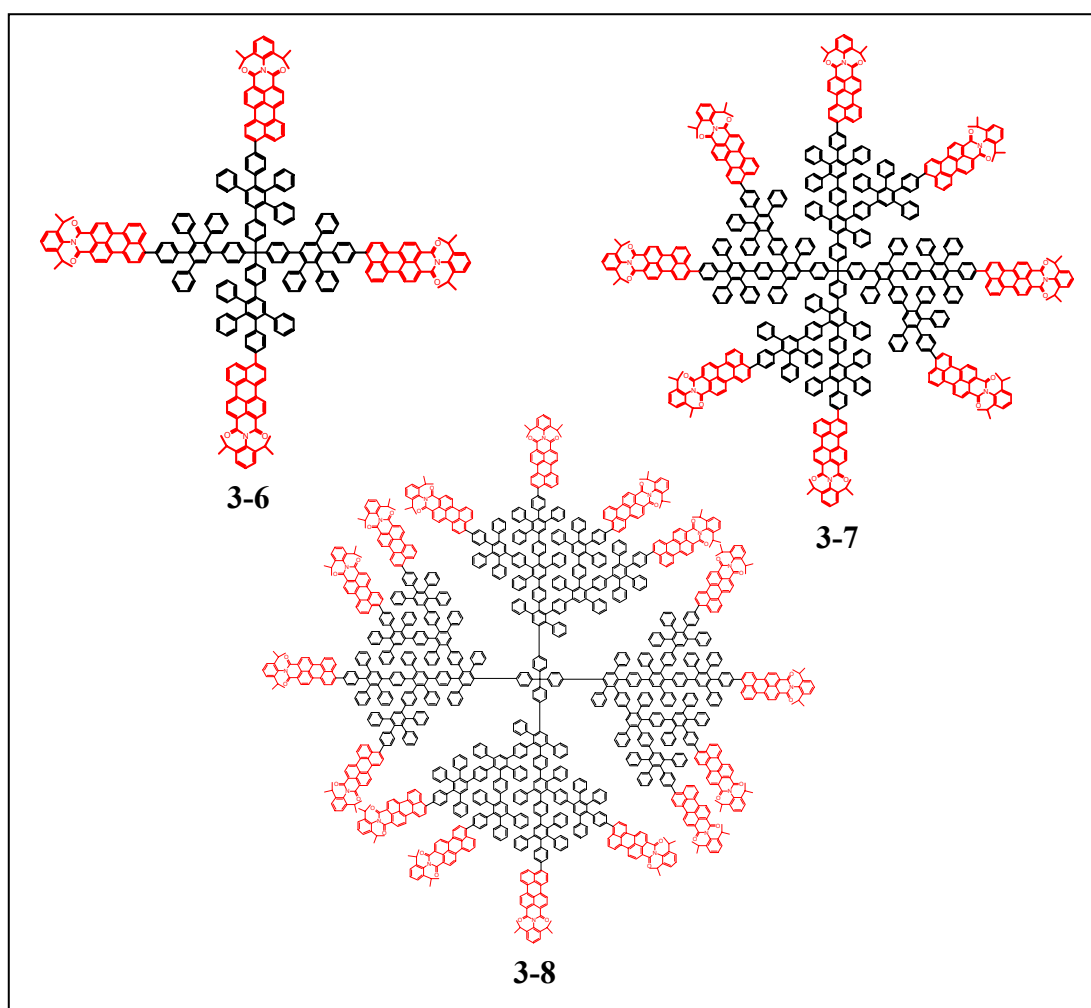


Abbildung 50: Übersicht über die ersten drei Generationen eines tetraedrischen Polyphenylen-Dendrimers, das vier, acht oder sechzehn PMI-Chromophore trägt.

3.2.2.2 Charakterisierung

Massenspektrometrie

Die Reinheit und Strukturperfektion der Zielmoleküle **3-6** bis **3-8** lassen sich sehr gut anhand der ^1H -NMR- und der Massenspektren diskutieren. Das Maldi-Tof-Spektrum von **3-8** kann *Abbildung 51* entnommen werden. Man erkennt nur ein Signal, das dem berechneten Molekulargewicht der Verbindung **3-8** entspricht. Die Abwesenheit von Signalen bei niedrigerer Masse deutet darauf hin, daß sich die Reaktanden vollständig umgesetzt wurden. Als Matrix wurde für diese Messung 1,8,9-Trihydroxyanthracen verwendet.

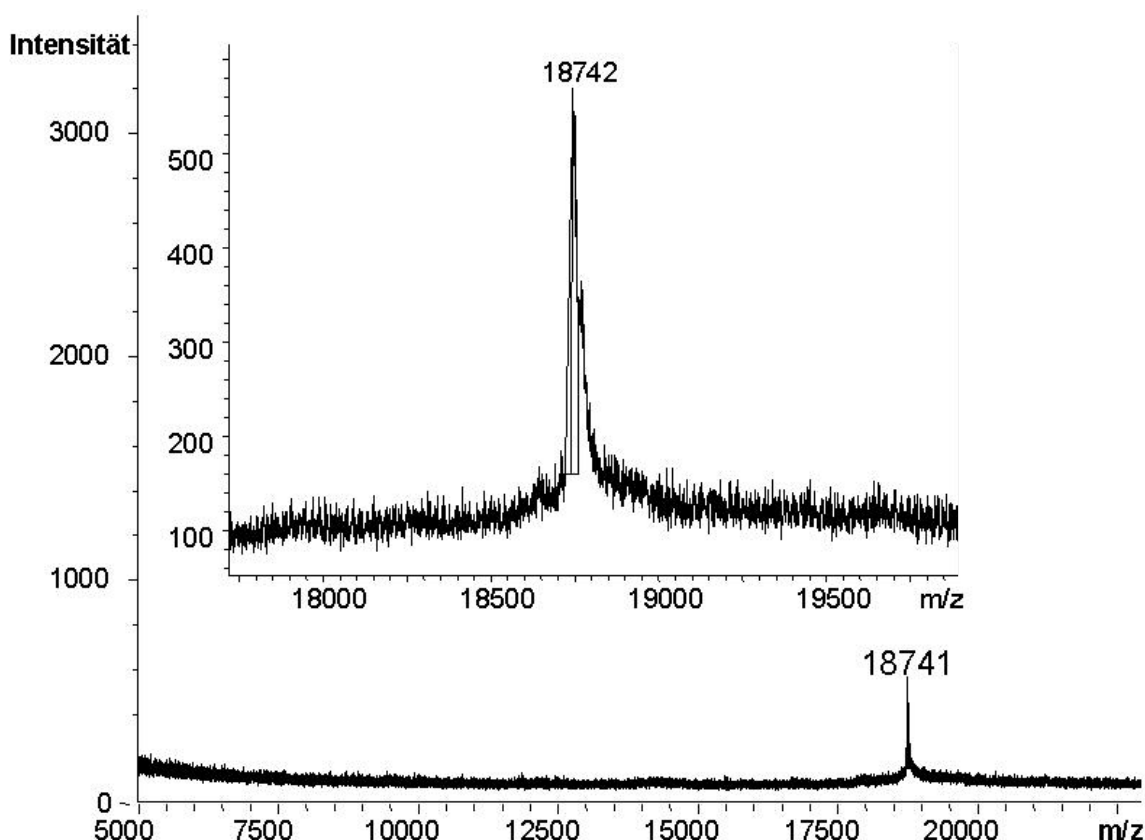


Abbildung 51: MALDI-Tof-Massenspektrum von Dendrimer **3-8** mit sechzehn PMI-Chromophoren auf der Oberfläche.

NMR-Spektroskopie

Exemplarisch soll im folgenden das ^1H -NMR-Spektrum des Dendrimers **3-7**, das acht PMI-Chromophore auf der Oberfläche trägt, diskutiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **3-7** zeigt zwei Signalgruppen im aromatischen und zwei Signalgruppen im aliphatischen Bereich. Die erste Signalgruppe bei tiefem Feld von $\delta = 8.7$ bis 8.2 ppm, welche eine Signalintensität von 48 Protonen aufweist, entspricht den Protonen H-1 des PMI-Chromophors (vgl. *Abbildung 52*). Die zweite Signalgruppe mit einem Integral von 278 Protonen repräsentiert eine Überlagerung der Protonen des Polyphenylengerüsts und der aromatischen Protonen H-

2 des PMI-Chromophors. Bei hohem Feld erkennt man zwei verbreiterte Signale bei $\delta = 2.77$ und 1.18 ppm. Diese Resonanzen werden den *Isopropylgruppen* der Imidstruktur des Chromophors zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum des Cyclopentadienons **2-33** erscheinen diese Signale noch als Multipllett und Dublett. Diese charakteristische Aufspaltung geht im ^1H -NMR-Spektrum des G2-Dendrimers verloren. Trotzdem beweist das ^1H -NMR-Spektrum des G2-Dendrimers **3-7** aufgrund seiner Intensitätsverhältnisse der einzelnen Signalgruppen, daß sich acht PMI-Substituenten auf dem dendritischen Polyphenylengerüst der zweiten Generation befinden. So kann die Funktionalisierung der Dendrimere mittels NMR-Spektroskopie einfach nachgewiesen werden, wenn die NMR-Signale der Funktionen von denen des Dendrimers zumindest teilweise separiert sind.

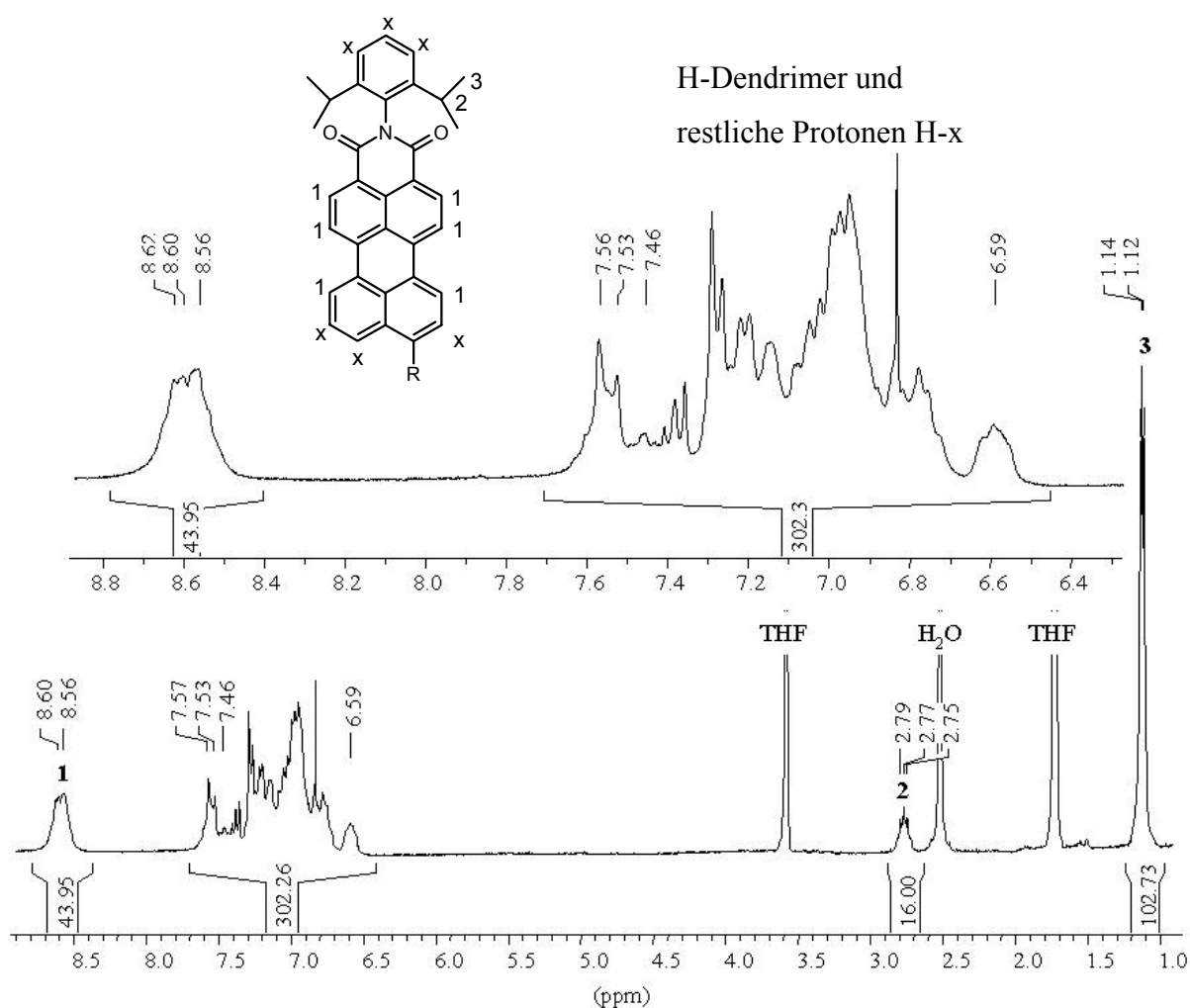


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum des Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation **3-7** mit acht PMI-Chromophoren auf der Oberfläche (413 K, Tetrachlorethan, 500 MHz).

Thermische Stabilität

Die Polyphenylen-Dendrimere **3-6**, **3-7** und **3-8** besitzen erwartungsgemäß eine sehr hohe thermische Stabilität. Ihre Zersetzungstemperaturen unter Luftzutritt liegen bei 623 °C (**3-8**) und die Kurven der thermogravimetrischen Analysen (TGA) weisen jeweils nur eine Stufe auf. Die mit den Zersetzungen einhergehenden Massenverluste lassen sich keinen charakteristischen Gruppen zuordnen. *Abbildung 53* zeigt als Beispiel die TGA der dritten Dendrimergeneration mit sechzehn PMI-Substituenten auf der Oberfläche.

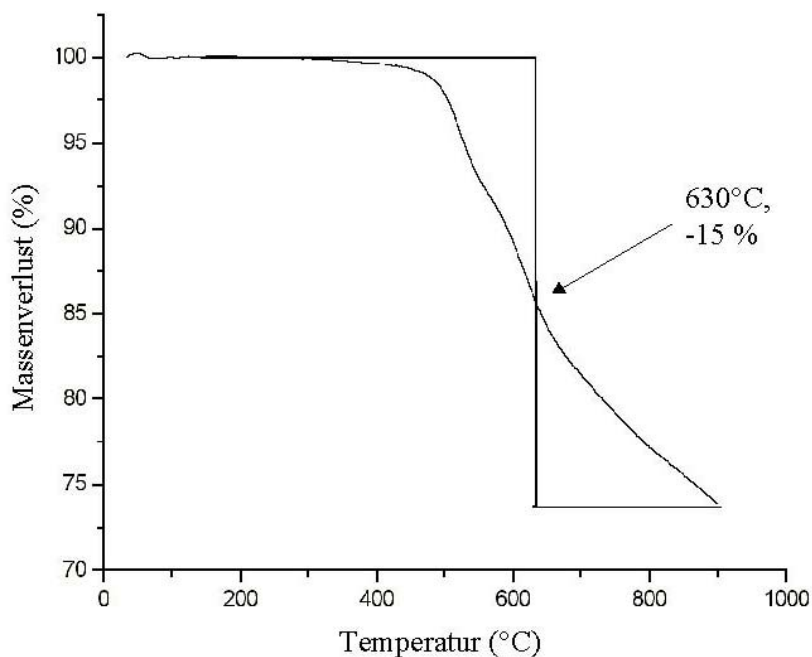


Abbildung 53: TGA von **3-8**. Das Dendrimer zersetzt sich unter Luftzutritt bei 630 °C.

3.2.2.3 Visualisierung

Die dreidimensionalen Strukturen der Dendrimere **3-6**, **3-7** und **3-8** konnten unter Verwendung des Programmpackets HyperChem 6.0 von *Hypercube Inc.* ermittelt werden. Für die erste und zweite Generation wurden die unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere unter Verwendung einer Moleküldynamiksimulation separat minimiert. Für die Energieoptimierung wurden im Falle der ersten Generation 250 nach dem Zufallsprinzip erhaltene Konformere ausgesucht und energieminiert. Wegen des hohen rechnerischen Aufwandes konnten für die höheren Generationen wiederum nur Rotationskonformere um ausgewählte Bindungen als Konformere in Betracht gezogen und minimiert werden. Die stabilsten Konformere wurden weiterhin einer NVT-Moleküldynamiksimulation unterzogen. Dabei wurden die Moleküle zuerst auf eine Temperatur von 300 K „erwärmt“, danach wurde die Geometrie bei 300 K für 10 ps äquilibriert. Zuletzt wurde bei dieser Temperatur 350 ps

lang die Änderung der Winkel, θ_1 , θ_2 , θ_3 und θ_4 verfolgt (vgl. *Abbildung 54*). Während die Energien der Konformere des unfunktionalisierten Dendrimers der ersten Generation Abweichung von weniger als 5 kcal/mol aufweisen, beträgt die maximale Energiedifferenz der Konformere des Dendrimers der zweiten und dritten Generation ca. 21 kcal/mol und hängt stark von der Konformation des ihr zugrundeliegenden Dendrimers der ersten Generation ab. Weitere Details dieser Rechnungen können der Literatur entnommen werden.^[33]

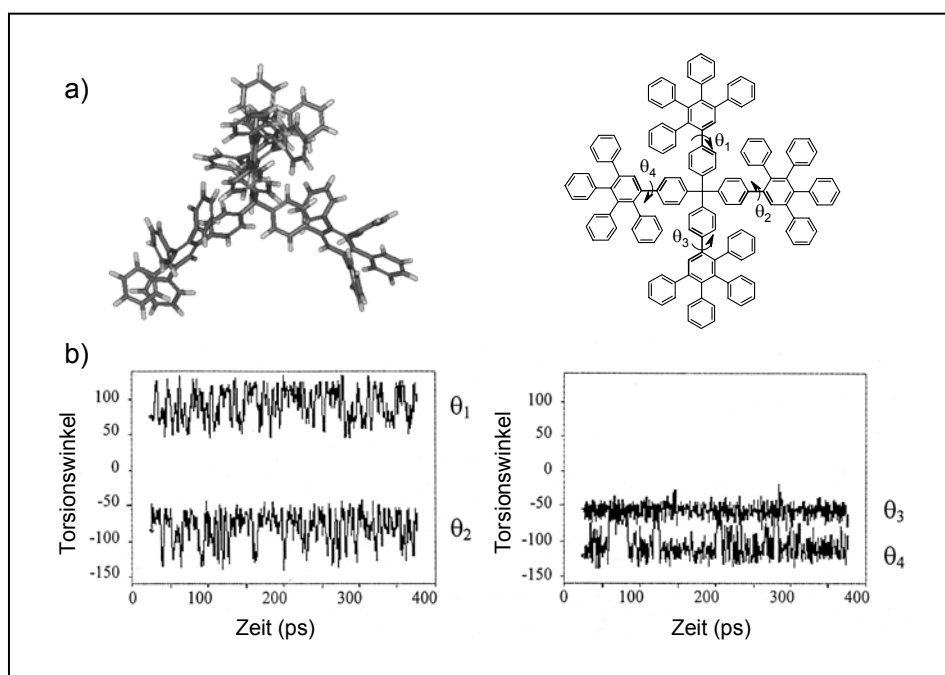


Abbildung 54: a) 2D- und 3D- Struktur der ersten Generation eines unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers basierend auf dem Tetraederkern. b) Zeitliche Veränderung der Torsionswinkel θ_1 , θ_2 , θ_3 und θ_4 .

Bei Betrachtung der Energiehyperfläche dieser Dendrimere fällt auf, daß charakteristische Maxima und Minima fehlen. Dieser Trend verstärkt sich für höhere Dendrimergenerationen, so daß hierfür kein globales Minimum gefunden werden kann. Allerdings unterscheiden sich die Geometrien verschiedener lokaler Minima nur wenig voneinander, so daß *Abbildung 54* und die weiter unten angegebenen Dimensionsangaben der Dendrimere (*Tabelle 1*) einen guten Eindruck von der Form und Größe dieser Makromoleküle vermitteln.

Nach der Minimierung der unfunktionalisierten Dendrimere werden die PMI-Substituenten mit maximalen Abstand voneinander auf der Oberfläche der Dendrimere befestigt. Die PMI-Chromophore wurde zuvor unter Verwendung der PM3-Methode und des Fletcher-Reeves-Algorithmus optimiert, bis ein globales Minimum erhalten wird. Die drei Chromophor-substituierten Polyphenylen-Dendrimere werden schließlich mit dem MM+-Kraftfeld und

dem Fletcher-Reeves-Algorithmus minimiert. Die so ermittelten dreidimensionalen Strukturen sind in *Abbildung 55* dargestellt.

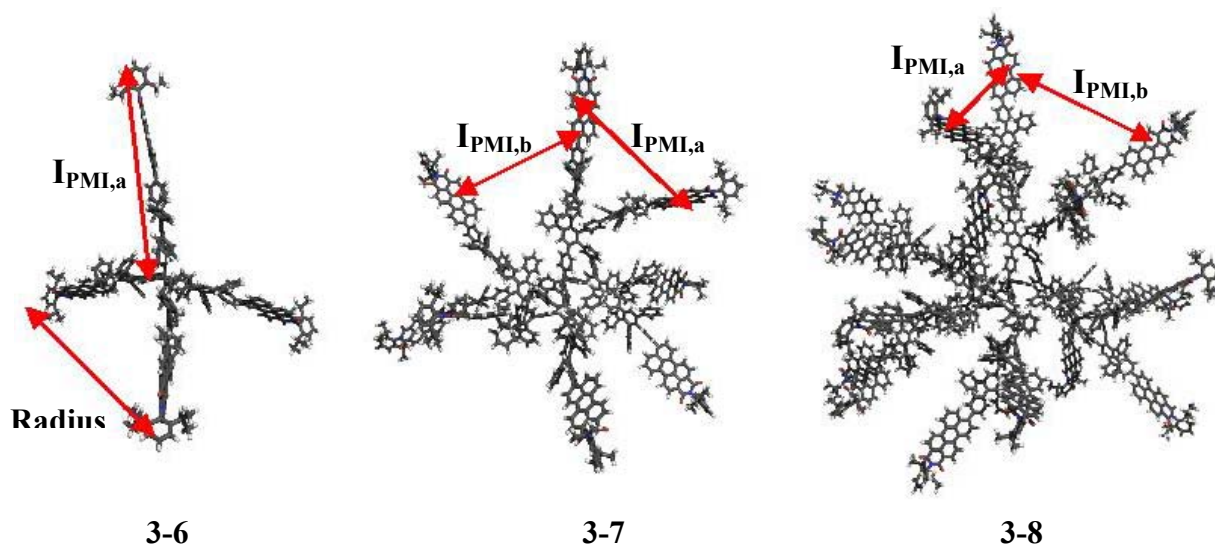


Abbildung 55: Energieminimierte dreidimensionale Strukturen der Polyphenylen-Dendrimere **3-6** bis **3-8** basierend auf dem Tetraederkern ($I_{\text{PMI},a}$ = Abstand zwischen zwei PMI-Chromophoren an demselben Dendrimerast; $I_{\text{PMI},b}$ = Abstand zwischen zwei PMI-Chromophoren an verschiedenen Dendrimerästen).

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten geometrischen Daten der Dendrimerreihe. Man erkennt, daß der Radius der Dendrimere mit steigender Generationszahl von 2.86 nm auf 4.58 nm stetig zunimmt. Die dritte Dendrimergeneration weist bereits einen beachtlichen Durchmesser von 9.2 nm auf.

Tabelle 1: Geometrische Daten der Dendrimere **3-6**, **3-7** und **3-8**.

Dendrimer	Radius	$I_{\text{PMI},a}$	$I_{\text{PMI},b}$
	[nm]	[nm]	[nm]
TdG1p-PMI ₄ (3-6)	2.86	2.80	-
TdG2p-PMI ₈ (3-7)	3.67	1.79	2.58
TdG3p-PMI ₁₆ (3-8)	4.58	1.81	3.57

3.2.2.4 Optische Charakterisierung

Abbildung 56 zeigt die UV-Spektren der Dendrimere **3-6**, **3-7** und **3-8** sowie einer Modellverbindung, die nur einen PMI-Chromophor trägt (diese Verbindung wird erst in *Kapitel 4* vorgestellt). Die Konzentration der Lösungen wurde jeweils auf $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l

eingestellt. Man erkennt deutlich den linearen Anstieg des Extinktionskoeffizienten mit wachsender Chromophorzahl (vgl. Nebenbild). Weiterhin sind die beiden Absorptionsmaxima selbst bei dem Polyphenylen-Dendrimer der dritten Generation mit sechzehn PMI-Substituenten auf der Oberfläche immer noch deutlich erkennbar. Die Struktur der Spektren sowie die Lage der Maxima scheint sich nicht wesentlich von der des dendritischen Monochromophors zu unterscheiden.

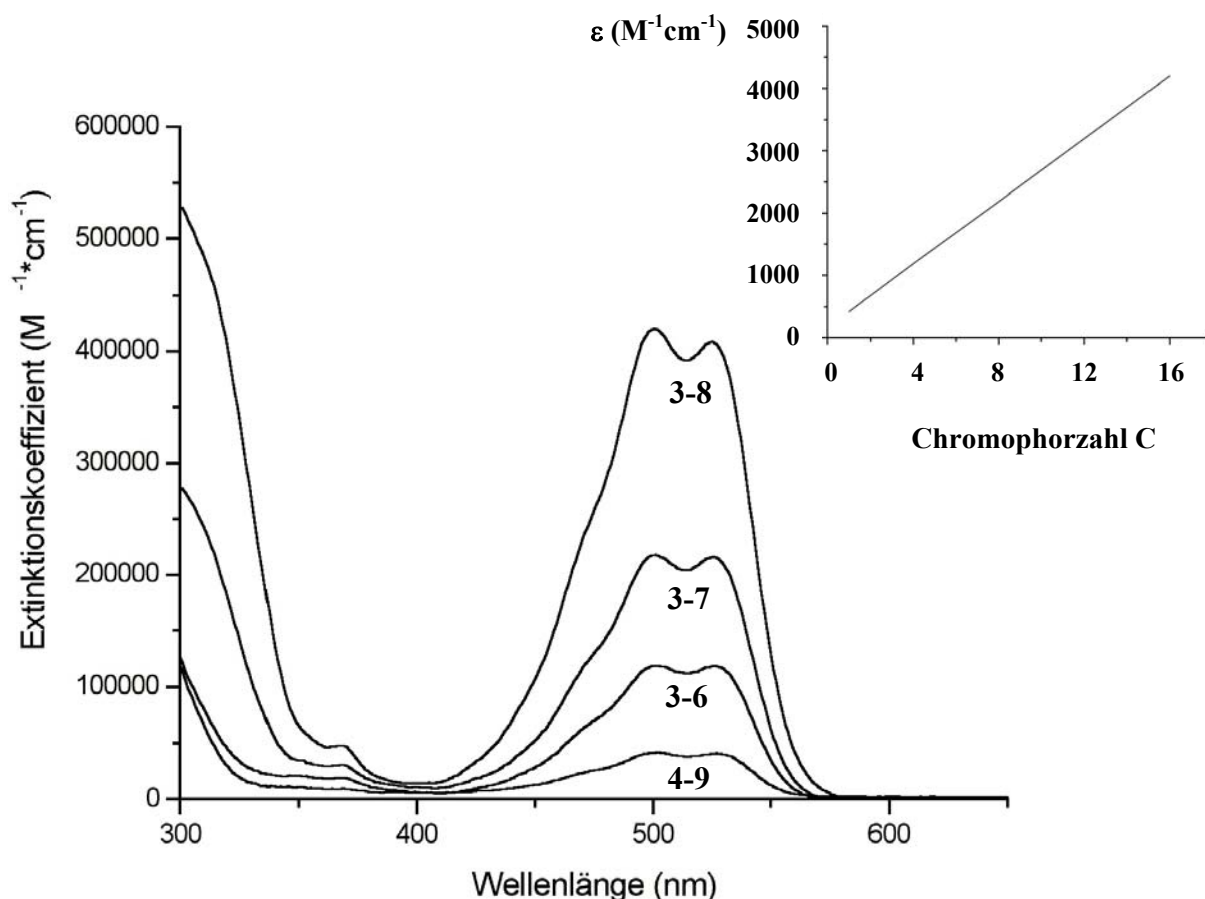


Abbildung 56: UV-Spektren der Dendrimerreihe **3-6** bis **3-8** und einer Modellverbindung **4-9**, die nur einen PMI-Chromophor trägt, in Toluol. Nebenbild: Linearer Anstieg des Extinktionskoeffizienten (mit wachsender Chromophorzahl).

Betrachtet man die normalisierten UV-Spektren der Dendrimere **3-6**, **3-7** und **3-8** sowie der Modellverbindung **4-9** mit einem PMI-Chromophor, dann erkennt man deutlich, daß die Form der Spektren aller Dendrimere nahezu identisch ist (*Abbildung 57*). Einzig die Fluoreszenzspektren der Multichromophore weisen einen bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums auf (*Abbildung 57*). Es ist allerdings keine Verbreiterung der Spektren erkennbar, von der aus man auf Interaktionen zwischen den Chromophoren schließen könnte. Dieser Befund ist bereits recht beeindruckend, da sich die Anzahl der Chromophore innerhalb der Dendrimerreihe vervierfacht. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Dendrimere bis zur

zweiten Generation mit acht PMI-Substituenten auf der Oberfläche wurde mit 0.98 ± 0.05 bestimmt. Auch dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die einzelnen Chromophore räumlich isoliert auf der Dendrimeroberfläche vorliegen und nicht miteinander in Wechselwirkung stehen.

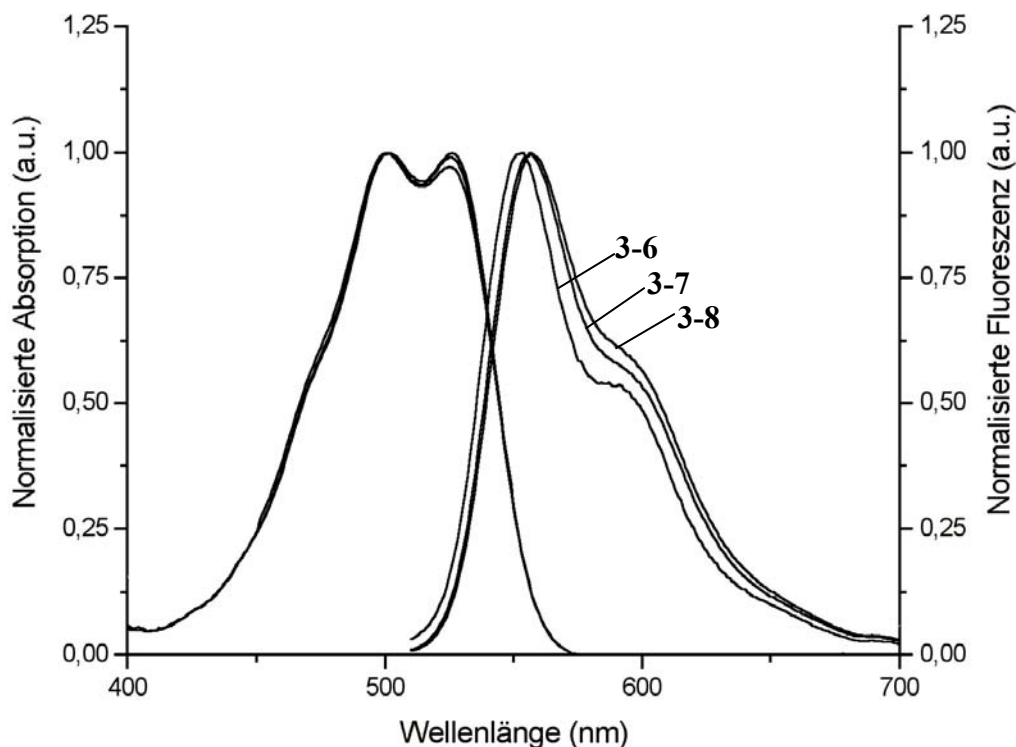


Abbildung 57: Übereinanderliegende UV- und Fluoreszenzspektren der Dendrimere **3-6** bis **3-8** in Toluol.

In *Tabelle 2* sind die spektroskopischen Daten der untersuchten Dendrimere aufgelistet. Die Lage der Absorptionsmaxima ändert sich nur unwesentlich im Vergleich zum Monochromophor. Die Extinktionskoeffizienten sowie die Fluoreszenzintensität steigen linear bei Erhöhung der Chromophorzahl an. Allerdings ist eine sichtbare bathochrome Verschiebung ausgehend vom Monochromophor zum Multichromophor mit sechzehn PMI-Substituenten zu beobachten. Diese könnte auf einer größeren Aggregationsneigung der Multichromophore beruhen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten konnten bislang nur für die Multichromophore bis zur zweiten Generation bestimmt werden und sind in Toluol nahezu quantitativ.

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der dendritischen Multichromophore **3-6**, **3-7** und **3-8** sowie einer dendritischen Modellverbindung mit nur einem PMI-Chromophor (Toluol, $c = 10^{-6}$ M). ϵ entspricht dem Extinktionskoeffizienten und FI der Fluoreszenzintensität.

Dendrimer	$\lambda_{\max, \text{UV}}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\max, \text{UV}}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\max, \text{Emission}}$ [nm] (FI [a.u.])	Fluoreszenz- quantenausbeute Φ_F
TdG1p-PMI ₁	501 (42200)	527 (41400)	553 (191043)	0.98
TdG1p-PMI ₄ 3-6	502 (119200)	526 (119200)	556 (532622)	0.98
TdG1p-PMI ₈ 3-7	501 (218300)	525 (216500)	557 (885302)	0.98
TdG1p-PMI ₁₆ 3-8	502 (423011)	525 (408979)	559 (1475503)	n.b.*

* nicht bestimmt

Im folgenden sollen die Ergebnisse der optischen Charakterisierung dieser neuen Dendrimerreihe mit denen anderer, bereits literaturbekannter, dendritischer Multichromophore verglichen werden.

3.2.3 Diskussion der optischen Eigenschaften von Multichromophoren unter besonderer Berücksichtigung der Rigidität des Dendrimergerüst

3.2.3.1 Optisches Verhalten literaturbekannter, flexibler dendritischer Multichromophore

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele, in denen Dendrimere, die Chromophore *eines Typs* auf ihrer Oberfläche aufweisen, optisch genauer untersucht worden sind. Fox et al. waren die ersten, die chromophorsubstituierte Dendrone synthetisierten und deren Wechselwirkungen studierten.^[34] Die von ihnen dargestellten Polyaryletherdendrone trugen einen, zwei und vier Naphthyl- bzw. Pyrenylsubstituenten in der Peripherie. Die naphthylfunktionalisierten Dendrone zeigten in verdünnten Lösungen keine Excimerfluoreszenz. Allerdings wurden für Dendrone, die zwei Naphthylsubstituenten an einem Dendrimerast trugen, deutlich geringere Fluoreszenzquantenausbeuten als für die geringer substituierten Dendrimeräste berichtet. Dieses Ergebnis wurde einem

konkurrierenden, strahlungslosen Selbstlöschungsprozeß der Fluoreszenz zugeschrieben, der auf Chromophor-Wechselwirkungen benachbarter Naphthylsubstituenten beruht. Demgegenüber konnte für die pyrenylsubstituierten Dendrimeräste höherer Generationen (ab Generation zwei) eine ausgeprägte Excimerfluoreszenz beobachtet werden (vgl. *Abbildung 58*).

Fluoreszenzintensität (a.u.)

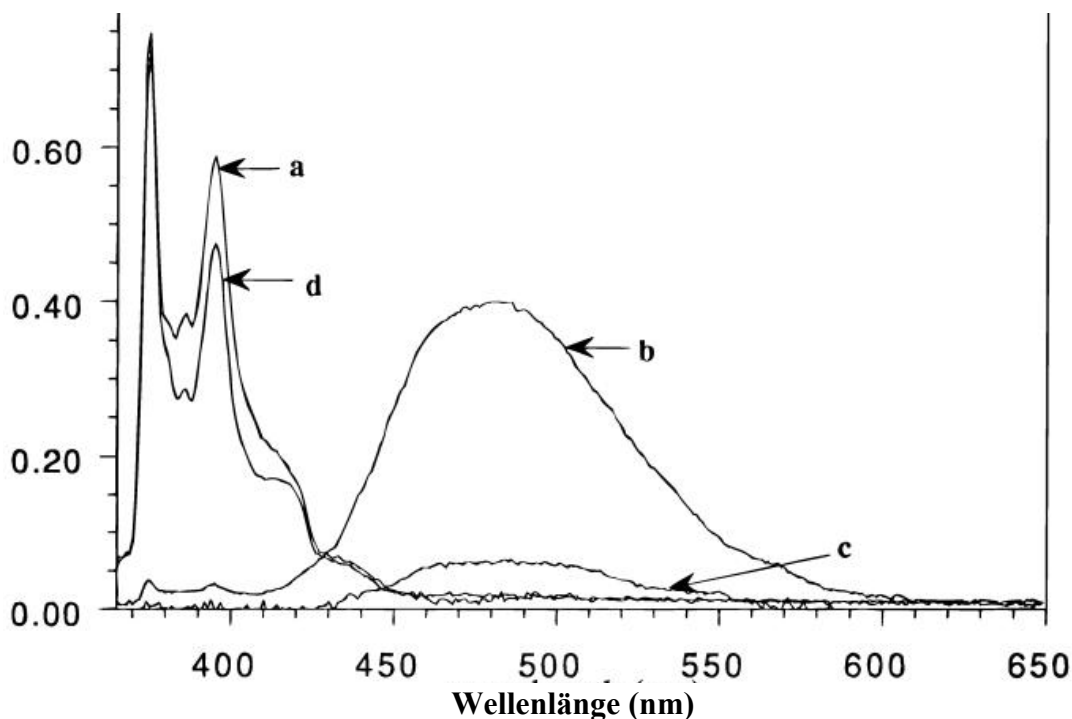


Abbildung 58: Emissionsspektren der pyrenylsubstituierten Dendrone in Acetonitril ($< 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{Ex}} = 344$ nm). a) Dendron der ersten Generation mit einem Pyren-Chromophor auf der Oberfläche. b) Dendron der zweiten Generation mit zwei Pyren-Chromophoren auf der Oberfläche. Die Spektren von c) und d) haben in diesem Kontext keine Relevanz.^[34]

Vor kurzem berichteten *Fox et al.* die Synthese von naphthylsubstituierten Polyarylether-Dendrimeren (*Fréchet*-Dendrimere **3-9** bis **3-11**, *Abbildung 59*) und untersuchten im Rahmen ihrer Arbeit systematisch die optischen Eigenschaften dieser Dendrimerreihe in den Lösungsmitteln DCM und THF.^[26] Das Fluoreszenzspektrum des Dendrimers **3-11** der dritten Generation wies eine Schulter bei 400 nm auf, deren Intensität sich über einen weiten Konzentrationsbereich ($c = 10^{-4} - 10^{-9}$ M) nicht änderte (*Abbildung 60*). Bei dem Dendrimer der ersten Generation war diese Bande selbst bei hohen Konzentrationen (10^{-3} M) nicht nachweisbar, bei der zweiten Generation trat sie mit einer wesentlich geringeren Intensität im Vergleich zur dritten Generation auf.

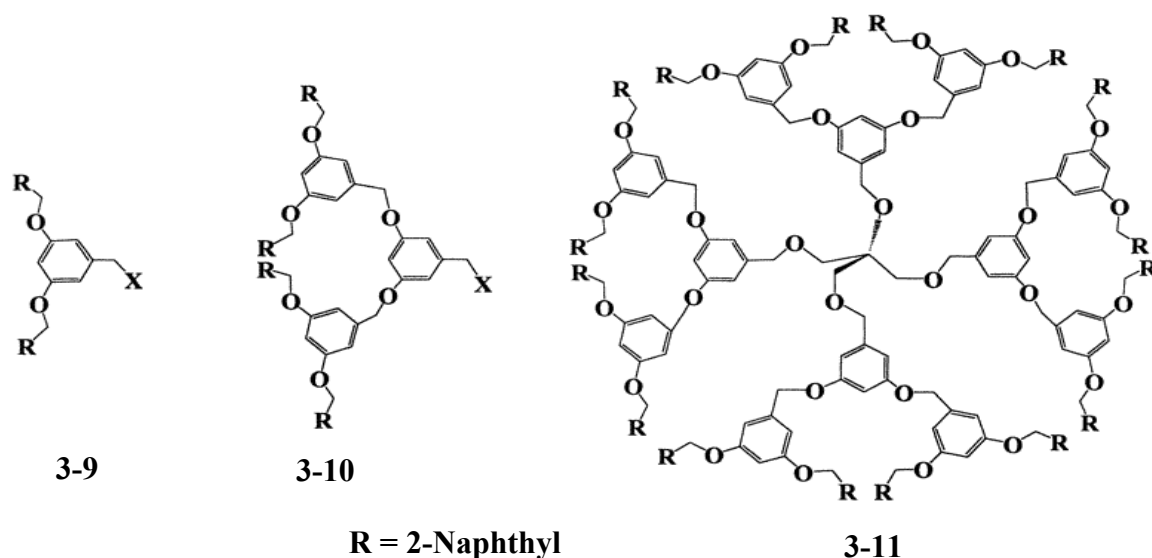


Abbildung 59: Erste, zweite und dritte Generation der *Fréchet*-Dendrimere mit zwei, vier und 16 Naphthylsubstituenten auf der Oberfläche (R = 2-Naphthyl, X = OH).

In weiteren Versuchen konnten *Fox et. al.* zeigen, daß diese Fluoreszenzbande eine Excimerfluoreszenz widerspiegelt, welche sich von einer Wechselwirkung benachbarter Naphtylgruppen ableitet (die Ausbildung von *intermolekularen Aggregaten* konnten sie nach geeigneten Experimenten, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ausschließen). Die Excimerfluoreszenzbande bei 400 nm war in THF deutlich schwächer ausgeprägt als in DCM (*Abbildung 60*), was bereits darauf hindeutete, daß das Dendrimer **3-11** ein flexibles Gerüst besitzt, welches in unterschiedlichen Lösungsmitteln unterschiedliche Konformationen einnehmen kann.

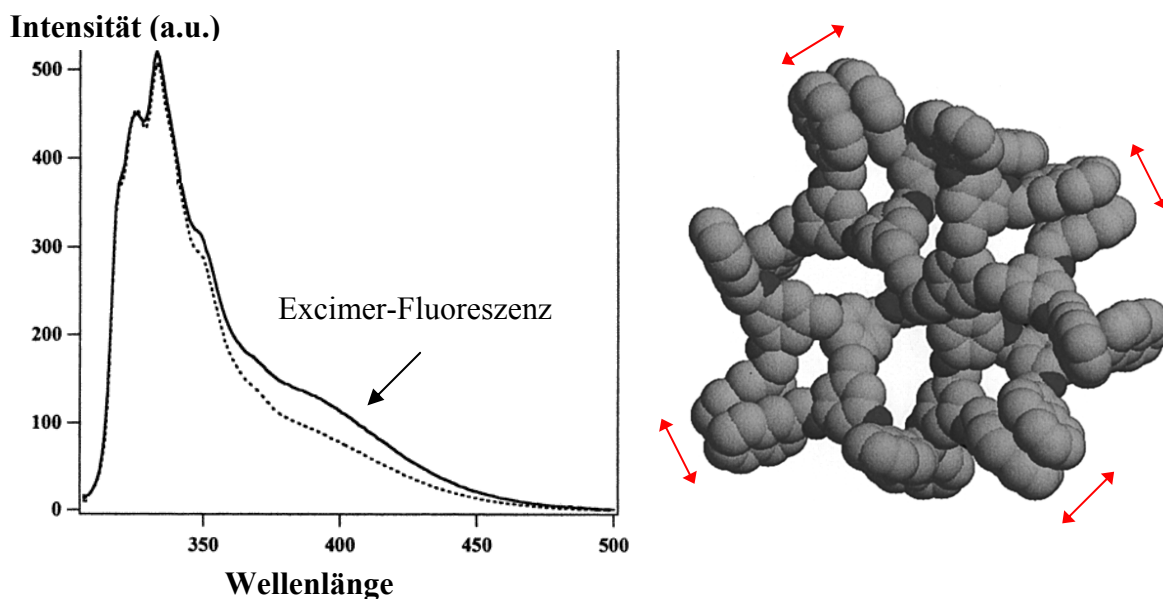


Abbildung 60: Links: Fluoreszenzspektren von Dendrimer **3-11** (durchgezogene Linie: DCM, gepunktete Linie: THF). Rechts: Geometrieoptimierte Struktur von Dendrimer **3-11**.^[26]

Molekülmechaniksimulationen zeigten weiterhin, daß bei den Dendrimern **3-10** und **3-11** ein bzw. vier Chromophorpaare gebildet werden können, bei denen sich die Naphthalingruppen in einem Abstand von 3.5 Å voneinander entfernt befinden und somit $\pi\pi^*$ -Wechselwirkung eingehen können (*Abbildung 60, rechts*). Fox et al. folgerten daraus, daß die $\pi\pi^*$ -Wechselwirkungen sehr wahrscheinlich zu der beobachteten Excimerfluoreszenz der Dendrimere führten.

Cross et al. berichteten über die Synthese von PAMAM-Dendrimern bis zur siebten Generation, die Naphthylsubstituenten auf ihrer Oberfläche tragen.^[35] Die von ihnen veröffentlichten Emissionsspektren dieser Dendrimerreihe und einer Modellverbindung, die nur einen Naphthylsubstituenten trägt, zeigen deutlich, daß mit ansteigender Dendrimergeneration die Fluoreszenzintensität im Vergleich zur nichtdendritischen Modellverbindung drastisch abnimmt. Diese Fluoreszenzlöschung der dendritischen Systeme wird einem strahlungslosen Pfad zugeschrieben, der in der nicht-dendritischen Modellverbindung nicht vorhanden ist und somit wahrscheinlich auf einer Ausbildung von intramolekularen Assoziaten der Chromophorsubstituenten beruht. Cross et al. beobachteten weiterhin, daß mit wachsender Generationszahl auch die Rate des Energietransfers steigt, was in Einklang mit der beobachteten verminderten Fluoreszenzintensität steht.^[35] Baker und Crooks untersuchten die photophysikalischen Eigenschaften von Polypropylenimin-Dendrimern, die Pyrensubstituenten in ihrer äußeren Schale aufweisen. Sie stellten fest, daß das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen einzelnen Pyrensubstituenten von der Generation des Dendrimers abhängt, was sich im Auftreten von Excimerfluoreszenz äußert. So zeigten höhere Dendrimergenerationen einen größeren Anteil an Excimerfluoreszenz als niedrigere Generationen.^[36] Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den von Adams beschriebenen Experimenten, die unterschiedliche Dendrimergenerationen mit jeweils drei Pyrenchromophoren ausstatteten.^[27] Neu war hierbei, daß sich immer nur ein Pyrensubstituent auf einem Dendrimerast befand, so daß Excimere nur durch Interaktionen zwischen zwei unterschiedlichen Dendrimerästen gebildet werden konnten. Sie beobachteten einen Anstieg der Excimerfluoreszenz mit wachsender Dendrimergeneration. Unter Verwendung von zeitaufgelösten Fluoreszenztechniken konnten sie die Geschwindigkeitskonstante für eine Excimerbildung in Abhängigkeit von der Dendrimergeneration ermitteln. Die Erhöhung dieser Geschwindigkeitskonstanten kann nur durch einen deutlichen Anstieg der Mobilität der dendritischen Endgruppen von Generation eins bis drei erklärt werden. Auf dieses Phänomen wurde bereits in anderen, theoretischen und experimentellen Studien hingewiesen.^[15]

Diese Resultate verdeutlichen, daß bei dendritischen Multichromophoren mit einem flexiblen Grundgerüst in der Regel eine starke Wechselwirkung zwischen benachbarten Chromophoren auftritt, die sich bei einigen Chromophoren in dem Auftreten von Excimerfluoreszenz widerspiegelt. Aus diesen Beobachtungen entstand u.a. der Gedanke, die Wechselwirkungen von Chromophoren auf der Oberfläche eines rigiden Dendrimergerüsts zu untersuchen. Im folgenden werden die optischen Eigenschaften formstabiler Polyphenylen-Dendrimere mit PMI-Substituenten in der Peripherie diskutiert.

3.2.3.2 Optisches Verhalten literaturbekannter, rigider Polyphenylen-Dendrimere basierend auf dem Biphenylkern

In den letzten zwei Jahren wurden Polyphenylen-Dendrimere, die auf einem Biphenylkern beruhen und PMI-Chromophore in der Peripherie aufweisen, sehr detailliert photophysikalisch untersucht.^[37-39] Im Gegensatz zu den bereits zu Beginn beschriebenen, globularen Polyphenylen-Dendrimern auf Basis des Tetraederkerns nimmt dieser Dendrimertyp eine eher flache dreidimensionale Struktur ein, auf deren Rand die Chromophore alternierend angeordnet sind (*Abbildung 61*). Darüber hinaus wurden die PMI-Substituenten durch eine Verknüpfung in der *meta*-Position mit dem dendritischen Grundgerüst verbunden.

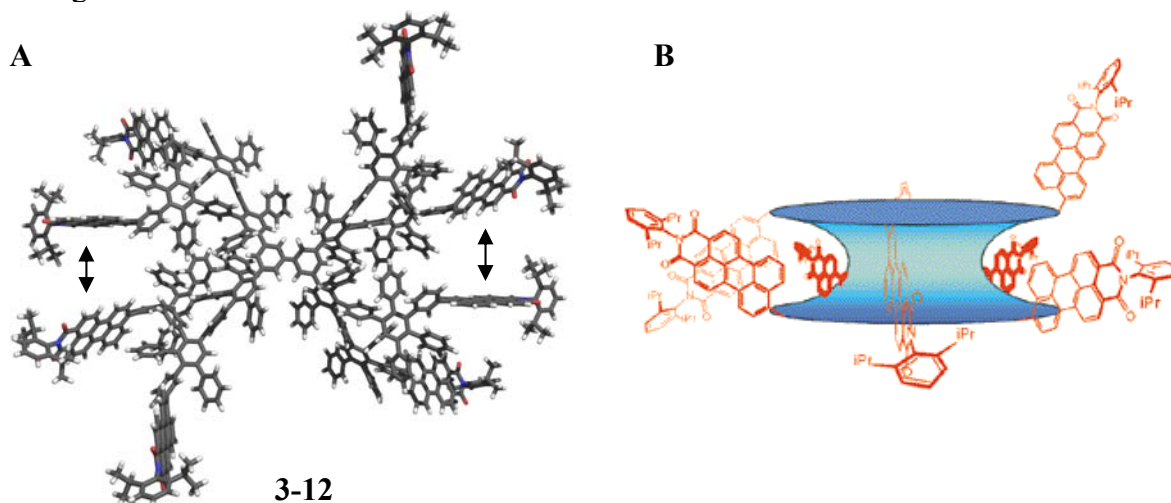


Abbildung 61A: Dreidimensionale Struktur des aus der Literatur bekannten Polyphenylen-Dendrimers **3-12**, basierend auf einem Biphenylkern. **B:** Schematische Darstellung der räumlichen Anordnung der PMI-Chromophore auf der Dendrimeroberfläche.^[40]

Betrachtet man die optischen Spektren dieser Dendrimerreihe, so fallen bereits deutliche Unterschiede zu den auf dem Tetraederkern basierenden Dendrimern oder der

Modellverbindung **4-9** mit nur einem Chromophor auf der Oberfläche auf.^[40] Im Gegensatz zum Spektrum eines PMI-Monochromophors **4-9** treten die beiden Maxima der Absorptionsbande des Dendrimers **3-12** mit einer weniger ausgeprägten Feinstruktur in Erscheinung. In beiden Fällen (**3-12** und **4-9**) bleiben die Absorptionsspektren in dem Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-4} mol/l unverändert. Die auftretenden Abweichungen ließen sich somit nur durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Chromophore im Dendrimer erklären. Das Fluoreszenzspektrum der Modellverbindung weist ein Maximum bei 570 nm und eine Schulter bei 600 nm auf, während im Emissionsspektrum des G2-Dendrimers **3-12** keine Feinstruktur zu beobachten ist und das Absorptionsmaximum eine bathochrome Verschiebung um 7 nm erfährt. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Dendrimers liegt mit einem Wert von 0.65 deutlich niedriger als die des einzelnen Chromophors. Der Verlust der Feinstruktur sowie die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande sind Hinweise auf eine Wechselwirkung eines angeregten Farbstoffmoleküls mit einem benachbarten Farbstoffmolekül im Grundzustand auf der Oberfläche des Dendrimers. Der Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute weist auf eine Änderung der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten hin, welche aus den Chromophorwechselwirkungen und/ oder der Öffnung eines neuen Zerfallsweg resultiert.^[38, 39]

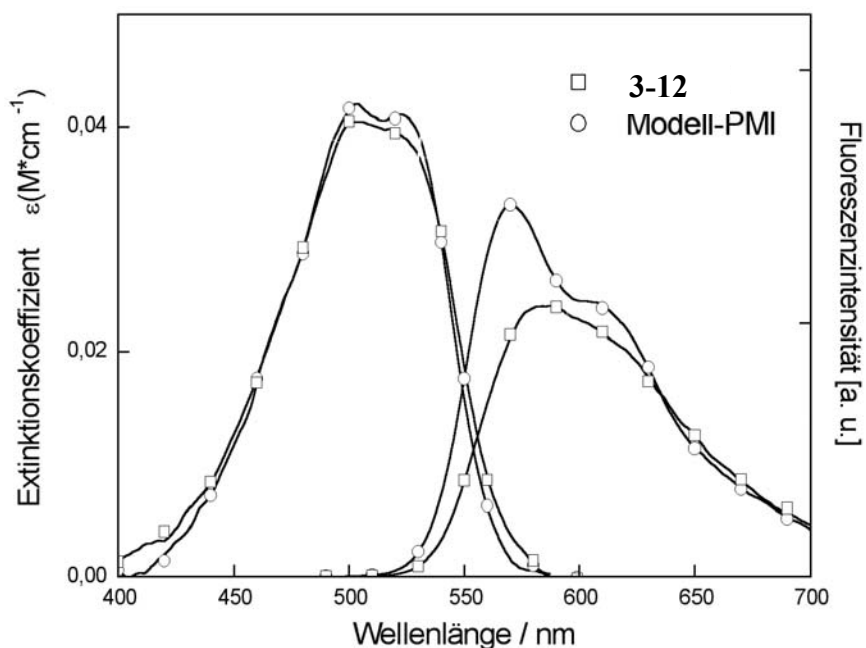


Abbildung 62: Absorptions- und Emissionsspektren des Dendrimers **3-12** mit acht PMI-Chromophoren auf der Oberfläche und einer Modellverbindung **4-9**, die nur einen PMI-Chromophor trägt (Chloroform, $\lambda_{\text{Exc.}} = 480$ nm)

Bevor eine abschließende Diskussion über die Einflußnahme des Dendrimergerüsts auf die Wechselwirkungen zwischen terminalen Chromophorsubstituenten erfolgen kann, muß noch ein weiterer wichtiger Faktor, nämlich die Dichte der Substituenten auf den verschiedenen Dendrimergerüsten beleuchtet werden.

3.2.3.3 Vergleich der Dichte der Endgruppen auf der Oberfläche verschiedener Dendrimergerüste

Das Auftreten von Chromophor-Wechselwirkungen auf der Dendrimeroberfläche hängt nicht nur von der Art der Substituenten, dem Dendrimergerüst und der Größe des betrachteten Dendrimers, sondern auch von der Dichte der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Dendrimers (Oberflächenbelegung) ab. Bei Kenntnis der Anzahl der Substituenten und dem Radius des betreffenden Dendrimers läßt sich diese einfach berechnen.¹ *Tabelle 3* gibt die berechnete Anzahl der Substituenten auf jedem Quadratnanometer der Dendrimeroberfläche wider und stellt diese Zahlenwerte den z.T. aus der Literatur entnommenen Daten über die Fluoreszenzquantenausbeute oder dem Verhältnis zwischen Monomer- und Excimerfluoreszenz gegenüber. Augenscheinlich steht der Anstieg der Excimerfluoreszenz für die Polypropylenimin-Dendrimere (PPI) in der Reihe PPI-Py₈ ($I_E/I_M = 1.56$), PPI-Py₁₆ ($I_E/I_M = 1.95$), PPI-Py₃₂ ($I_E/I_M = 1.99$) und PPI-Py₆₄ ($I_E/I_M = 2.19$) in einem direkten Zusammenhang mit dem Anstieg der Dichte der funktionellen Gruppen auf der Dendrimeroberfläche.^[36]

Denselben Trend gibt auch die Serie der naphthylsubstituierten Dendrimeräste wider. Verglichen mit den Polyphenylen-Dendrimeren weisen die flexiblen Dendrimere eine wesentlich höhere Oberflächenbelegung auf, die durch eine sehr hohe Chromophorzahl auf einer relativ geringen Dendrimeroberfläche hervorgerufen wird. Aber auch zwischen den betrachteten Polyphenylen-Dendrimeren werden Unterschiede sichtbar: Obwohl die Oberflächenbelegung bei beiden Dendrimeren annähernd gleich ist, liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten bei den auf dem Biphenylkern basierenden Dendrimeren signifikant niedriger.

Tabelle 3: Vergleich unterschiedlicher Dendrimere, die eine verschiedene Anzahl hydrophober Chromophore auf ihrer Oberfläche tragen.

Dendrimere	Anzahl der Chromophore	Radius nm ²	Anzahl der Substituenten pro (nm ²) ³	Fluoreszenz-quantenausbeute o.ä. Angaben
Dendron-Naph	1	0.67	0.95*	0.059 (DCM) ^[25]
Dendron-Naph ₂	2	0.67	1.89*	0.021 (DCM) ^[25]
Dendron-Naph ₄	4	1.20	1.17*	0.028 (DCM) ^[25]
PPI-(Py) ₈	8	0.85**	0.9**	I _E /I _M = 1.56 ^[35]
PPI-(Py) ₁₆	16	1.08**	1.09**	I _E /I _M = 1.95 ^[35]
PPI-(Py) ₃₂	32	1.38**	1.34**	I _E /I _M = 1.99 ^[35]
PPI-(Py) ₆₄	64	1.7**	1.8**	I _E /I _M = 2.19
TdG1p-PMI ₄ (3-6)	4	1.15*	0.24*	0.98 (Toluol)
TdG2p-PMI ₈ (3-7)	8	1.85*	0.19*	0.98 (Toluol)
TdG3p-PMI ₁₆ (3-8)	16	2.50*	0.20*	0.98 (Toluol)
Biphenyl G1	4	1.35**	0.17**	0.80 (CHCl ₃) ^[40]
Biphenyl G2 (3-12)	8	2.2**	0.13**	0.65 (CHCl ₃) ^[40]
Biphenyl G3	16	3.0**	0.14**	0.65 (CHCl ₃) ^[40]

3.2.3.4 Diskussion der Einflußnahme des Dendrimergerüsts auf die Wechselwirkung von hydrophoben Farbstoffen

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Dendrimere, welche aus einem flexiblen Grundgerüst bestehen und deren Chromophorendgruppen nichtkovalente Wechselwirkungen eingehen können, weisen einen deutlichen Anteil an Excimerfluoreszenz auf. Die Eximerfluoreszenz begründet sich wahrscheinlich darauf, daß sich die terminalen Chromophorsubstituenten möglichst räumlich nahe beieinander anordnen, wodurch die Fluoreszenz des einzelnen Chromophors mehr oder weniger stark gelöscht wird.

³ Die Dichte der terminalen Substituenten wurde unter der Annahme berechnet, daß es sich bei dem Dendrimer um einen Spheroiden handelt. Die Radien wurden der Literatur oder Computersimulationen entnommen. Für die Dendrimere: $O = 4\pi r^2$; Für die Dendrimeräste (Annahme einer kegelförmigen Struktur): $O = \pi r (r + \text{Seitenlänge})$
Dichte = Anzahl der Substituenten/O

Nichtsdestotrotz müssen auch andere Gründe für das höhere Ausmaß an sekundären Wechselwirkungen bei flexiblen im Gegensatz zu rigiden Dendrimeren in Betracht gezogen werden. So weisen flexible Dendrimere häufig eine wesentlich höhere Oberflächenbelegung funktioneller Endgruppen auf, als dies beispielsweise bei den starrereren Polyphenylen-Dendrimeren der Fall ist.

Im Gegensatz zu den flexiblen Dendrimeren konnten für die starrereren Polyphenylen-Dendrimere hohe Quantenausbeuten ermittelt werden. Aber auch zwischen den auf unterschiedlichen Kernbausteinen basierenden Polyphenylen-Dendrimeren bestehen deutliche Unterschiede: So wurde für Polyphenylen-Dendrimere basierend auf dem Biphenylkern (vgl. Verbindung **3-12** als Beispiel eines Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation) bei höheren Generationen und steigender Chromophorzahl ein Verlust der Feinstruktur beobachtet. Dadurch wird deutlich, daß nicht nur der Gerüsttyp, sondern auch die Form des Dendrimers einen wichtigen Einfluß besitzt. Polyphenylen-Dendrimere mit einem tetraedrischen Kernbaustein weisen eine globulare, nahezu kugelförmige dreidimensionale Gestalt auf, während sich **3-12** eher flach darstellt. Hierdurch „rücken“ die PMI-Chromophore näher zusammen, und es resultiert eine effektiv höhere Dichte an funktionellen Gruppen, als es die vereinfachte Rechnung angibt (für die Berechnung der Dichte der funktionellen Gruppen wurde eine Kugelform vorausgesetzt), die vom tetraedrischen Dendrimer besser erfüllt wird als vom flachen Biphenyldendrimer. Weiterhin begründet sich das unterschiedliche optische Verhalten der Polyphenylen-Dendrimere basierend auf dem Biphenylkern auf der höheren Flexibilität des Dendrimerkerns (vorhandene „Bewegungsfreiheit“ entlang der inneren Biphenylbindung) und dem Substitutionsmuster der PMI-Chromophore (*meta*-Substitution). Dadurch beinhaltet Dendrimer **3-12** im Gegensatz zu **3-7** ein höheres Maß an konformativer Freiheit, durch die ein höheres Ausmaß an Chromophor-Wechselwirkungen zustande kommt, was sich auch in den optischen Spektren widerspiegelt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten, „neuen“ Polyphenylen-Dendrimere der ersten bis dritten Generation **3-6**, **3-7** und **3-8** basierend auf dem Tetraederkern zeigen somit im Gegensatz zu allen anderen hier beschriebenen Dendrimeren weder einen Verlust der Feinstruktur noch eine Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute. Dieser Befund deutet, wie bereits beschrieben, darauf hin, daß die Substituenten auf der Oberfläche dieses inhärent steifen Polyphenylen-Dendrimers keine Wechselwirkungen eingehen. Daraus folgt, daß die

Dendrimeräste weder rückfalten noch sich aufgrund von attraktiven $\pi\pi^*$ -Wechselwirkungen aufeinander zu bewegen können.

3.2.4 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Teilabschnitt wurde dargelegt, wie entscheidend der Einfluß von Substituenten, die zu einer Ausbildung von sekundären Wechselwirkungen neigen, auf die dreidimensionale Struktur von flexiblen Dendrimeren ist. Weiterhin konnte demonstriert werden, daß durch die Einführung von Fluoreszenzsonden selbst bei relativ rigiden Polyphenylen-Dendrimeren eine vorhandene Restmobilität aufgespürt werden kann (Biphenyl-Dendrimere). Das in diesem Kapitel neu eingeführte Polyphenylen-Dendrimer basierend auf einem Tetraederkern weist offensichtlich keine Wechselwirkungen zwischen den PMI-Chromophoren auf. Trotz der Funktionalisierung mit Substituenten, die verhältnismäßig starke hydrophobe Wechselwirkungen ausbilden können, kommt es zu keiner Annäherung der Chromophore. Somit sollten sich Polyphenylen-Dendrimere als starre Nanoträger hervorragend eignen, um die Wechselwirkung zwischen einzelnen Funktionen auf der Dendrimeroberfläche in Abhängigkeit von ihrem Abstand zu beleuchten.

3.3 Räumliche Isolation von Chromophoren

Im folgenden soll die Fähigkeit von Polyphenylen-Dendrimeren untersucht werden, räumlich „ausgedehnte“ Funktionen von ihrer Umgebung abzuschirmen. Unter dem Begriff „ausgedehnte Funktionen“ sind Moleküle zu verstehen, die eine Größe von mehr als einem Nanometer aufweisen (kein punktförmiges Redoxzentrum) und die durch die Verwendung herkömmlicher, in der organischen Chemie verwendeter „Abschirmungsreagenzien“, wie beispielsweise *tert.*-Butylgruppen, nicht von ihrer Umgebung isoliert werden können. Dieses Prinzip läßt sich im Besonderen an Molekülen demonstrieren, die durch die Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen, wie $\pi\pi$ -Wechselwirkungen, als supramolekulare Aggregate vorliegen, da eine Unterbindung der Aggregatbildung i.d.R. spektroskopisch verfolgt werden kann. Ähnliche Studien wurden bereits durch die räumliche Isolierung eines PDI-Chromophors im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers erfolgreich durchgeführt.^[41] Allerdings wurden bei dieser aus der Literatur bekannten Arbeit die Polyphenylen-Dendrimeräste räumlich weiter entfernt von dem funktionellen Zentrum befestigt, was sich häufig nachteilig auf die Abschirmung der Funktion auswirkt. Des weiteren wurde die Analytik der Dendronisierung nicht erschöpfend behandelt. So wurden beispielsweise keine Untersuchungen unter Verwendung der Cyclovoltammetrie durchgeführt, die wiederum

wichtige Aussagen über die Effizienz der Abschirmung durch die Dendrimeräste ermöglicht. Über die Effizienz der räumlichen Abschirmung eines Chromophors durch Polyphenylen-Dendrimeräste kann eine indirekte Aussage über die dreidimensionale Struktur des Dendrimers (Ort des Dendrimerkerns) als auch über die Dynamik der Dendrimerhülle getroffen werden.

3.3.1 Feinregulierung der optischen Eigenschaften von Chromophoren durch das Prinzip der räumlichen Isolation

Die räumliche Isolation von Funktionen spielt in der Natur eine wichtige Rolle. Sie offenbart uns einzigartige Möglichkeiten, die Redoxpotentiale von Metalloproteinen durch eine Feinregulierung der Mikroumgebung eines Metallzentrums oder Metallclusters nach Belieben einzustellen. Auf diesem Weg können strukturell einfache Metallkomplexe einen weiten Bereich an Redoxpotentialen in vivo einnehmen.^[42] So zeigt beispielsweise das Redoxprotein Cytochrom C für den Einelektronenübergang des Redoxpaares Fe(III) → Fe(II) eine signifikante Verschiebung des Redoxpotentials von 300-400 mV verglichen mit einem freien, dem Lösungsmittel ausgesetzten Hämmolekül.^[43] Diese Verschiebung des Redoxpotentials wird durch die hydrophobe Umgebung im Inneren des Proteins hervorgerufen, die den geladenen Fe(III)-Zustand relativ zum ungeladenen Fe(II)-Zustand destabilisiert. Diese Destabilisierung des kationischen Zustands verringert die gesamte Energiedifferenz zwischen den oxidierten und reduzierten Zuständen und vereinfacht dadurch den reduktiven Elektronentransfer thermodynamisch. In dieser Studie konnte unter anderem gezeigt werden, welchen immensen Einfluß die Umgebung eines reaktiven Zentrums auf die Eigenschaften einer eingeschlossenen Funktion nimmt.^[44, 45] Dies trifft im Besonderen auch auf Chromophore zu, deren spektrale Eigenschaften häufig durch das umgebende Medium verändert werden können. Wenn Chromophore in eine Mikroumgebung eingeschlossen werden, dann beobachtet man in der Regel einen Anstieg der Lumineszenz.^[46-49] Die Feinregulierung von Farbstoffen durch eine Veränderung ihrer Umgebung machen sich zum Beispiel die Lichtsammelkomplexe von photosynthetisch aktiven Pflanzen und Organismen zunutze, um einen effizienten Energietransfer zu erzielen.^[50]

In den vergangenen Jahren wurden einige Versuche unternommen, die Erzeugung einer definierten Mikroumgebung, ähnlich wie die Natur es durch die Variation von hydrophilen und hydrophoben Aminosäuregruppen perfektioniert hat, unter Verwendung verschiedener Dendrimergerüsttypen zu imitieren. Diese Analogie lag nahe, da Dendrimere ähnlich wie Proteine durch eine iterative Anknüpfung von vielen Monomerbausteinen aufgebaut sind. Derartige Analogiestudien ermöglichen nicht nur ein besseres Verständnis der enormen Effizienz von Redoxproteinen, sondern bieten ebenso einen indirekten Einblick in die Struktur und Dynamik von Dendrimeren, da eine besonders Effiziente Abschirmung einen signifikanten Einfluß auf das Redoxpotential haben sollte.

3.3.1.1 Abschirmung von Chromophoren durch flexible Dendrimeräste

Fréchet et al. veröffentlichten 1993 eine Arbeit, in der erstmals gezeigt werden konnte, daß Dendrimeräste die physikalischen Eigenschaften eines Dendrimerkerns signifikant beeinflussen können.^[51] Sie synthetisierten Polyarylether-Dendrimere verschiedener Generationen, die im fokalen Punkt einen solvatochromen Farbstoff aufwiesen (ein *para*-Nitroanilinderivat), dessen Absorptionswellenlänge von der Polarität des Lösungsmittels beeinflußt wurde. Mit steigender Generationszahl und Größe der Dendrimeräste verschoben sich die Absorptionsbanden in Tetrachlorkohlenstoff in Richtung längerer Wellenlänge. Je weiter sich die Dendrone ausdehnten, desto stärker wurde der Farbstoff im Inneren des Dendrimers von dem umgebenden apolaren Lösungsmittel abgeschirmt, was zu der beobachteten bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führte. Weiterhin berichteten die Autoren eine Diskontinuität bei der Verschiebung der Absorptionsbande zwischen der dritten und vierten Generation, die sie damit erklärten, daß an diesem Punkt die dreidimensionale Struktur der Dendrimeräste eine globulare Form einnimmt und somit der Farbstoff besonders effektiv von der Umgebung abgeschirmt werden kann. Durch dieses wichtige Ergebnis konnte erstmals die Entstehung einer definierten Mikroumgebung in einem Dendrimer nachgewiesen werden. Von *Balzani* et al. wurde weiterhin ein Kaskadenmolekül dargestellt, welches einen Ruthenium-Bipyridin-Komplex im Zentrum enthielt. Die Untersuchung der elektrochemischen und lumineszenten Eigenschaften dieses Dendrimers ergab, daß die Lebensdauer des angeregten Zustands des zentralen Rutheniumkomplexes von der dendritischen Peripherie beeinflußt wird; so erhöht sich die Lebensdauer signifikant gegenüber dem nicht-dendritischen Komplex, da die Dendrone Löschprozesse mit dem Lösungsmittel und gelöstem Sauerstoff vermindern.^[48] Die Dendrone wirken in diesem Fall als eine Art Schutzschild für den zentralen Kern. Andere metallhaltige Farbstoff-Dendrimere, bei welchen z.B. eine Metall-Porphyrineinheit als Kern diente, stellten Modellverbindungen für Häm-Proteine und sterisch gehinderte Oxidationskatalysatoren dar.^[52, 53] Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist das in *Abbildung 63* aufgezeigte dendritische Porphyrin von *Diederich* et al., das eine Modellverbindung für die Imitation der hydrophoben Mikroumgebung in Häm-Proteinen darstellt.^[54]

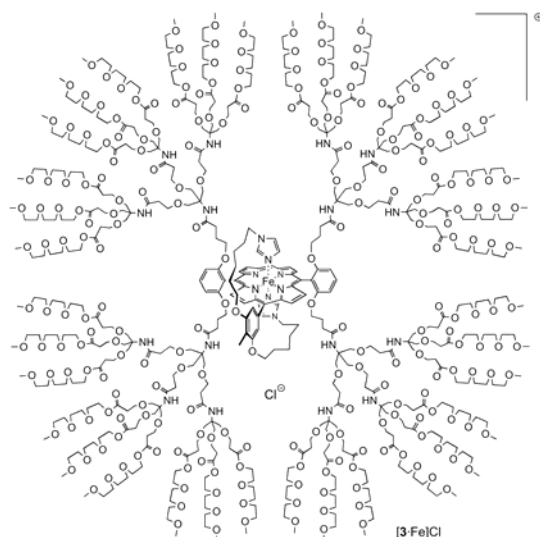


Abbildung 63: Dendritisches Porphyrin **3-13** von *Diederich et al.*^[45]

3.3.1.2 Abschirmung durch formstabile (starre) Dendrimeräste

Gorman et al. publizierten eine vergleichende Studie über den Einfluß der Dendrimerarchitektur auf die Elektronentransferrate eines redoxaktiven $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Kernbausteins.^[55] Sie stellten fest, daß mit wachsender Dendrimergeneration die Elektronentransferrate abnahm. Derselbe Trend zeigte sich auch bei Vergleich von unterschiedlichen Dendrimerarchitekturen. Offensichtlich schirmten rigide Dendrimeräste den Redoxkern wesentlich effizienter als ihre flexiblen Analoga (bei gleichem Molekulargewicht) gegen einen aufgezwungenen Elektronentransfer ab.^[56] Weiterhin konnte vor kurzem ein PDI-Chromophor im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers isoliert werden.^[41] Dieser Chromophor zeigt im „nackten“ Zustand ein vom Lösungsmittel abhängiges Aggregationsverhalten, welches mittels optischer Spektroskopie verfolgt werden kann. Durch eine Dendronisierung dieses Chromophors mit rigiden Polyphenylen-Dendronen in UV- und Fluoreszenzstudien gezeigt werden, daß die Funktionalisierung mit Dendrimerästen der ersten Generation bereits zu einer vollständigen räumlichen Abschirmung des Chromophors und weiterhin zu der Ausbildung einer hydrophoben Nanoumgebung führte (*Abbildung 64*, Verbindung **3-14**).^[41]

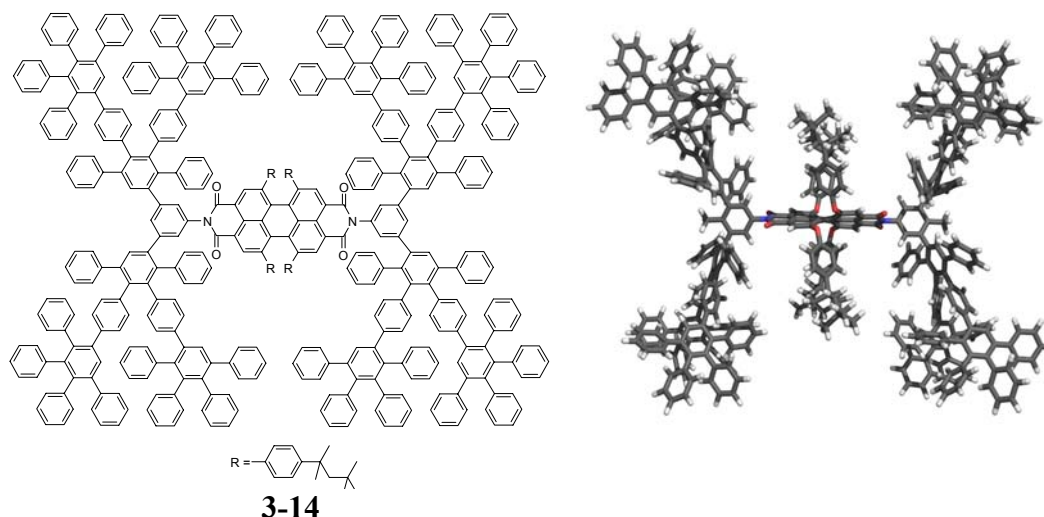


Abbildung 64: Links: Räumlich isolierter PDI-Chromophor durch Funktionalisierung mit Polyphenylen-Dendronen der zweiten Generation. Rechts: 3D-Simulation, welche die Abschirmung des Chromophors veranschaulichen soll.

Kimura et al. führten ähnliche Untersuchungen an dendronisierten Porphyrinmolekülen durch.^[57] Durch die Verwendung eines Dendrimergerüsts basierend auf 1,3,5-substituierten Polyphenylenen erreichten sie eine effiziente Abschirmung und beobachteten darüber hinaus schon bei geringen Dendrimergenerationen einen sehr effizienten Energietransfer zwischen dem Dendrimergerüst und dem Porphyrinkern.

Im folgenden soll nun die Darstellung eines im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers räumlich isolierten TDI-Chromophors beschrieben werden. Die Kenntnis der optischen Eigenschaften eines isoliert vorliegenden TDI-Chromophors wird für das Verständnis von komplexen Lichtsammlersystemen mit TDI-Kern in *Kapitel 4.3.4* und *4.3.5* von wesentlicher Bedeutung sein. Weiterhin soll die Vereinzelung des TDI-Kerns in einer hydrophoben Umgebung in *Kapitel 4.3.4* wieder aufgegriffen werden, um letztendlich die Einführung von Wasserlöslichkeit unter Erhalt der Fluoreszenz bei Rylene-Farbstoffen zu erzielen.

Dieser Abschnitt soll in erster Linie der Charakterisierung des Polyphenylen-Dendrimergerüsts hinsichtlich der Effizienz einer räumlichen Abschirmung dienen; hierfür werden insbesondere die optischen Spektroskopie in Lösung und im Festkörper als auch die Cyclovoltammetrie Anwendung finden. Ein Hauptaugenmerk liegt auch in diesem Abschnitt auf einer vergleichenden Diskussion mit anderen, aus der Literatur bekannten Dendrimeren, von denen einige bereits in der Einführung dieses Abschnitts erwähnt wurden.

3.3.2 Abschirmung eines Terrylendiimidchromophors im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers

3.3.2.1 Synthese eines dendronisierten TDI-Chromophors

Die Synthese eines unfunktionalisierten Terrylentetracarboxdiimid-Chromophors, der im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichts emittiert, wurde erstmals von *Müllen* et al. beschrieben.^[58] Für die Synthese eines Dendrimers, das einen Terrylenchromophor im Fokus aufweist, wird ein funktionalisierbarer Terrylenfarbstoff benötigt. Diese synthetisch anspruchsvolle Aufgabe konnte von *E. Reuther* aus diesem Arbeitskreis gelöst werden.^[59] Ihm gelang eine grundlegende Verbesserung des synthetischen Zugangs zu unfunktionalisiertem Terryendiimid*, das seitdem in größeren Mengen und hoher Reinheit zugänglich ist.^[60] Die Funktionalisierung dieses Chromophors konnte ebenfalls von *E. Reuther* durch eine Bromierung durchgeführt werden.^[59, 61] Die Bedingungen für diesen Reaktionsschritt sind der Literatur zu entnehmen.^[59] Nachfolgend können die Bromsubstituenten durch zwei Äquivalente 4-Iodphenol pro Bromsubstituent und einem Äquivalent K_2CO_3 bezogen auf einen Bromsubstituenten in *N*-Methylpyrrolidon bei 80°C und 12 Stunden Reaktionszeit substituiert werden. Eine derartige Reaktion wurde erstmals von *Becker* am PDI-Chromophor erfolgreich durchgeführt.^[62] Nach beendeter Reaktion wird das Substanzgemisch auf 2N HCl gegeben, wobei ein blauer Feststoff ausfällt. Dieser wird mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend mit DCM aus der Glasfritte gelöst. Die DCM-Lösung wird mit $MgSO_4$ getrocknet und anschließend chromatographisch mit DCM als Lösungsmittel an Kieselgel aufgereinigt ($R_f = 0.93$). Man erhält **3-16** als blauen Feststoff in 55 % Ausbeute. Die Iod-Substituenten des TDI-Chromophors **3-16a** können anschließend mit Triisopropylsilylacetylen in einer *Hagihara*-Kupplung umgesetzt werden, wobei der mit vier Triisopropylsilylgruppen versehene Terrylendiimid-Chromophor **3-17** gebildet wird. Prinzipiell ist auch eine *Hagihara*-Kupplung mit TMS-Acetylen denkbar, zumal sich diese Schutzgruppe im nächsten Schritt wesentlich besser entfernen lassen sollte. Diese Variante ist aber nicht zu empfehlen, da häufig neben dem gewünschten vierfachsubstituierten Terrylen-Chromophor **3-17** auch das dreifach-substituierte Derivat entsteht, das sich für den Fall der Trimethylsilyl-geschützten Ethinylgruppen nicht chromatographisch trennen läßt. Die *Hagihara*-Kupplung erfolgt unter Verwendung von 1.25 Äquivalenten Tips-Acetylen, 0.4 Äquivalent CuI , 0.4 Äquivalent PPh_3 und 0.2 Äquivalent des $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -Katalysators. Die

* Das generelle Synthesekonzept für einen unsymmetrischen TDI-Chromophor ist Thema der Dissertation von *E. Reuther* und wird in dieser erschöpfend behandelt.

Mengenangaben beziehen sich jeweils auf einen Iodsubstituenten des Edukts. Die Reaktion findet in einem Lösungsmittelgemisch aus THF/Et₃N (3:1) bei Raumtemperatur unter Inertgas und langsamer Zugabe der Acetylenkomponente statt. Nach Reaktionsende wird **3-17** chromatographisch mit DCM/PE (1:1) als Eluens an Kieselgel aufgereinigt, wonach man **3-17** (vgl. *Abbildung 65*) als blauen Feststoff in 60 % Ausbeute erhält.

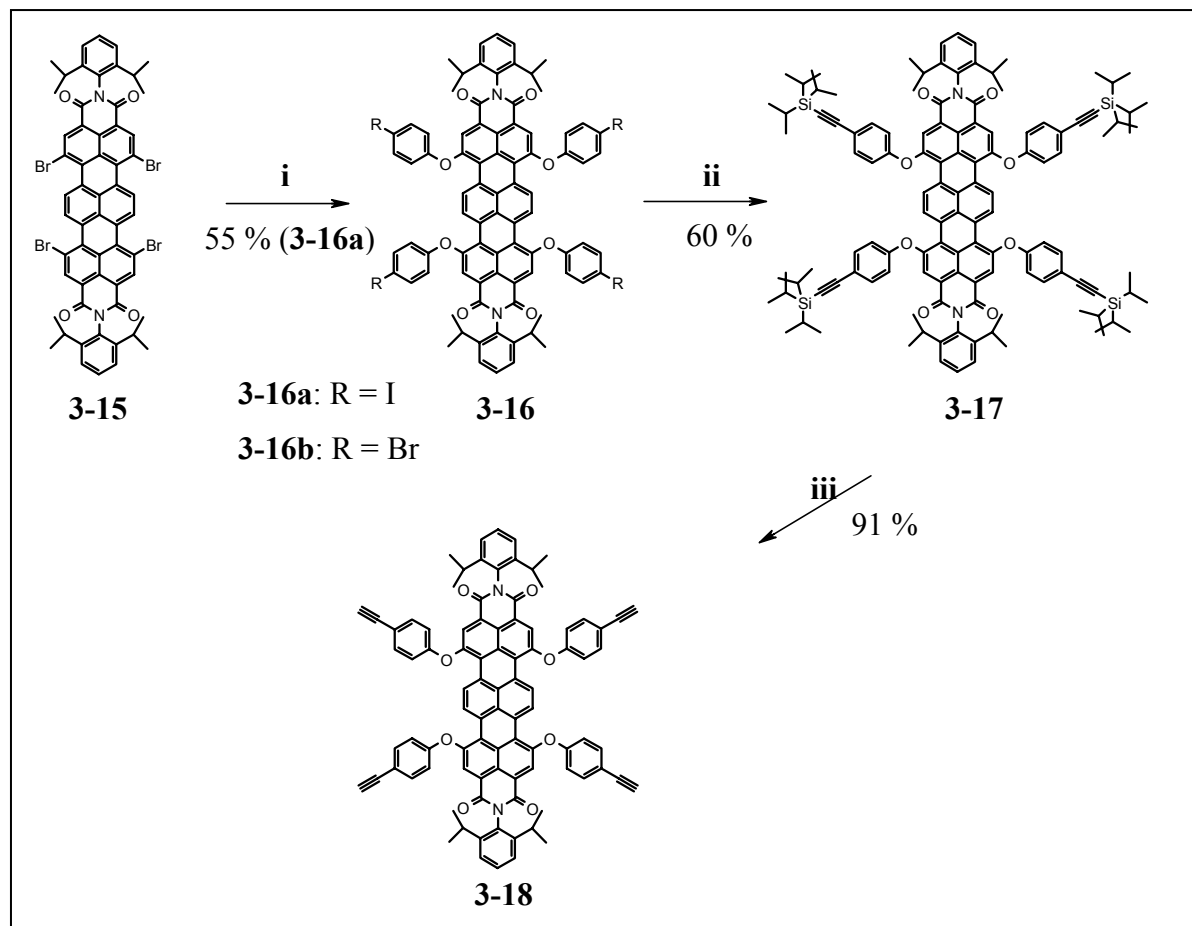


Abbildung 65: Synthese des „aktivierten“ Terrylenkerns **3-18**, der vier freie Ethynylfunktionen aufweist. i: 15 Äquivalente 4-Iodphenol, 7.5 Äquivalente K₂CO₃, NMP, 90°C, 12 Stunden, ii: 5 Äquivalente TIPS-Acetylen, 0.4 Äquivalente CuI, 0.4 Äquivalente PPh₃, 0.2 Äquivalente Pd(PPh₂)Cl₂, THF/Et₃N (3:1). iii: 1 Äquivalent Bu₄NF, THF, 3 Minuten.

Die nachfolgende Entschützung der TIPS-Schutzgruppen muß sehr vorsichtig gehandhabt werden, da unter den Standardbedingungen (Bu₄NF/NH₄F oder KF) als Hauptmenge Nebenprodukte entstehen, die bislang spektroskopisch noch nicht näher charakterisiert werden konnten. Einzig die Verwendung von einem Äquivalent Bu₄NF pro Molekül **3-18** in THF unter Argon und einer exakten Reaktionszeit von drei Minuten führen zu **3-18** in guten Ausbeuten. Nach drei Minuten wird die Entschützung durch Zugaben von H₂O_{dest.} beendet,

und **3-18** kann anschließend über eine kurze Säule mit DCM als mobiler Phase gereinigt werden. Man erhält **3-18** als blauen Feststoff in 91 % Ausbeute (vgl. *Abbildung 65*). In den vorhergehenden Seiten wurde der optimale synthetische Zugang zu dem TDI-Kern **3-18** beschrieben. Aufgrund der Wichtigkeit dieses Bausteins und der aufwendigen Synthese des unfunktionalisierten TDI-Chromophors wurden diverse Versuche unternommen, die Reaktionssequenz zu optimieren. Diese sollen im folgenden Abschnitt noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

Detaillierte Diskussion der Synthese des TDI-Kerns

Die Phenoxylierung des Tetrabrom-TDI kann sowohl mit 4-Bromphenol als auch mit 4-Iodphenol durchgeführt werden. Beide Reaktionen haben ähnliche Ausbeuten (55 % bei Verwendung von 4-Iodphenol, 48 % für 4-Bromphenol), allerdings findet bei 4-Iodphenol häufig die Abspaltung eines Iodsubstituenten als Nebenreaktion statt. Dieses Nebenprodukt läßt sich chromatographisch nur sehr schwer abtrennen. Jedoch liefert die nachfolgende *Hagihara*-Kupplung am Tetraiodterrylen **3-16a** (bei Raumtemperatur) wesentlich bessere Ausbeuten als am Tetrabromterrylen **3-16b** (80°C). Beispielsweise ergibt die Umsetzung von Tetrabrom-TDI **3-16b** mit Tips-Acetylen 45 % Ausbeute, während man in einer analogen Reaktion mit Tetraiod-TDI **3-16a** 60 % Ausbeute erhält. Weiterhin könnte die *Hagihara*-Kupplung auch unter Verwendung von TMS-Acetylen durchgeführt werden. Dieses würde die nachfolgende Abspaltung der Schutzgruppe sehr erleichtern. Eine Umsetzung von Tetrabrom-TDI **3-16b** mit TMS-Acetylen liefert selbst bei einem großen Überschuß der Acetylenkomponente ein Produktgemisch bestehend aus niedrigsubstituierten Kupplungsnebenprodukten, die sich chromatographisch nicht trennen lassen. Die Umsetzung von Tetraiod-TDI **3-16a** mit TMS-Acetylen verläuft nahezu quantitativ, andererseits muß man bedenken, daß bei der Phenoxylierung von **3-15** mit 4-Iodphenol eine partielle Entiodierung von **3-16a** stattfinden kann, wobei ein TDI-Chromophor als Nebenprodukt entsteht, der nur drei Jodsubstituenten trägt. Dieses Nebenprodukt läßt sich nur unter großen Ausbeuteverlusten chromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus DCM/PE (1:1) von **3-16a** abtrennen. Wenn größere Mengen des partiell entiodierten Nebenprodukts gebildet werden, empfiehlt es sich, die nachfolgende *Hagihara*-Kupplung mit Tips-Acetylen durchzuführen, da sich das dreifach Tips-substituierte TDI ($R_f = 0.72$) leicht von dem vierfach-Tips-substituierten TDI **3-17** ($R_f = 0.89$) chromatographisch an Silikagel mit PE/DCM (2:1) abtrennen läßt. Ein einfacher Zugang zum tetraethinylsubstituierten TDI **3-18** wird also durch die Tatsache limitiert, daß im Falle der Iodverbindung die anschließende

Hagihara-Kupplung mit einem geschützten Acetylen im Vergleich zum Bromderivat zwar glatter verläuft, die Einführung der Iodsubstituenten durch nukleophile Substitution am Aromaten bei der erforderlichen Reaktionstemperatur jedoch häufig unvollständiger erfolgt und somit die chromatographische Isolierung des gewünschten Produktes erschwert. Die Entschützung der TMS-Schutzgruppe verläuft in guten Ausbeuten in THF unter Zugabe von KOH. Nach drei Stunden ist diese Reaktion beendet, und das Produkt wird mit H₂O / DCM gewaschen und über eine kurze Säule gereinigt. Die Abspaltung der Tips-Schutzgruppe ist nur erfolgreich, wenn maximal ein Äquivalent Bu₄NF bezogen auf ein TDI-Molekül verwendet werden. Weiterhin darf die Reaktionszeit drei Minuten nicht übersteigen. In der Regel werden auf diesem Weg Ausbeuten von ca. 90 % erzielt. Die beste Synthesestrategie ist demnach die oben beschriebene Verwendung von 4-Iodphenol und Tips-Acetylen.

Im folgenden kann nun der TDI-Kern **3-18** mit Tetraphenylcyclopentadienon in einer *Diels-Alder*-Reaktion unter den Standardbedingungen (o-Xylol, 170°C, 12 Std.) umgesetzt werden. Nach einer Säulenchromatographie an Silikagel mit DCM als Eluens erhält man den Terrylenchromophor **3-19**, der sich im Zentrum einer Polyphenylenhülle der ersten Generation befindet (*Abbildung 66*). Die analoge Reaktion von **3-18** mit dem Dendrimerast **1-28** in o-Xylol bei 170°C und vier Tagen Reaktionszeit liefert den dendronisierten Terrylenchromophor **3-20** als blauen Farbstoff. Für den Aufbau einer noch dichteren Polyphenylen-Hülle läßt man den Terrylenkern **3-18** zuerst mit dem A₂B-Baustein **1-18** in o-Xylol bei 170°C und 12 Std. Reaktionszeit reagieren. Hierbei entsteht das Dendrimer **3-21a**, welches acht Tips-Gruppen auf der Oberfläche trägt. Die Entfernung dieser Schutzgruppen erfolgt nur unter Verwendung von 1.5 Äquivalent Bu₄NF in THF und 5 Minuten Reaktionszeit in zufriedenstellenden Ausbeuten. **3-21b** kann danach mit dem Dendrimerast **1-28** in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol und Diphenylether im Verhältnis 1:1 umgesetzt werden. Nach sechs Tagen ist die Reaktion beendet, und die Reaktionsmischung wird an Silikagel mit DCM als Eluens aufgereinigt. Hiernach erhält man die dritte Dendrimergeneration mit einem Terrylenkern als blauen Feststoff in 73 % Ausbeute (*Abbildung 66*).

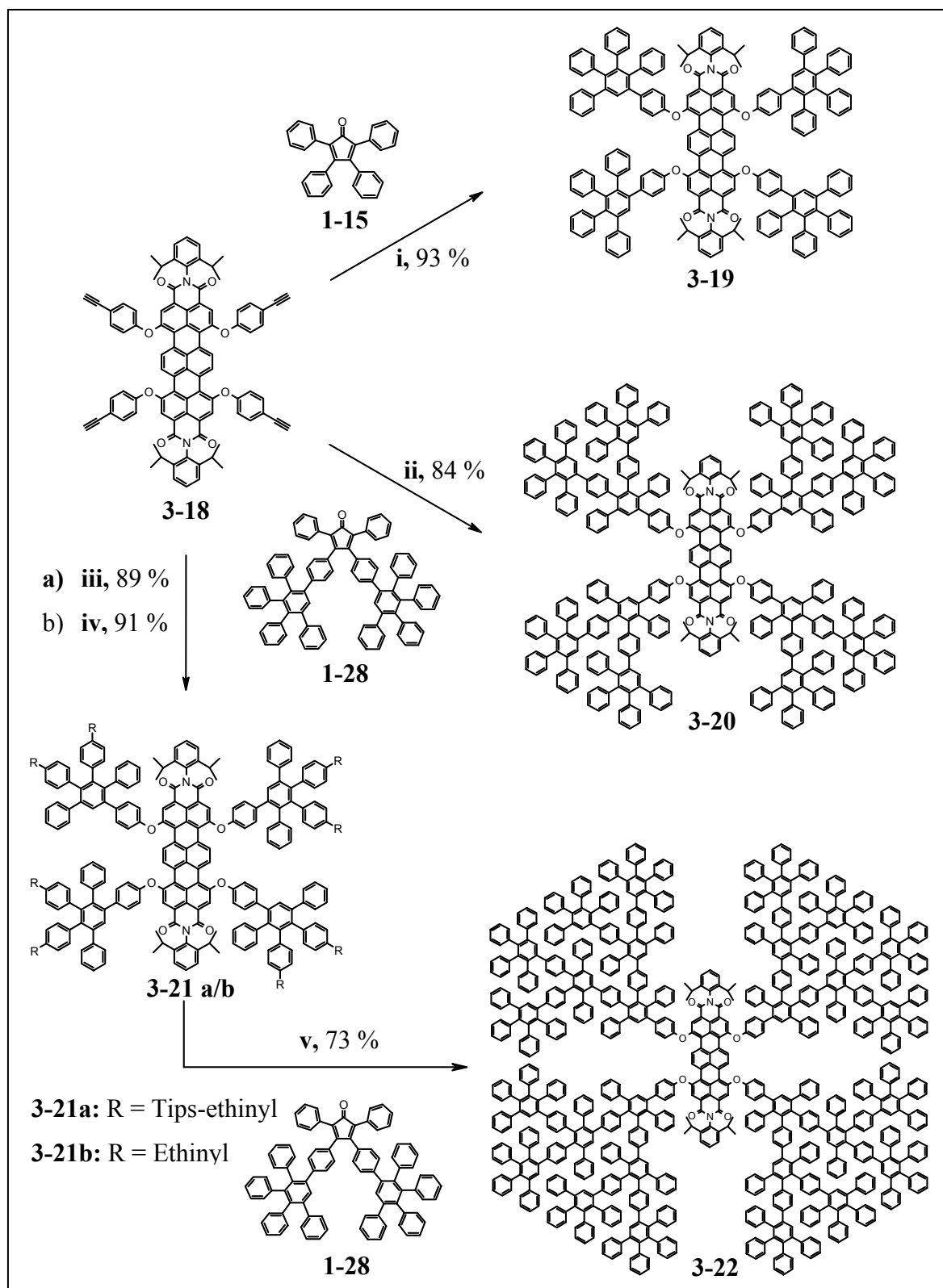


Abbildung 66: Synthese der ersten drei Polyphenylen-Dendrimergenerationen mit einem Terryllendiimid-Kern. i: 6 Äquivalente **1-15**, o-Xylol, 170°C, 12 Std. ii: 8 Äquivalente **1-28**, o-Xylol, 170°C, 4 Tage. iii: a) 6 Äquivalente **1-18**, o-Xylol, 170°C, 12 Std b) 12 Äquivalent Bu₄NF, THF, 5 Minuten. iv: 20 Äquivalente **1-28**, o-Xylol/Diphenylether (1:1), 190°C, 6 Tage.

3.3.2.2 Charakterisierung der Dendrimere 3-19, 3-20 und 3-22

Die Verifizierung der Struktur und des Substitutionsmusters stützt sich außer auf die Molekülionenpeaks der FD-Massenspektren und die korrekten Elementaranalysen vor allem auf die NMR-Spektren. Für den Terrylenkernbaustein **3-18** bestätigt die NMR-Spektroskopie die Struktur des Moleküls. Die Zahl der Signale, ihre Intensitätsverhältnisse und die beobachteten Kopplungen lassen sich mit den erwarteten Strukturen in Einklang bringen. Die Anzahl und Art aller in der Struktur zu erwartenden koppelnden Spinsysteme kann mittels der zweidimensionalen ^1H -COSY-NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. Die Zuordnung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren der Dendrimere mit TDI-Kernbaustein stützt sich auf die im folgenden erbrachte Analyse des Tetraethinylterrylendiimidkerns **3-18**. In *Abbildung 67* ist das ^1H -NMR-Spektrum von **3-18** dargestellt.

Man erkennt ein Singulett bei 9.30 ppm, das eine relative Intensität von vier Protonen aufweist und den Protonen H-1 aus der „bay-Region“ des Chromophors entspricht. Dieses Singulett belegt eindeutig, daß sich die Substituenten in den Positionen 1, 6, 9 und 14 des Terrylengrundgerüsts befinden (vgl. Einleitung). Das Signal bei 8.23 ppm hat ebenfalls eine relative Intensität von vier Protonen und kann den restlichen Protonen des Terrylendiimidgrundgerüsts zugeordnet werden.

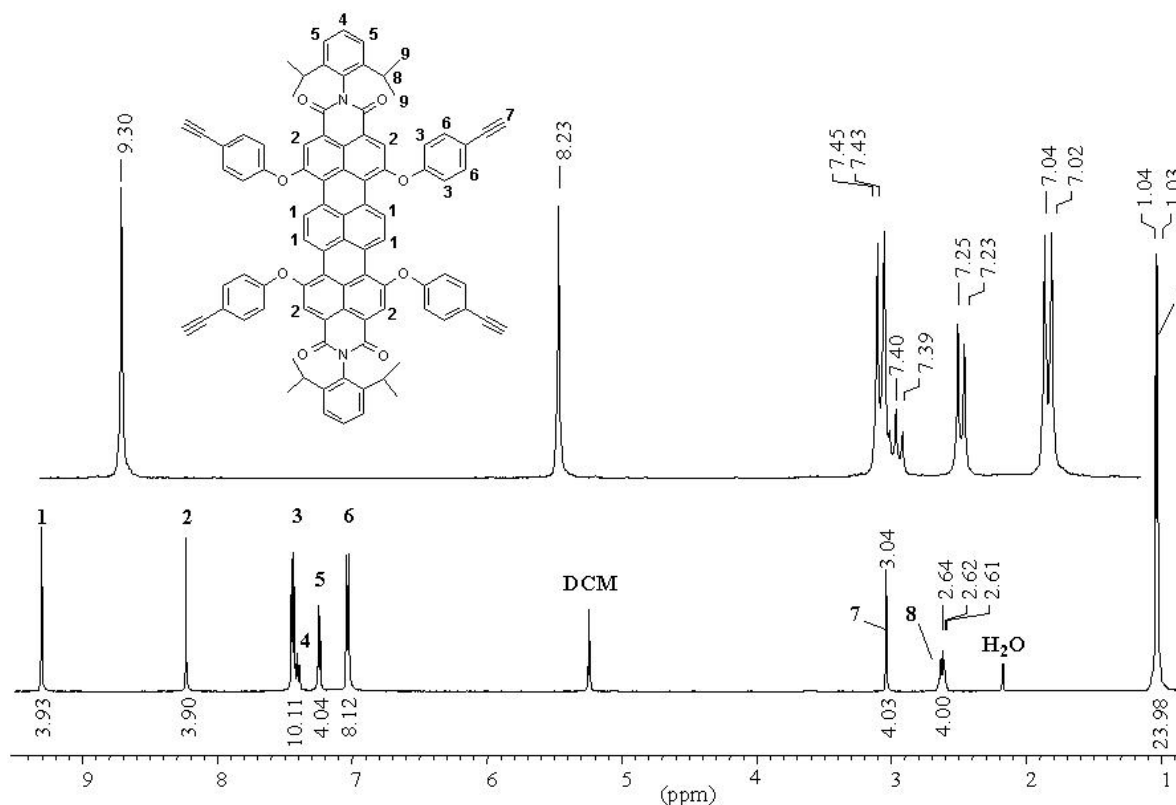


Abbildung 67: 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **3-18** in d^2 -DCM . Oben: vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Bereichs. Unten: gesamtes Spektrum.

Die Protonen der Phenoxysubstituenten absorbieren als zwei Dubletts mit einer relativen Intensität von jeweils acht Protonen und einer Kopplungskonstante von jeweils 8.55 Hz (H-3) und 9.15 Hz (H-6). Das Triplett der beiden Protonen H-4 der Imidstruktur bei 7.4 ppm überlappt teilweise mit dem Dublett der Phenoxysubstituenten, so daß hier keine Kopplungskonstante ermittelt werden kann. Bei 7.25 ppm treten die restlichen Protonen H-5 der Imidstruktur mit einer relativen Intensität von vier Protonen in Resonanz. Man erkennt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7.9 Hz. Die wahrscheinliche Zuordnung der Signale anhand eines H,H-COSY-Spektrums ist in *Abbildung 68* wiedergegeben.

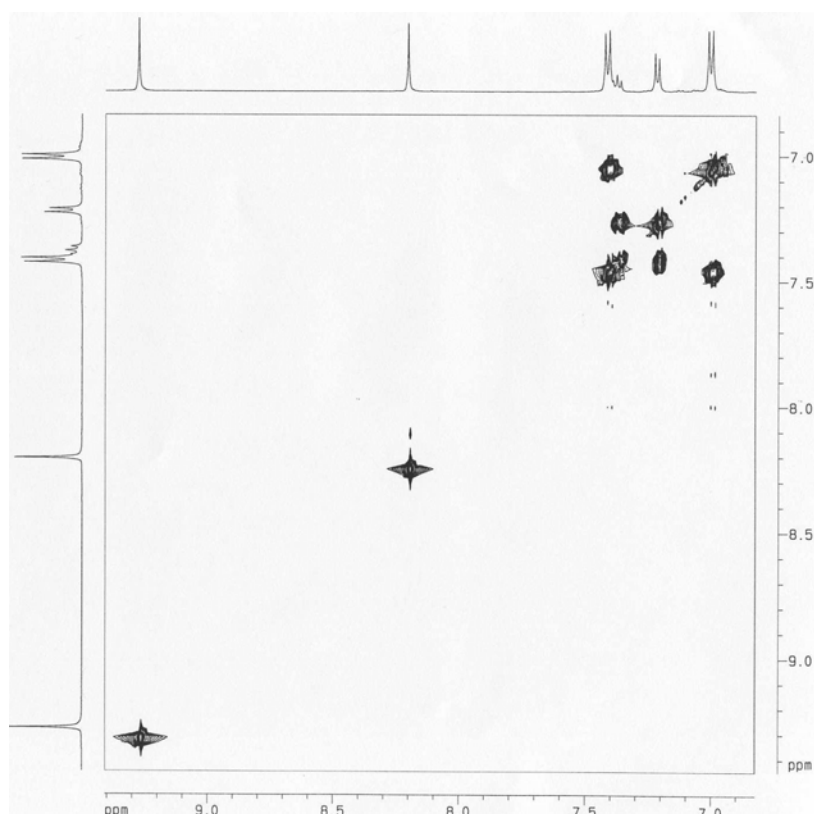


Abbildung 68: 500 MHz-H,H-COSY-NMR-Spektrum von **3-18** in d^8 -THF (323 K). Dargestellt ist nur der Bereich aromatischer Signale.

Abbildung 70 zeigt das Polyphenylen-Dendrimer **3-19** der ersten Generation mit TDI-Kern. Die Signale der bay-Position bei 9.47 ppm und 8.17 ppm mit einer relativen Intensität von jeweils vier Protonen entsprechen, wie bereits für den TDI-Kern **3-18** gezeigt, den Protonen H-1 und H-2 des Chromophorgrundgerüsts. Bei 7.57 ppm treten die vier Protonen der zentralen Phenylringe der Pentaphenyleinheiten des Polyphenylengerüsts in Resonanz. Die Signale zwischen 7.43 ppm und 6.70 ppm werden durch eine Überlagerung der restlichen aromatischen Protonen des TDI-Chromophors und der Polyphenylenhülle gebildet. Bei 2.78

ppm treten die Methinprotonen H-4 und bei 1.15 ppm die Methylprotonen der Isopropylgruppen in Resonanz.

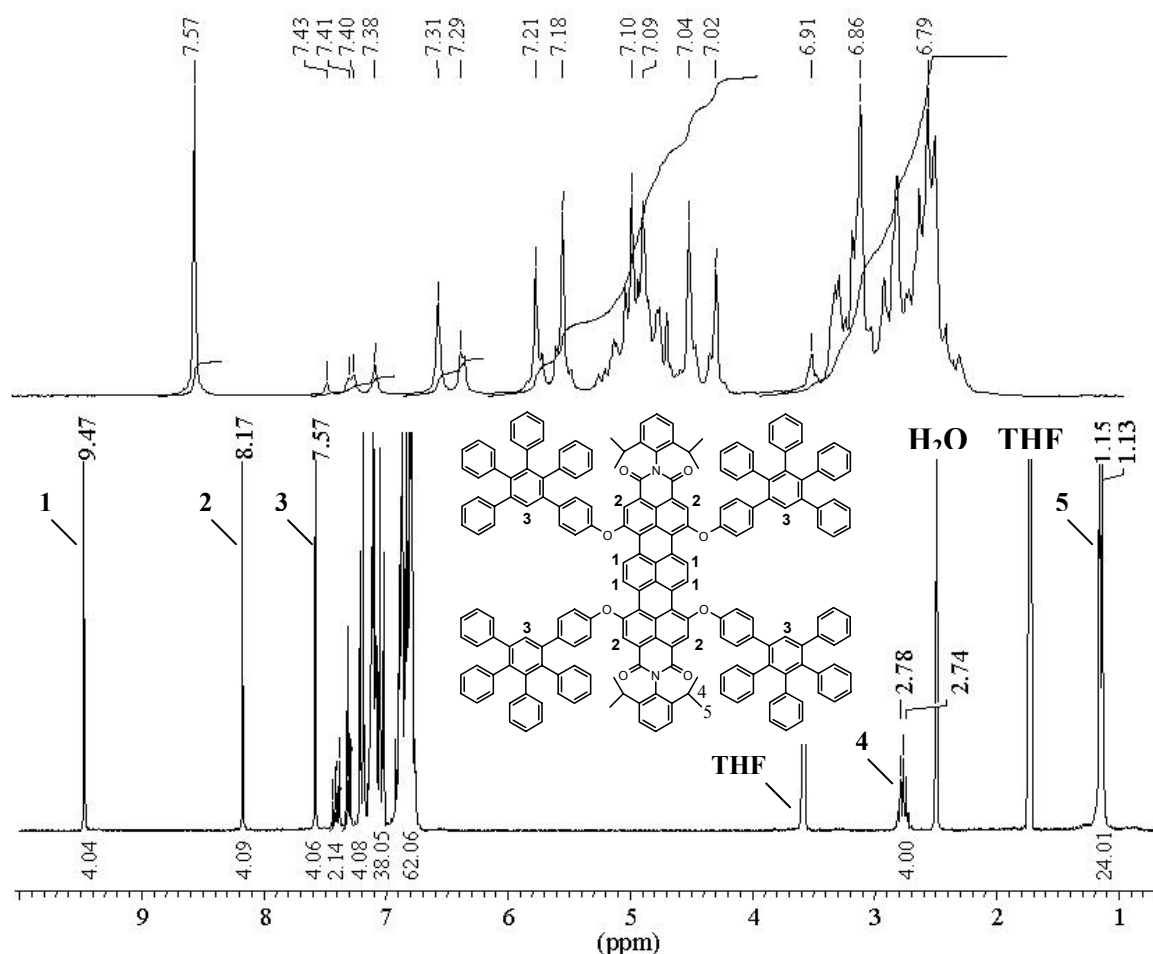


Abbildung 69: 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **3-19** in d^8 -THF. Oben: vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Bereichs. Unten: gesamtes Spektrum.

In *Abbildung 70* ist das FD-Massenspektrum des Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation mit TDI-Kern **3-20** und die MALDI-ToF-Massenspektrum des Polyphenylen-Dendrimers der dritten Generation **3-22** dargestellt. Man erkennt jeweils nur ein Signal, das in beiden Fällen der Masse des Moleküls im Rahmen der Meßgenauigkeit äquivalent ist.

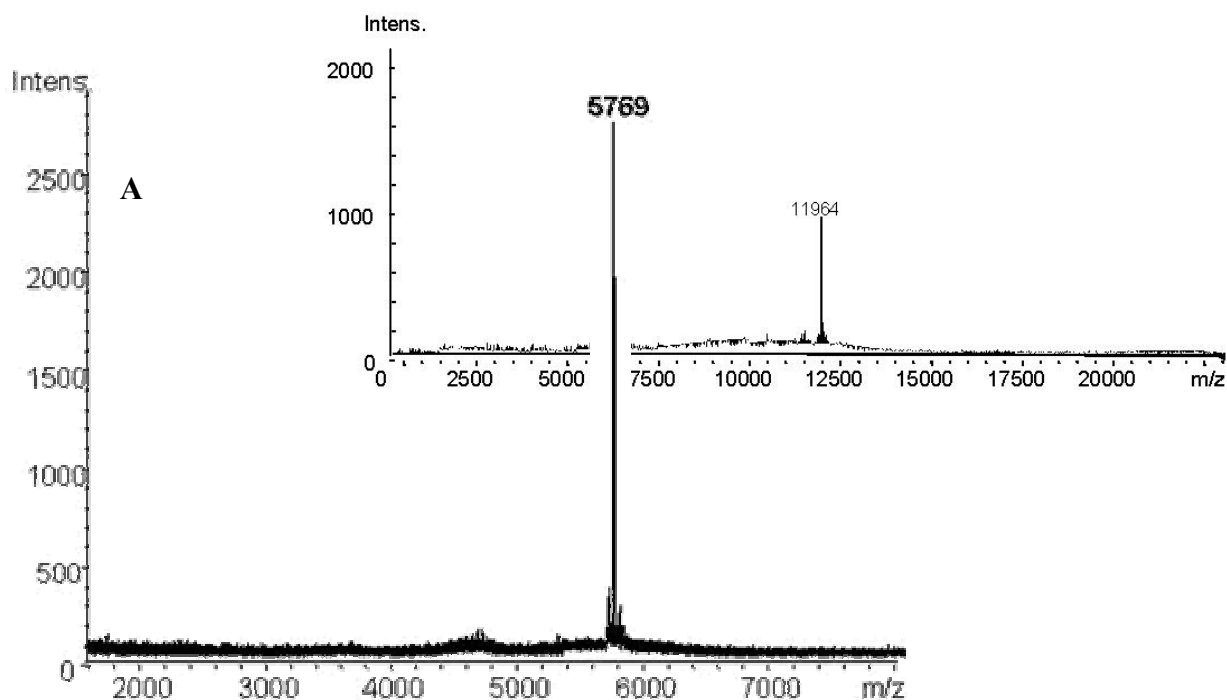


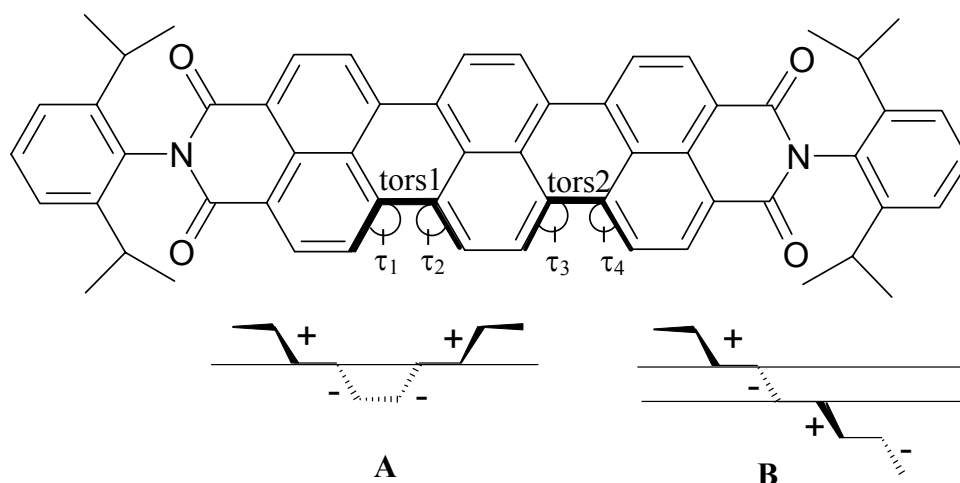
Abbildung 70: A) FD-Massenspektrum von **3-19** (berechnetes Molekulargewicht: 2725.38 g/mol). b) MALDI-ToF-Massenspektrum von **3-22** unter Zugabe eines Silbersalzes (Matrix: Dithranol, berechnetes Molekulargewicht: 11857.25 g/mol).

3.3.2.3 Visualisierung der Dendrimere

Im folgenden soll die dreidimensionale Struktur der Polyphenylen-Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22** unter Verwendung eines Kraftfelds berechnet werden. Derartige Molekülsimulationen liefern i.d.R. einen sinnvollen ersten Eindruck von der räumlichen Ausdehnung dieser fluoreszenten Nanopartikel. Weiterhin soll die dreidimensionale Struktur der Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22** dazu herangezogen werden, um einen Eindruck von der Verdrillung des π -Systems zu gewinnen. Durch die Einführung von Substituenten in der bay-Region des TDI-Chromophors kommt es zu einem Ausbruch des Chromophorgerüsts aus der Planarität, die mit einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren des Chromophors einhergeht. So führte beispielsweise die Bromierung des planaren, unfunktionalisierten TDI-Chromophors zu Verbindung **3-15**, deren optische Banden um 15 nm im Gegensatz zum unfunktionalisierten TDI-Chromophor bathochrom verschoben sind. Es ist somit auch zu erwarten, daß die sterisch anspruchsvollen Polyphenylen-Dendrimeräste einen Einfluß auf die Verdrillung des π -Systems nehmen. Aus diesem Grund ist die im folgenden vorgestellte Konformationsanalyse von entscheidender Bedeutung hinsichtlich einer späteren Interpretation der optischen Spektren dieser Chromophore.

Geometrieoptimierung des TDI-Kerns

Die Rechnungen wurden unter Verwendung des Programmpakets Hyperchem 6.0 und des MM+-Kraftfeldes sowie des „Conjugate-Gradient“-Algorithmus durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden nicht berücksichtigt. Zuerst wurde der Terrylen-Kern mit vier Phenoxysubstituenten semi-empirisch unter Verwendung der PM3-Methode optimiert. Die Einführung der beiden Phenylringe in der Imidstruktur erfolgt unter einer Drehung dieser sterisch anspruchsvollen Substituenten in 5°-Schritten aus der Terrylendiimid-Ebene heraus. Für den Fall, daß die Phenylringe senkrecht zur Aromatenebene stehen, wurde ein Minimum erhalten. Die räumlich ausfüllenden Phenoxy-Substituenten führen zu einer Verdrillung der Naphthalineinheiten gegeneinander, wobei laut Simulation zwei Torsionswinkel von ca. 18° erhalten werden. Bei genauer Betrachtung des Chromophorgerüsts fällt auf, daß prinzipiell zwei unterschiedliche Konformationen denkbar sind: Je nachdem, ob sich die Naphthalineinheiten oberhalb oder unterhalb der gedachten Molekülebene befinden, kann ein eher „planarer“ oder helikaler Terrylengrundkörper gebildet werden. Im ersten Fall beträgt der erste Torsionswinkel ungefähr +18° und der zweite Torsionswinkel –18°. Für eine helikale Anordnung werden für beide Winkel ca. +18° erhalten. Die helikale Anordnung scheint energetisch etwas günstiger als die planare Struktur zu sein (vgl. *Tabelle 4*).



A: Gewinkelt (*tors1*: +, *tors2*: -)

B: Helikal (*tors1*: +, *tors2*: +)

Abbildung 71: Oben: 2D-Struktur des Terrylengrundkörpers. Es sind die beiden Torsionswinkel *tors1* und *tors2* und die vier Winkel der bay-Position hervorgehoben. Unten: Darstellung der Klassifikation des Terrylengrundgerüsts: Gewinkelter Chromophor: *tors1* = +18° und *tors2* = -18°; helikaler Chromophor: *tors1* = +18° und *tors2* = +18°. Unten rechts: Schematische Darstellung dieser Einteilung.

In *Abbildung 72* sind die dreidimensionalen Strukturen eines gewinkelten (**A**) und helikalen (**B**) Terrylengrundgerüsts dargestellt. Bei **A-1** und **B-1** ist die Blickrichtung auf die bay-Region und bei **A-2** und **B-2** auf die Imidstruktur festgelegt.

Der Konformationsanalyse ist weiterhin zu entnehmen, daß die Phenoxysubstituenten in den *bay*-Positionen sowohl axial als auch äquatorial angeordnet sein können (nicht abgebildet). Für jeden dieser Fälle sind jeweils mehrere Anordnungen der Phenoxysubstituenten denkbar. Die axiale Konformation besitzt in der Regel eine im Vergleich etwas niedrigere Energie als die äquatoriale Struktur. Das globale Minimum wurde für den helikalen Grundkörper mit axialer Stellung der Phenoxysubstituenten ermittelt. Für einen helikalen Grundkörper mit äquatorialer Anordnung der Phenoxygruppen konnte kein „energetisch sinnvolles“ lokales Minimum erhalten werden (d.h. mit ähnlich niedriger Energie wie die übrigen lokalen Minima). In *Tabelle 4* sind die geometrischen Parameter ausgewählter lokaler Minima dargestellt.

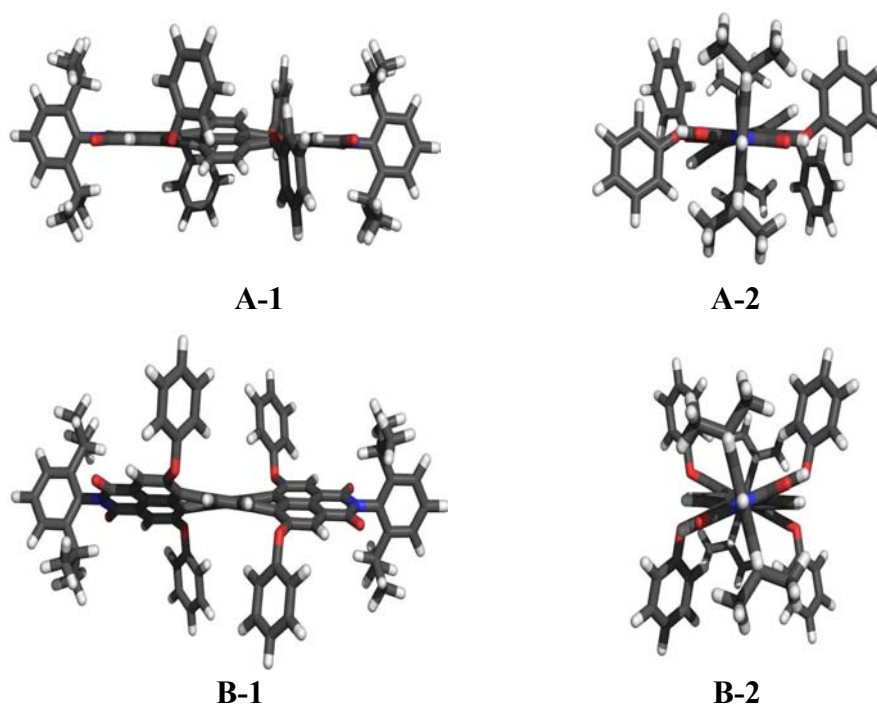


Abbildung 72: Ausgesuchte dreidimensionale Strukturen des Terrylentetracarboximidkerns, der vier Phenoxysubstituenten in der bay-Region trägt; **A:** Seitenansicht des TDI-Chromophors mit gewinkeltm Chromophorgrundgerüst; weiterhin wird hier die senkrechte Stellung der Phenylringe der Imidstruktur in Bezug auf die Aromatenebene deutlich, **B:** Ansicht des TDI-Chromophors mit helikalem Chromophorgrundgerüst.

In *Tabelle 4* sind die wichtigsten Größen wie die relative Energie und die Torsionswinkel der verschiedenen Konformere des TDI-Kerns noch einmal zusammengefaßt. Die helikale äquatoriale Konformation lieferte kein Minimum, nach Vorgabe der für diese Anordnung nötigen Parameter erfolgte jedesmal eine Uorientierung in die energetisch wesentlich günstigere helikale Konformation. Aus diesem Grund können in *Tabelle 4* keine Angaben für eine vergleichende Beschreibung dieser Konformation gegeben werden.

Tabelle 4: Übersicht über die wichtigsten Charakteristika verschiedener Konformere des Terrylendiimidkerns. Die Bezeichnungen „äquatorial“ und „axial“ beziehen sich auf die Position der Phenoxysubstituenten des TDI-Chromophors.

	Äquatorial (gewinkelt)	Äquatorial (helikal)	Axial (gewinkelt)	Axial (helikal)
relative Energie				
[einheitslos]	43.55	kein Minimum	44.10	41.96
Torsionswinkel				
tors1 [°]	18.8		21.1	18.41
tors2 [°]	20.0		20.7	18.71
τ_1 [°]	+ 121.0		+ 121.6	+ 122.1
τ_2 [°]	- 122.4		- 122.5	- 122.1
τ_3 [°]	- 122.0		- 123.1	+ 122.6
τ_4 [°]	+ 121.9		+ 121.7	- 122.1

Berechnung der Dendrimere

Für die Simulation der Farbstoff-Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22** wurden zuerst die Dendrimeräste der ersten bis dritten Generation separat mittels des MM+-Kraftfeldes berechnet. Die Optimierung des gesamten dendritischen Systems erfolgte durch Kombination von jeweils vier Dendrimerästen mit dem semi-empirisch optimierten TDI-Kern mit helikalem Chromophorgrundgerüst und anschließender Kraftfeld-Minimierung; für Polyphenylen-Dendrimere der zweiten und dritten Generation konnte kein globales Minimum erhalten werden. Bei den Konformeren mit der niedrigsten Energie stehen die vier Dendrimeräste fast senkrecht zum Perylendiimidkern. Aus den dreidimensionalen Strukturen der Dendrimere der ersten bis dritten Generation, welche in *Abbildung 73* dargestellt sind, wird deutlich, daß eine Abschirmung des inneren Chromophors bereits durch Dendrimeräste der ersten Generation erreicht werden sollte.

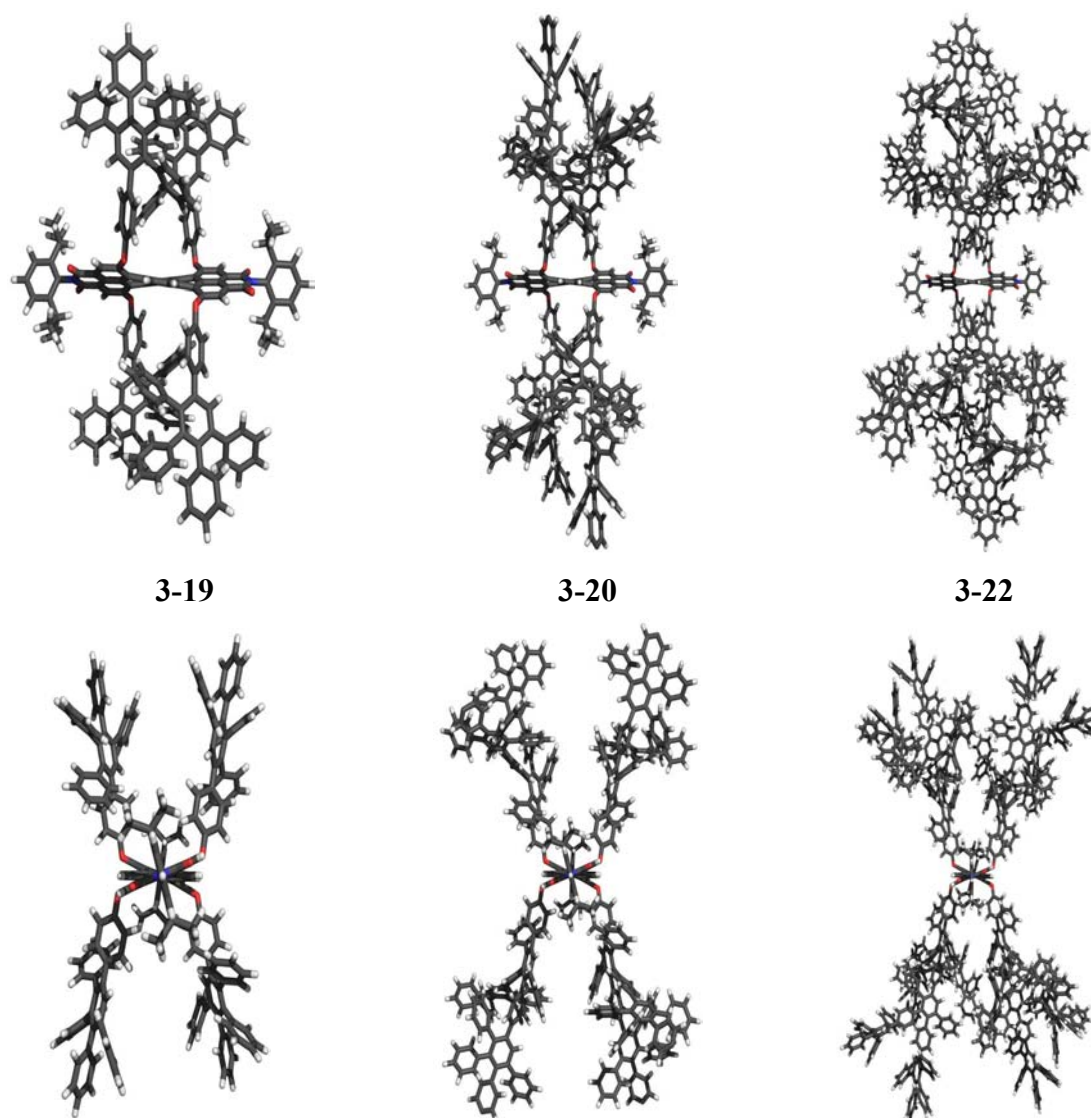


Abbildung 73: Dreidimensionale Darstellung der Polyphenylen-Dendrimere **3-19**, **3-20**, **3-22** mit einem TDI-Chromophor im fokalen Punkt. Obere Reihe: Blick auf die bay-Region. Untere Reihe: Blick auf die Imidstruktur.

Bei Annahme einer näherungsweise quaderförmigen Struktur lassen sich aus den gezeigten Strukturen der Dendrimere auch ihre geometrischen Parameter ablesen. Auf diese Weise lassen sich die Höhe, die Breite sowie die Diagonale der Makromoleküle mit Chromophorkern ermitteln.

Tabelle 5 kann man entnehmen, daß es sich bei den neu dargestellten Dendrimern um Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 3 bis 7 nm handelt. Durch die Dendronisierung wächst die Höhe etwas schneller als die Breite, was sich durch die fast senkrechte Position der Dendrimeräste im Bezug auf den Chromophorkern erklärt. Die Berechnung der Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22** liefert eine ausreichende erste Näherung der dreidimensionalen Molekülstruktur.

Tabelle 5: Übersicht über die Größendimensionen der Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22**.

	Höhe [nm]	Breite [nm]	Diagonale [nm]	Torsionswinkel tors1 und tors2 [°]
	1.35	2.58	2.08	18
G1-Dendrimer 3-19	3.21	2.59	2.81	20
G2-Dendrimer 3-20	4.53	3.18	4.92	21
G3-Dendrimer 3-22	6.23	4.52	6.55	21

Weiterhin wird deutlich, daß die Einführung von Polyphenylen-Dendrimerästen die Größe der Torsionswinkel des TDI-Chromophorgerüsts beeinflussen kann. Die hier beobachteten Winkeländerungen sind allerdings nur gering und man muß darüber hinaus beachten, daß aufgrund der Größe der Dendrimere die Rechnungen nur auf einem relativ niedrigem Niveau durchgeführt werden konnten und, viel entscheidender, daß für Dendrimere der zweiten und dritten Generation kein globales Minimum gefunden werden konnte. Eine Änderung des Torsionswinkels des TDI-Chromophors würde allerdings eine Interpretation der Dendronisierung mittels optische Spektroskopie deutlich erschweren, da in diesem Fall die chemische Modifikation der Phenoxysubstituenten bereits die optischen Spektren beeinflussen könnte.

Eine Aussage, in welcher Konformation das Molekül in Bezug auf die Phenoxysubstituenten vorliegt, ist schwer zu treffen, da hierbei Lösungsmittelleffekte eine wichtige Rolle spielen. So neigt aufgrund des hydrophoben Charakters des Terrylengrundgerüsts der Chromophor in polaren Lösungsmitteln zur Aggregatbildung durch $\pi\pi$ -Stapelung, welche aus sterischen Gründen eine äquatoriale Anordnung der Phenoxysubstituenten erfordert (siehe *Abbildung 72*). In unpolaren Lösungsmitteln sollte hingegen die axiale Konformation günstiger sein. Weiterhin bedingt die freie Drehbarkeit um die Sauerstoff-Kohlestoffbindung der Phenoxysubstituenten eine geringe Energiebarriere zwischen den beide möglichen Anordnungen, so daß unter den gegebenen Bedingungen in unpolaren Lösungsmitteln die axiale und in polaren Lösungsmitteln die äquatoriale Konformation zu erwarten ist. Die Ergebnisse dieser „theoretischen“ Betrachtungen in Bezug auf die räumliche Abschirmung des inneren Chromophors sollen im folgenden Abschnitt mittels optischer Methoden experimentell überprüft werden.

3.3.2.4 Optische Spektroskopie

Von den Polyphenylen-Dendrimern mit TDI-Kern konnten Absorptions- und Emissionsspektren sowohl in dem polaren Lösungsmittel Chloroform als auch in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol gemessen werden. Die UV/Vis-Spektren aller Dendrimere bestehen aus zwei Komponenten: Die Absorption im langwelligen Bereich wird durch den zentralen Terrylendiimid-Chromophor hervorgerufen, die kurzwelligere Komponente rührt hauptsächlich von der Absorption des Polyphenylengerüsts her. Das Verhältnis der Intensitäten der Absorption des Dendrimergerüsts und des Chromophors steigt dabei erwartungsgemäß zu höheren Generationen hin an. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, wurde in *Tabelle 6* auf die Angaben der Absorptions- und Emissionsmaxima des Dendrimergerüsts verzichtet. Darüber hinaus konnten für jedes Dendrimer und für den TDI-Kern die Fluoreszenzquantenausbeuten in Toluol ermittelt werden. Als Referenz wurde Allophycocyanin verwendet, dessen eigene Quantenausbeute in 68 % beträgt (Anregungswellenlänge 633 nm, detaillierte Vorgehensweise zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten siehe *Anhang*). Es fällt auf, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten sehr hoch sind und für TDI-Chromophore typische Werte annehmen. Ein weiterer Trend, der für die homologe Serie in beiden Lösungsmitteln sichtbar wird, besteht darin, daß mit wachsender Dendrimergeneration die Quantenausbeute sinkt. Derselbe Trend wurde bereits für Polyphenylen-Dendrimere mit einem PDI-Kern beobachtet^[40, 41] und kann somit analog dadurch erklärt werden, daß der zentrale Chromophor die Anregungsenergie durch eine Schwingungsrelaxation um so besser an das Polyphenylengerüst abgeben kann, je ausgedehnter die dendritische Umgebung ist. .

Tabelle 6: Quantenausbeuten und Absorptions- bzw. Emissionsmaxima der Modellverbindung und der Farbstoff-Dendrimere (Absorptionsspektren: 10^{-5} M, Emissionsspektren: 10^{-6} M Lösungen)

Verbindung	Toluol [nm]		Chloroform [nm]		Quantenausbeute ϕ_F in Toluol
	$\lambda_{\max, \text{abs.}}$	$\lambda_{\max, \text{EM}}$	$\lambda_{\max, \text{abs.}}$	$\lambda_{\max, \text{EM}}$	
TDI-Kern	667 (87125)	698	665 (88865)	704	0.99 ± 0.1
G1-Dendrimer 3-19	675 (85671)	709	675 (85635)	708	0.91 ± 0.1
G2-Dendrimer 3-20	674 (89990)	705	675 (85413)	707	0.83 ± 0.1
G3-Dendrimer 3-22	676 (98462)	704	677 (98578)	709	0.72 ± 0.1

Der TDI-Kerns **3-19** weist in Toluol und in Chloroform identische Absorptionsspektren auf, da die Phenoxysubstituenten in verdünnter Lösung bereits einer Aggregation der PDI-Chromophore entgegenwirken können. Betrachtet man die Emissionsspektren des TDI-Kerns, so fällt eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 6 nm in dem polaren Lösungsmittel Chloroform auf. Ein sehr ähnliches solvatochromes Verhalten wurde bereits für einen Tetraphenoxyperylentetracarboxdiimid-Chromophor beobachtet^[41] und auf die höhere Neigung dieses Chromophors, in polaren Lösungsmitteln Aggregate auszubilden, zurückgeführt.

Vergleicht man nun das optische Verhalten des TDI-Kerns **3-18** mit dem der Polyphenylen-Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22**, so wird eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Dendrimere deutlich. Diese Beobachtung unterscheidet sich von dem Verhalten des literaturbekannten PDI-Chromophors, der sich im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers befindet (**3-40**, *Abbildung 64*). In dieser Studie wurden nahezu identische Absorptions- und Emissionsspektren des „freien“ PDI-Kerns und der Polyphenylen-Dendrimere in Toluol beobachtet, während in Chloroform eine um 6 nm größere bathochrome Verschiebung des Absorptions- und eine um 4 nm größere bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums des PDI-Kerns berichtet wurde. Die bathochrome Verschiebung wurde wiederum auf die Ausbildung von Chromophorwechselwirkungen, also einer ausgeprägteren Aggregation des nicht-dendronisierten Chromophors, zurückgeführt. Bei den hier untersuchten TDI-Chromophoren wird scheinbar ein entgegengesetztes Verhalten sichtbar: Alle Polyphenylen-Dendrimere sind im Vergleich zum TDI-Kern deutlich bathochrom verschoben. Besonders auffällig ist die Tatsache, daß sowohl in Toluol als auch in Chloroform eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von ca. 8 nm und der Emissionsmaxima um 9 bzw. 4 nm stattfindet. Innerhalb der Dendrimerreihe ändern sich die optischen Spektren nur wenig, und es ist kein einheitlicher Trend erkennbar. Eine Erklärung dieses auf den ersten Blick ungewöhnlichen Verhaltens bietet sich an, wenn man die Anknüpfungspunkte der Polyphenylen-Dendrimeräste des literaturbekannten, dendronisierten PDI-Chromophors (**3-40**, *Abbildung 64*) mit der hier gewählten Synthesestrategie des TDI-Chromophors vergleicht. Der PDI-Chromophor wurde in der Imidstruktur funktionalisiert, während der TDI-Chromophor die Polyphenylen-Dendrimeräste in der Nähe der bay-Region, an den Phenoxy-Substituenten, trägt. Die Anknüpfung der Dendrimeräste über die bay-Region kann in zwei wichtigen Punkten zu einem anderen optischen Verhalten im Vergleich zu einer Funktionalisierung über die Imidstruktur führen: Zum einen dreht sich der Phenylsubstituent in der Imidstruktur

senkrecht zum PDI-Chromophorgerüst, und eine nahezu planare Anordnung ist insbesondere bei den dendronisierten PDI-Chromophoren aus sterischen Gründen nicht möglich. Hierdurch können sich die Dendrimeräste nicht vom Chromophorgerüst „wegdrehen“ und sind somit in der Lage, den inneren Chromophor in jeder möglichen Konformation abzuschirmen. Bei einer Funktionalisierung über die Phenoxysubstituenten können die Dendrimeräste verschiedene Konformationen einnehmen, die den TDI-Kern jeweils mit einer unterschiedlichen Effizienz abschirmen (äquatoriale und axiale Stellung der Phenoxysubstituenten, vgl. *Abbildung 72*). Eine maximale Isolation des Kerns wird nur bei einer axialen Stellung der dendronisierten Phenoxysubstituenten ermöglicht. Allerdings ist die äquatoriale Stellung der Phenoxygruppen bei einer Funktionalisierung mit Dendrimerästen der zweiten und dritten Generation aufgrund des hohen sterischen Raumanspruchs der Dendrimeräste sehr unwahrscheinlich. *Tabelle 6* könnte ein dem oben genannten Modell entsprechendes optisches Verhalten der Dendrimere entnommen werden, da in Toluol eine schwache hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Dendrimergeneration sichtbar ist. Allerdings tritt dieses Verhalten in Chloroform nicht auf, so daß keine wissenschaftliche Aussage über eine äquatoriale oder axiale Stellung der Dendrimeräste in Abhängigkeit von der Dendrimergeneration getroffen werden kann.

Ein weiterer Unterschied zwischen den literaturbekannten PDI- und den TDI-Dendrimeren stellt bei letzteren die große Nähe der Dendrimeräste zum TDI-Chromophorgerüst dar. Aus den dreidimensionalen Strukturen der TDI-Dendrimere und des TDI-Kernbausteins ließ sich eine Änderung des Torsionswinkels derart ableiten, daß dieser sich bei den dendronisierten Dendrimeren vergrößerte. Ein größerer Torsionswinkel führt zu einer höheren Nichtplanarität des Chromophorgerüsts, was in Anlehnung an literaturbekannte, nichtplanare Porphyrine eine bathochrome Verschiebung der optischen Spektren zur Folge hat.^[63, 64] Die beobachtete bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Dendrimere im Vergleich zum TDI-Kern könnte somit auf einer höheren Nichtplanarität des TDI-Chromophorgerüsts beruhen, die durch die Dendronisierung hervorgerufen werden könnte. Allerdings bleibt auch diese Erklärung hypothetisch, da für eine genaue Aussage noch zusätzliche Informationen erforderlich sind. So könnte eine Kristallstruktur des TDI-Kerns **3-18** und eines Dendrimers der ersten Generation in diesem Zusammenhang wertvolle Informationen liefern.

Die beschriebenen optischen Studien zeigen, daß die Einführung von Polyphenylen-Dendrimerästen über die bay-Region eine Interpretation hinsichtlich der Abschirmung des TDI-Chromophors im Gegensatz zur Funktionalisierung über die Imidstruktur deutlich

erschwert. Dadurch, daß sehr ähnliche optische Spektren bei allen Polyphenylen-Dendrimern mit TDI-Kern erhalten werden und weiterhin die dreidimensionale Struktur des Dendrimers der dritten Generation für jede mögliche Konformation zu einer vollständigen sterischen Abschirmung des Chromophors führt, könnte man ableiten, daß die chemische Nanoumgebung des TDI-Chromophors bei jeder der betrachteten Dendrimergenerationen dieselbe ist. Somit würde der TDI-Chromophor in einem Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation dieselbe Umgebung wie in einem Dendrimer der dritten Generation besitzen, was für eine effiziente Abschirmung bereits ab der ersten Dendrimergeneration sprechen würde.

Im folgenden sollen cyclovoltammetrische Messungen die vorhergehenden optischen Studien sinngemäß vervollständigen und einen tieferen Einblick in die Auswirkungen der Dendronisierung auf einen erzwungenen Elektronentransfer liefern. Hierfür wird der TDI-Chromophor als ein im *Inneren* isoliertes Redoxzentrum betrachtet.

3.3.2.5 Cyclovoltammetrie

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit die dendritische Abschirmung eines redoxaktiven Chromophors das thermodynamische Redoxpotential in Bezug auf die relative Lösungsmittelzugänglichkeit und Ladungsdestabilisierung beeinflusst. Hierbei ist es von besonderem Interesse zu verstehen, welche Auswirkungen eine regelmäßige Architektur mit einer definierten molekularen Ausdehnung auf den Elektronentransfer hat. Diese Frage ist nicht nur von physikalischem Interesse, sondern könnte auch eine Erklärung darüber liefern, inwieweit die Struktur einer spezifischen Nanoumgebung die Elektronentransferraten von komplexen Elektronentransferproteinen mitbestimmt.

In der Vergangenheit konnten bereits Porphyrinchromophore^[54], Metallkomplexe^[56] oder Eisen-Schwefel-Cluster^[55], um nur einige wichtige Beispiele zu nennen, im Inneren eines Dendrimers isoliert und elektrochemisch untersucht werden. Es stellte sich heraus, daß rigide Architekturen deutlich geringere Elektronentransferraten aufweisen als analoge flexible Architekturen und somit in der Lage sind, einen Redoxkern effektiver abzuschirmen.^[55, 56]

Im folgenden soll das elektrochemische Verhalten des TDI-Kerns **3-18** sowie der Dendrimere **3-19**, **3-20** und **3-22** unter Anwendung der Cyclovoltammetrie studiert werden. Detaillierte cyclovoltammetrische Studien an Rylensfarbstoffen wurden in der Vergangenheit bereits beschrieben.^[65] TDI-Chromophore zeigen sowohl eine Einelektronenoxidation als auch eine Zweielektronenreduktion. Der Strom des Reduktionspeaks ist ungefähr zweimal so groß wie der des Oxidationspeaks. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die Potentialdifferenz

zwischen der ersten und zweiten Einelektronenreduktionswelle stark verringert ist und somit beide Peaks überlappen. Im folgenden soll besonders auf die Reduktion von dendronisierten TDI-Chromophoren eingegangen werden.

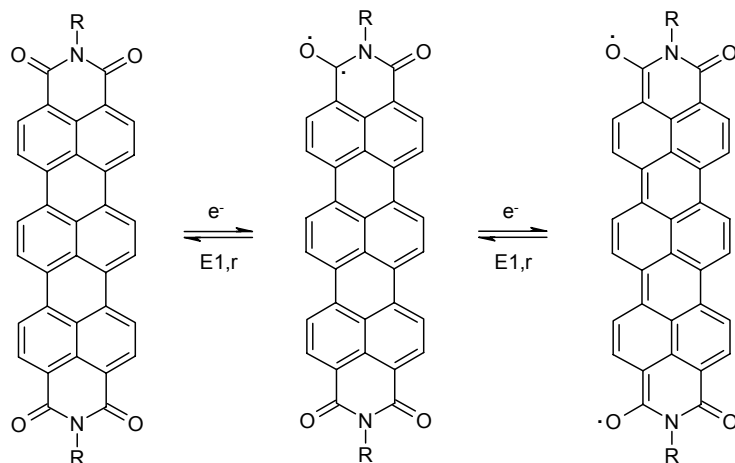


Abbildung 74: Reduktionsmechanismus eines TDI-Chromophors in zwei Schritten (R= Alkyl- oder Arylgruppe).^[65]

Die Beschreibung der hier verwendeten Meßapparatur ist dem Literaturanhang zu entnehmen.^[66] Zu Beginn der Messungen wird das Potential an der Arbeitselektrode zeitlich linear erhöht, was dem Vorgang einer Oxidation entspricht. Anschließend erniedrigt man das Potential (Reduktion) und führt es wieder auf den Anfangswert zurück. *Abbildung 75* zeigt das Resultat einer solchen Meßreihe. Das Cyclovoltogramm des TDI-Kerns **3-18** ist in *Abbildung 75A* dargestellt, und man erkennt die oben beschriebenen Reduktionspeaks. Mit zunehmender Generation flacht die CV-Kurve deutlich ab. *Abbildung 75B* ist das Ergebnis eines cyclovoltametrischen Experiments an einem Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation **3-19**, *Abbildung 75C* wurde von **3-21** und *Abbildung 75D* nach Messung von **3-22** erhalten. Die Auswertung der Cyclovoltogramme ergibt wichtige Parameter, die in *Tabelle 7* zusammengefaßt sind. So erkennt man in Zusammenhang mit einer steigenden Dendrimergeneration auch eine deutliche Zunahme des kathodischen Peakstroms und der Potentialdifferenz. Durch die wachsende Polyphenylenhülle in der Umgebung des TDI-Kerns wird der Kinetik des Elektronentransfers sichtbar limitiert, und das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ verschiebt sich zu deutlich kleineren Werten. Es ist aus der Literatur bereits bekannt, daß die Abnahme des Peakstroms sowie die drastische Absenkung der Potentialdifferenz mit wachsender Dendrimerhülle zu einer deutlichen Verlangsamung bis hin zu einer Inhibierung des Elektronentransfers aufgrund einer immer höher werdenden Abschirmung des inneren Redoxkerns führt.^[67] Die Verlangsamung des Elektronentransfers mit Vergrößerung der

dendritischen Hülle läßt sich auch an der Form der CV-Kurven ablesen: Die Potentialmaxima des Dendrimers der dritten Generation sind nicht mehr zu erkennen und die CV-Kurve ist stark verbreitert. Es ist hier anzunehmen, daß der Redoxkern bereits so gut von der Umgebung abgeschirmt ist, daß er sich der Elektrode nicht mehr nähern und, somit kein Elektronentransfer mehr stattfinden kann. Auch die Verbreiterung der CV-Kurven kann als ein weiteres Merkmal für einen verlangsamten Elektronentransfer interpretiert werden.^[68]

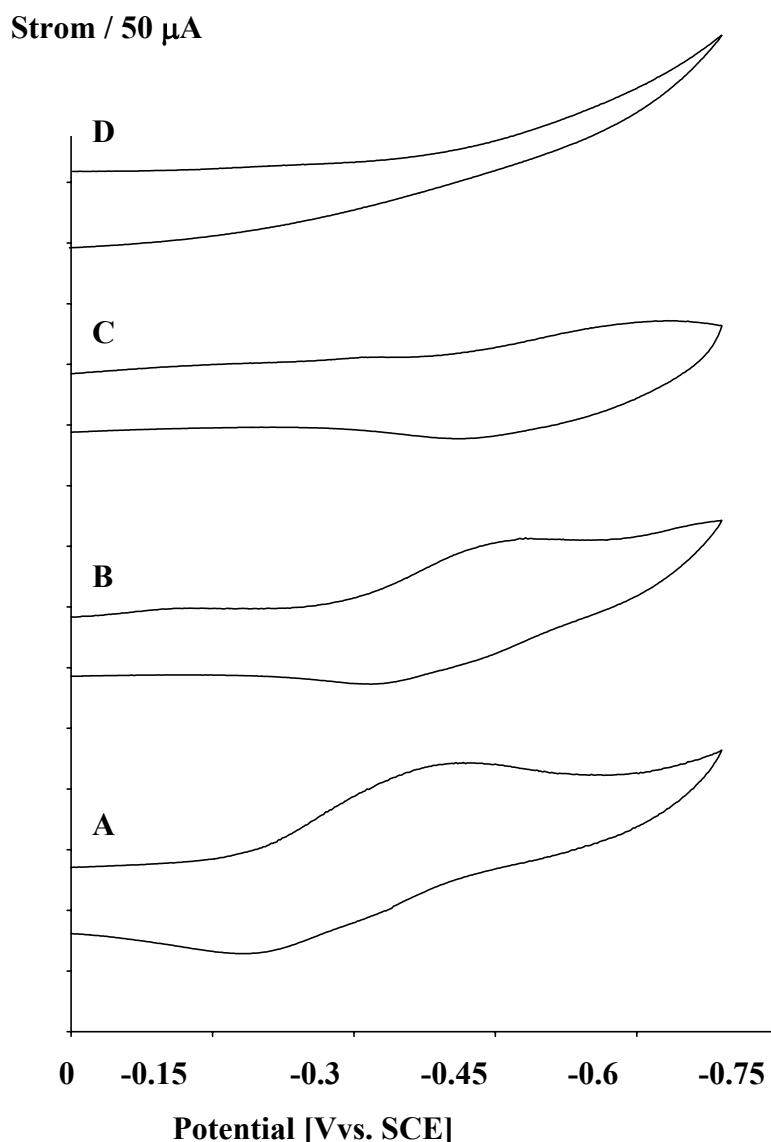


Abbildung 75: Cyclovoltagramme (Reduktion) des TDI-Kerns **3-18** (Kurve A), des Dendrimers der ersten (Kurve B, **3-19**), der zweiten (Kurve C, **3-20**) und der dritten Generation (Kurve D, **3-22**) in TBAPF₆ / CH₂Cl₂, Scanrate 100 Vs⁻¹.

Tabelle 7 kann man entnehmen, daß sich mit wachsender Dendrimerhülle die Reduktion des TDI-Kerns zu negativeren Potentialen hin verschiebt (Änderung von $E_{1/2}$). Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man die Wechselwirkungen zwischen der immer hydrophober werdenden Umgebung und die entsprechenden Redoxzustände des TDI-Chromophors

berücksichtigt. Je stärker der TDI-Chromophor von der hydrophoben Polyphenylen-Dendrimerhülle umgeben ist, desto stärker wird der negativ geladene, reduzierte Zustand destabilisiert, wodurch sich die Potentialdifferenz zwischen dem oxidierten und reduzierten Zustand mit steigender Dendrimerhülle vergrößert. Dies führt dazu, daß die Reduktion des TDI-Chromophors deutlich schwieriger ist, sobald dieser in einer hydrophoben Dendrimerhülle eingeschlossen vorliegt.

Tabelle 7: Cyclovoltammetrische Daten der Reduktion der Polyphenylen-Dendrimere mit TDI-Kern.

vs. SCE	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	i_{pc} [μ A]
TDI (3-18)	- 416	- 293	122
TDI-G1 (3-19)	- 482	- 392	89
TDI-G2 (3-20)	- 620	- 619	85

In Zusammenarbeit mit *Christina Hampel* aus diesem Arbeitskreis wurde weiterhin versucht, elektrochemisch mittels Chronamperometrie die Diffusionskoeffizienten der Dendrimere in verdünnter Lösung zu ermitteln. Leider war der Versuch, eine geeignete Korrelationsfunktion der in *Abbildung 75* dargestellten CV-Kurven, zu simulieren erfolglos, so daß eine weiterführende elektrochemische Interpretationen der Dendronisierung nicht durchgeführt werden konnte.

Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse mit anderen, bereits literaturbekannten Polyphenylen-Dendrimeren, die einen Triphenylaminkern aufweisen, so fallen kaum Unterschiede auf.^[69] Der Triphenylamin-Redoxkern weist vereinfacht eine punktförmige räumliche Ausdehnung auf und kann von drei Polyphenylen-Dendrimerästen der dritten Generation bereits effektiv von der Umgebung abgeschirmt werden. Erstaunlicherweise wird ein TDI-Redoxkern, trotz seiner molekularen Ausdehnung von 2.5 nm, ebenfalls von Polyphenylen-Dendrimerästen der dritten Generation vollständig abzuschirmen. Daraus kann man ableiten, daß Polyphenylen-Dendrimere in der Lage sind, nanometergroße Moleküle in ihrem Inneren vollständig zu isolieren und eine eigene, vom Lösungsmittel abweichende nähere Umgebung zu erzeugen. Um eine qualitative Aussage über die Mobilität des Dendrimergerüsts abzuleiten, kann man die hier erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit denen von literaturbekannten Redox-Dendrimeren basierend auf einem rigiden oder flexiblen Gerüst vergleichen. Im Gegensatz zur Dendronisierung mit flexiblen Dendrimerästen zeigen

rigide Dendrimeräste *geringer* Generation bereits einen deutlichen Einfluß auf das Redoxverhalten eines Kerns, was insbesondere dadurch hervorgerufen wird, daß sich der Kern bei rigiden Dendrimeren immer im Zentrum befindet, während er sich bei flexiblen Dendrimeren auch in der Nähe der Oberfläche aufhalten kann.^[55] Polyphenylen-Dendrimere zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie literaturbekannte rigide Redoxdendrimere, da bereits die Anknüpfung von Dendrimerästen der zweiten Generation das Redoxverhalten des TDI-Kerns deutlich beeinflusst (vgl. *Tabelle 7*). Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg dafür, daß Polyphenylen-Dendrimere ein rigides Gerüst aufweisen, das augenscheinlich nur eine geringe Mobilität besitzt, wodurch sich der Kern im Zentrum des Polyphenylen-Dendrimers befindet.

3.4 Resümee

In diesem Abschnitt wurden verschiedene neue Polyphenylen-Dendrimere dargestellt, die Chromophorsubstituenten sowohl auf der Oberfläche als auch im Zentrum aufweisen. Die Chromophore sollten hierbei als Fluoreszenzsonden einen Einblick in die Mobilität des Polyphenylengerüsts liefern. Die Funktionalisierung der Oberfläche von Polyphenylen-Dendrimeren führte zu hochfluoreszenten Nanopartikeln, wobei mit der Erhöhung der Chromophorzahl ein nahezu linearer Anstieg des Extinktionskoeffizienten und der Fluoreszenzintensität einherging. Dieses Ergebnis verdeutlichte, daß sich die PMI-Chromophore räumlich separiert auf der Oberfläche eines recht rigiden Dendrimers befinden und keine Löschung der Fluoreszenz infolge von Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen stattfindet. Polyphenylen-Dendrimere eignen sich demnach ausgezeichnet als starre Nanoträger für Funktionen. Im zweiten Teilbereich wurde ein TDI-Chromophor im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers isoliert. Durch die Verwendung unterschiedlich polarer Lösungsmittel sollte mittels optischer Studien festgestellt werden, ob sich der Chromophor tatsächlich im Zentrum des Dendrimers befindet und wie effektiv er von den Polyphenylen-Dendrimerästen abgeschirmt wird. Die Interpretation der optischen Studien lieferte kein eindeutiges Ergebnis bezüglich der Effizienz der Abschirmung von Lösungsmittelmolekülen, da sich aufgrund der Funktionalisierung mit Polyphenylen-Dendronen ebenfalls die Torsionswinkel des TDI-Chromophorgerüsts ändern können, wodurch die optischen Eigenschaften des Chromophors ebenfalls verändert werden können. Der Nachweis über eine Abschirmung des Kerns konnte letztendlich anhand von cyclovoltammetrischen Studien erbracht werden: Es stellte sich heraus, daß der innere TDI-Chromophor ab der dritten Generation effizient gegen einen aufgezwungenen

Elektronentransfer abgeschirmt wird. Weiter zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß durch die Dendronisierung eine hydrophobe Nanoumgebung in der Nähe des TDI-Chromophors erzeugt wird, was zu einer signifikanten Verschiebung des Redoxpotentials (ungefähr 200 mV, dritte Generation) des dendronisierten Chromophors im Gegensatz zum TDI-Kern führt. Polyphenylen-Dendrimere sind somit ähnlich wie Redoxenzyme in der Lage eine hydrophobe Nanoumgebung zu erzeugen, durch die das elektrochemische Verhalten einer redoxaktiven Gruppe signifikant beeinflusst werden kann.

3.5 Bibliographie

- [1] P. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett. Fr.* **1983**, 44, L.
- [2] R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1993**, 23, 2280.
- [3] M. L. Mansfield, L. I. Klushin, **1993**, 26, 4263.
- [4] D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, 29, 7251.
- [5] A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2339.
- [6] P. Mikilis, T. Cagin, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7458.
- [7] L. Cavallo, F. Fraternali, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 927.
- [8] T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, 25, 2401.
- [9] K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 53.
- [10] S. De Backer, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5451.
- [11] G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8515.
- [12] M. C. Moreno-Bondi, G. Orellana, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *Macromolecules* **1990**, 23, 910.
- [13] T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, *J. Polym. Science B* **1997**, 35, 2913.
- [14] E. J. Amis, A. Topp, B. J. Bauer, D. A. Tomalia, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 183.
- [15] A. W. Bosman, M. J. Bruining, H. Kooijman, A. L. Spek, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8547.
- [16] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [17] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Langmuir* **2000**, 16, 9009.

- [18] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 752.
- [19] K. Süvegh, T. Marek, A. Vértes, T. Weil, R. Bauer, U.-M. Wiesler, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *submitted*.
- [20] F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
- [21] M. A. Winnik, S. M. Bystryak, Z. Liu, J. Siddiqui, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6855.
- [22] H.-B. Mecklenburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1161.
- [23] A. Archut, F. Vögtle, L. D. Cola, G. A. Azzellini, V. Balzani, R. H. Berg, P. S. Ramanujam, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699.
- [24] E. K. L. Yeow, K. P. Ghiggino, J. N. H. Reek, M. J. Crossley, A. W. Bosman, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2596.
- [25] G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354.
- [26] T. H. Ghaddar, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8729.
- [27] R. Wilken, J. Adams, *J. Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 659.
- [28] V. Sundstrom, T. Gillbro, R. A. Gadonas, A. Piskarskas, *J. Phys. Chem.* **1988**, *89*, 2754.
- [29] M. A. Bopp, Y. W. Jia, L. Q. Li, R. J. Cogdell, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *94*, 10630.
- [30] G. D. Scholes, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1854.
- [31] D. A. VandenBout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *ibid* **1997**, *277*, 1074.
- [32] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1998**.
- [33] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synthetic Metals* **1999**, *100*, 141.
- [34] G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354.
- [35] A. Thornton, D. Bloor, G. H. Cross, M. Szablewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7600.
- [36] L. A. Baker, R. M. Crooks, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9034.
- [37] T. Gensch, J. Hofkens, A. Heirmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3752.
- [38] J. Hofkens, L. Latterini, G. D. Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. D. Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 1.
- [39] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Kohn, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278.

- [40] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [41] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chemistry* **2001**, *in press*.
- [42] G. R. Moore, G. W. Pettigrew,, Springer, Berlin, **1990**.
- [43] G. R. Moore, G. W. Pettigrew,, Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- [44] D. K. Smith, F. Diederich, *Chem.-Europ. J.* **1998**, *4*, 1353.
- [45] P. Weyermann, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3215.
- [46] M. Enomoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 874.
- [47] F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. D. Cola, V. D. Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6290.
- [48] J. Issberger, F. Vögtle, L. D. Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706.
- [49] D. L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895.
- [50] D.-P. Häder, *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [51] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375.
- [52] R. H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1260.
- [53] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821.
- [54] P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2725.
- [55] C. B. Gorman, J. C. Smith, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, H. Sierzputowska-Gracz, C. A. Haney, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9958.
- [56] C. B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60.
- [57] M. Kimura, T. Shiba, T. Muto, K. Shirai, H. Hanabusa, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8237.
- [58] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [59] E. Reuther, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [60] E. Reuther, K. Müllen, **2001**.
- [61] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2001**, *submitted*.
- [62] H.-A. Klok, J. R. Hernandez, S. Becker, K. Müllen, *J. Polym. Science A* **2001**, *39*, 1572.
- [63] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103.
- [64] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1183.

- [65] S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513.
- [66] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter Verwendung eines digital gesteuerten Gerätesatzes ausgeführt. Kernstück dieser Anlage ist der EG&G Potentiostat/Galvanostat Modell 273 von Princeton Applied Research, der sowohl den potentiostatischen Teil als auch den Kurvenformgenerator enthält. Er wird über einen Computer mit Hilfe des Software-Packets Modell 270 gesteuert. Die Software enthält neben Programmen für die Datenerfassung und Auswertung auch ein Simulationsprogramm. Die COOL-Kinetic Analysis Software nutzt für die Simulationen den COOL-Algorithmus.
- [67] K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *10*, 30.
- [68] A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [69] C. Hampel, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.

4 Multichromophorsysteme und „synthetische“ Antennen

4.1 Einleitung

Licht ist die Primärenergie des Lebens auf der Erde. Die Energiemengen, die von der Sonne zu uns gelangen, sind gewaltig: Oberhalb der Erdatmosphäre beträgt die Leistung bei senkrechtem Stand der Sonne $1,35 \text{ kW/m}^2$. Bezieht man diese sogenannte Solarkonstante auf die Fläche der Bundesrepublik Deutschland, so entspricht das einer Leistung von $5 \times 10^{11} \text{ kW}$. Die elektrische Leistung aller Elektrizitätswerke in Deutschland liegt im Vergleich dazu bei $5 \times 10^7 \text{ kW}$. Die globale Sonneneinstrahlung ist somit etwa 10000mal so groß wie der derzeitige Energieverbrauch der Menschen.^[1]

Photosynthetisch aktive Organismen (höhere Pflanzen und einige Bakterienarten) sind in der Lage, die Lichtenergie der Sonne in chemisch gebundene Energie umzuwandeln. Sie haben sich damit eine nahezu unbegrenzte Energiequelle erschlossen. Die Umwandlung von Sonnenlicht in nutzbare Energie ist besonders in den letzten Jahren im Hinblick auf das absehbare Versiegen fossiler Energiequellen (Erdöl, Erdgas) Gegenstand intensiver Forschung geworden. Im Photosyntheseprozess werden einzelne Lichtquanten von den Antennenpigmenten absorbiert und in elektronische Anregungsenergie umgewandelt. Diese initiiert eine aufeinanderfolgende Kette von Elektronentransferprozessen, welche letztendlich zu einer Ladungstrennung in der photosynthetisch-aktiven Membran, dem sogenannten Reaktionszentrum, führt. Der Elektronentransport ist meistens an einen Protonentransport durch eine Membran gekoppelt. Hierbei baut sich ein photochemisch erzeugtes, elektrochemisches Potential auf, das in einer Serie von nachgeschalteten Dunkelreaktionen in Redoxäquivalente und chemische Energie in Form von Adenosintriphosphat (ATP) überführt wird. ATP wird häufig auch als „biologischer Brennstoff“ bezeichnet, da es eine Energie von 50 kcal/mol zu speichern vermag, die an anderen Stellen der Zelle zum Aufbau von Zellmaterial wieder verwendet werden kann. Der hier allgemein beschriebene Prozess der Photosynthese besteht jedoch aus einer Vielzahl komplexer Einzelreaktionen, von denen einige bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt sind^[2].

Das wahrscheinlich am meisten untersuchte Photosynthesesystem ist das der Purpurbakterien. Eine hochaufgelöste Röntgenstrukturanalyse der photosynthetisch aktiven Einheit zeigt ein zentrales Reaktionszentrum (RC), das von Lichtsammelkomplexen, dem Lichtsammler-Komplex I (LHC-I, LHC = „Light-Harvesting-Complex“) und dem Lichtsammler-Komplex II (LHC-II) umgeben ist (Abbildung 76).^[3] Der LHC-I Komplex besteht aus einer ringförmigen Anordnung von Chlorophyll- und Carotinoideinheiten und hat die Funktion einer Antenne, indem er Photonen absorbiert und diese an das Reaktionszentrum weiterleitet. Während LHC-I fest mit dem photosynthetischen Reaktionszentrum verbunden ist, befindet sich LHC-II nicht in direktem Kontakt zu diesem, sondern transferiert seine Energie erst über LHC-I. Die Pigment-Protein-Komplexe enthalten eine bestimmte Anzahl an Farbstoffen, welche durch die umgebene Proteinmatrix eine recht definierte Ausrichtung erfahren. Hierbei spielt die genaue Anordnung der Chromophore eine wesentliche Rolle für die Effizienz des Energietransfers, der in diesen natürlichen Systemen nahezu quantitativ ist^[2].

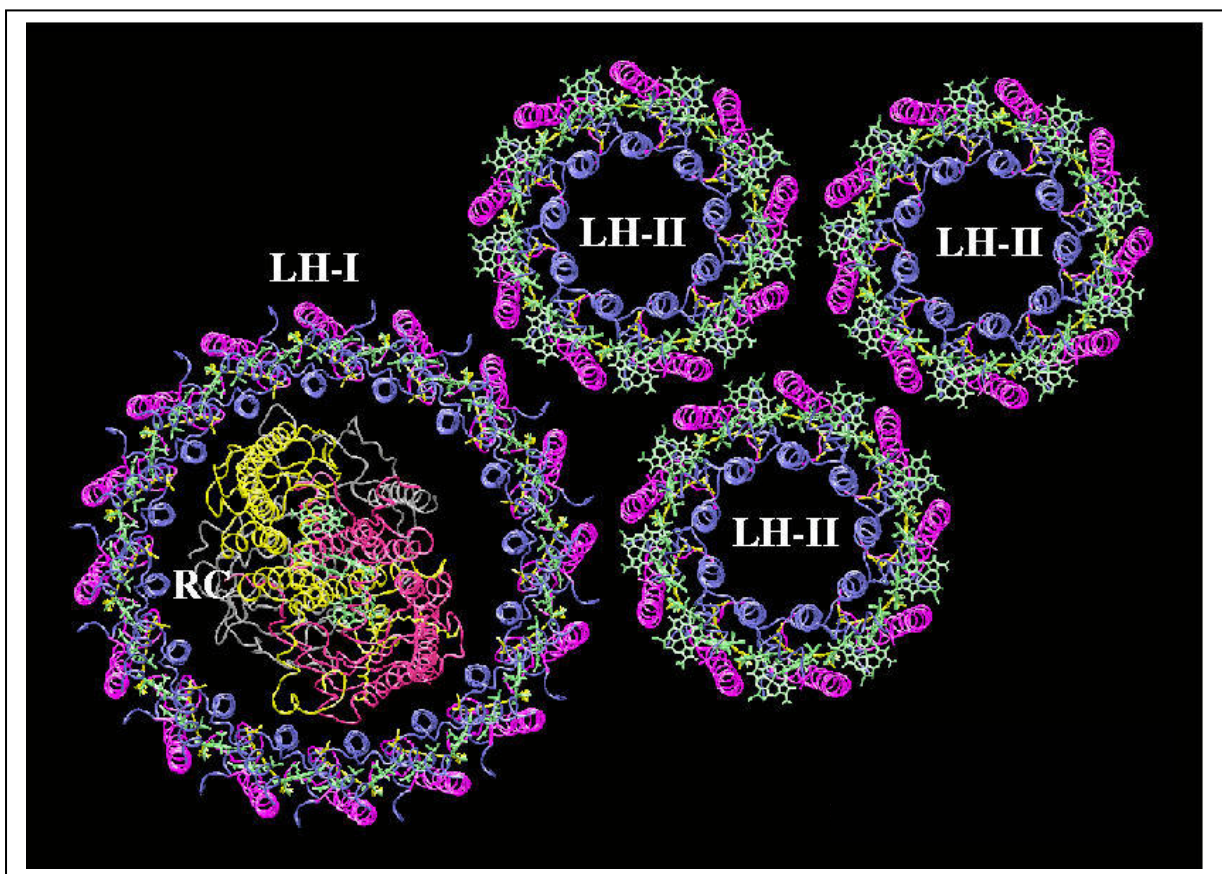


Abbildung 76: Schematische Darstellung eines verallgemeinerten Antennen- und Reaktionszentrums (Bild entnommen von der *Theoretical Biophysics Group, Beckman Institute, University of Illinois, Urbana-Champaign*)

4.1.1 Synthetische Antennen und Reaktionszentren

Der hohe Energiegewinn des Photosyntheseapparats drängt die Wissenschaft, diese zu imitieren und im Labor zu reproduzieren. So wurden in den vergangenen Jahren künstliche, photosynthetisch aktive Systeme synthetisiert, die das Ziel hatten, die komplizierte Kaskade

aufeinanderfolgender Prozesse auf einfache Basiselemente zu reduzieren (Beispiel in *Abbildung 77*).^[4] Diese von einer potentiellen Anwendung noch weit entfernten Modellsysteme sollten in erster Linie zu einem besseren Verständnis des Photosyntheseapparates führen, allerdings werden mögliche Anwendungen in Bereichen der Nanotechnologie, wie beispielsweise der molekularen Optoelektronik^[5], Photonik^[6, 7] und Sensorik^[8], bereits diskutiert.

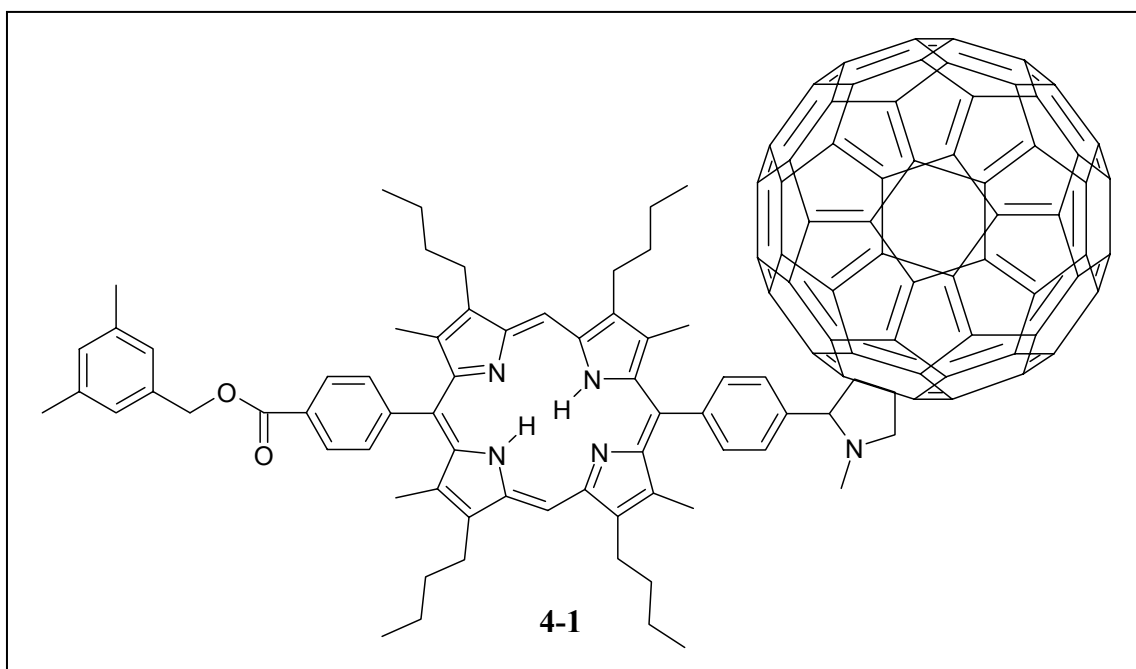
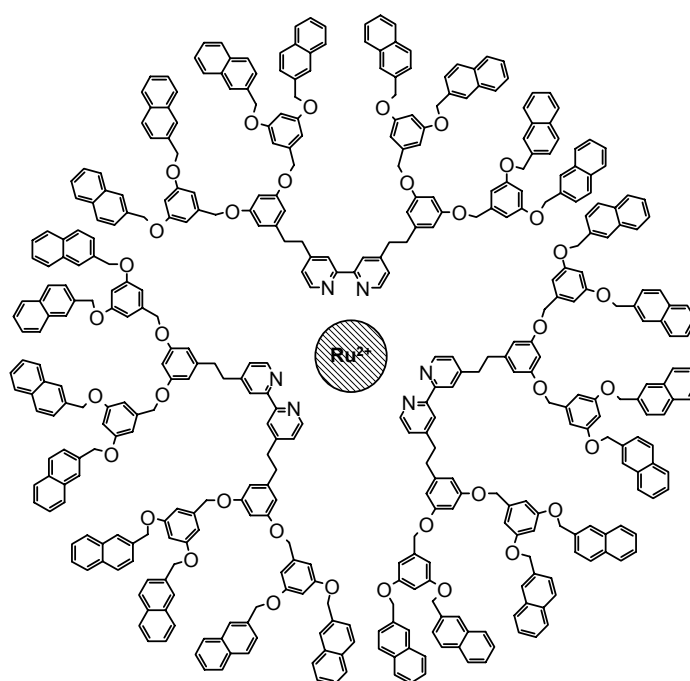


Abbildung 77 „Künstliches Reaktionszentrum“ bestehend aus einem Elektronendonor, hier durch einen Porphyrinchromophor dargestellt, und einer Fullereneinheit, welche die Funktion des Elektronenakzeptors übernimmt.

Im Vergleich zu den meisten in der Literatur diskutierten synthetischen Antennen und Reaktionszentren handelt es sich bei den biologischen Systemen um makromolekulare Anordnungen. Jeder einzelne Lichtsammelkomplex besteht aus mehreren Untereinheiten, so daß es fraglich erscheint, ob sich diese komplexen Systeme durch Moleküle, die lediglich kovalente Bindungen zwischen zwei Chromophoren oder einem Chromophor und einem Elektronenakzeptor aufweisen, beschreiben lassen.

Dendrimere hingegen sollten besser geeignet sein, diese definierten supramolekularen Systeme zu imitieren, sind sie doch selbst perfekt verzweigte Makromoleküle, die von einem Kern ausgehend in einer Vielzahl terminaler Gruppen enden. Folglich wurden in den letzten Jahren bereits Versuche unternommen, Dendrimere mit photo-^[9] und redoxaktiven^[10, 11] Gruppen auszustatten. So entstanden einige faszinierende, neue dendritische Makromoleküle, die einen Chromophor im Kern^[12], Chromophore auf der Oberfläche^[9] oder zwei

unterschiedliche Farbstoffeinheiten^[13, 14] aufweisen. Es stellte sich jedoch heraus, daß auch Dendrimere nur bedingt dazu geeignet zu sein scheinen, die in den natürlichen multichromophoren *Photosyntheseapparaten* auftretenden Effekte zu verstehen. Ein wichtiger Grund hierfür ist wahrscheinlich das flexible Gerüst der verwendeten Dendrimere, das eine definierte Ausrichtung der Chromophore verhindert und somit eine physikalische Beschreibung erschwert.^[15] Zwar können im Laufe des Dendrimerwachstums die funktionellen Einheiten sehr wohl in den Kern, ins Gerüst oder auf der Oberfläche eingeführt werden, durch die flexible Natur der Dendrimeräste kann es aber, abhängig von der Generation des Dendrimers, zu einem Rückfalten dieser Äste kommen, wobei sich die funktionellen Endgruppen dann *im* Dendrimergerüst und sogar in der Nähe des Dendrimerkerns aufhalten.^[9] Da der Energietransfer stark von dem Abstand und der Orientierung der Chromophore beeinflusst wird, erscheinen die wenigen, bislang zu diesem Thema publizierten, physikalischen Studien dieser Systeme eher fragwürdig.



4-2

Abbildung 78: Dendritische Antennensysteme; *links*: Arylether-Dendrimergerüst mit Naphthyl-Substituenten auf der Oberfläche und einem Ruthenium(2+) Kern.

Ein entscheidendes Kriterium für die Effektivität und das Verständnis einer synthetischen Antenne ist der Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoreinheiten eines komplexen Multichromophors, der in diesem Kapitel eingehend diskutiert werden soll. Aus diesem Grund sollen im nächsten Abschnitt kurz die für das Verständnis wesentlichen theoretischen Grundlagen verschiedener Energietransfermechanismen erläutert werden.

4.1.2 Energietransfer zwischen zwei Chromophoren

Als „Energietransfer“ bezeichnet man im allgemeinen die strahlungslose Übertragung von elektronischer Anregungsenergie von einem angeregten Donor auf einen Akzeptor, der sich im Grundzustand befindet. Hierbei sind zwei Mechanismen, die sich in ihren Bedingungen ganz wesentlich unterscheiden, von besonderer Bedeutung: der *Förster-Energietransfer* und der *Dexter-Energietransfer*^[1].

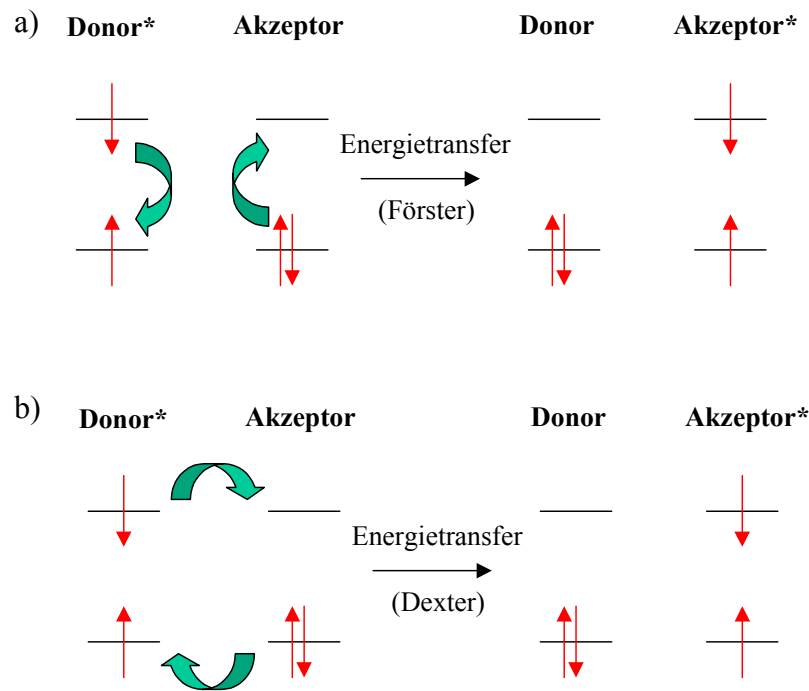


Abbildung 79: Schematische Darstellung des Mechanismus der Energietransferprozesse

a) *Förster-Energietransfer*

b) *Dexter-Energietransfer*

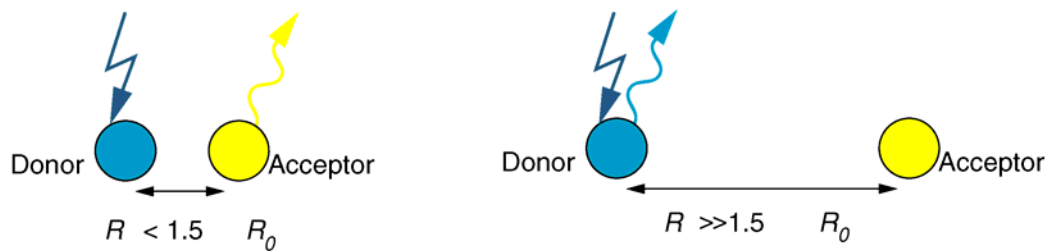
Ein Energietransfer nach dem *Dexter*-Mechanismus erfolgt, wenn sich die elektronischen Wellenfunktionen des Donors und des Akzeptors überlappen.^[16] Da die elektronischen Wellenfunktionen außerhalb eines Moleküls sehr schnell auf Null abfallen, ist maximal ein van der Waals-Abstand zwischen Donor und Akzeptor erforderlich. Bei diesem Vorgang werden, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, Elektronen zwischen Donor und Akzeptor ausgetauscht; für die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers k_{ET} gilt:

$$k_{ET} \propto \exp^{-\alpha R} \quad \text{Gleichung 1}$$

Nach *Gleichung 1* hängt k_{ET} exponentiell vom Abstand r ab, was dazu führt, daß der *Dexter*-Transfer nur für relativ kurze Distanzen ($< 10 \text{ \AA}$) von Bedeutung ist.

4.1.2.1 Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (FRET)

Beim *Förster*-Energietransfer wird die Kopplung der Moleküle durch Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Übergangsmomenten der beteiligten Chromophore (Donor und Akzeptor) bewirkt.^[17, 18] Das Phänomen des FRET nach dem *Förster*-Mechanismus tritt auf, wenn ein fluoreszierendes Molekül als Energie-Donor seine Energie strahlungslos (durch den Raum) auf einen benachbarten Akzeptorchromophor überträgt (*Abbildung 80a*).



FRET: Der Donor wird angeregt
und der Akzeptor fluoresziert

Kein FRET: Der Donor wird angeregt und
fluoresziert

FRET Effektivität E:

$$E = \frac{\text{Vom angeregten Donor zum Akzeptor überführte Energiequanten}}{\text{Gesamtmenge an Energiequanten, die vom Donor absorbiert wurden}}$$

Abbildung 80: a) Definition des Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfers (FRET) und die Beziehung zwischen dem Abstand des Donors vom Akzeptor. Wenn sich Donor und Akzeptor weiter als $1,5 \times R_0$ voneinander entfernt befinden, fällt die Effizienz des Energietransfers auf $< 8\%$ ab. Wenn der Abstand zwischen Donor und Akzeptor weniger als $1,5 \times R_0$ beträgt, dann resultiert ein FRET von $> 98\%$.

Ein wichtiges Kriterium ist hierfür die spektrale Überlappung des Absorptionsspektrums des Akzeptors mit dem Fluoreszenzemissionsspektrum des Donorchromophors (*Abbildung 81*). Je stärker sich die Spektren überlappen, desto höher ist die Effizienz des Energietransfers und über um so weitere Distanzen kann er erfolgen. Weiterhin hängt der FRET stark von der räumlichen Nähe zwischen Donor und Akzeptor ab und lässt sich nur beobachten, wenn der Abstand der Chromophore $< 100 \text{ \AA}$ ist. Die charakteristische Größe des FRET ist der *Förster*-Transferradius R_0 . Dieser Wert gibt den Abstand zwischen dem Energiedonor und dem Energieakzeptor wieder, bei dem die FRET-Effektivität 50% beträgt. Gewöhnliche Donor- und Akzeptorpaare weisen in der Regel Werte für R_0 zwischen 30 und $60 \text{ \AA}$ auf. Der *Förster*-

Radius kann experimentell bestimmt werden und reflektiert die relative Orientierung der Chromophore und die Fluoreszenzquantenausbeute des Donorfluorophors. Aus diesem Grund eignet sich FRET hervorragend, um Interaktionen zwischen Molekülen näher zu beleuchten.

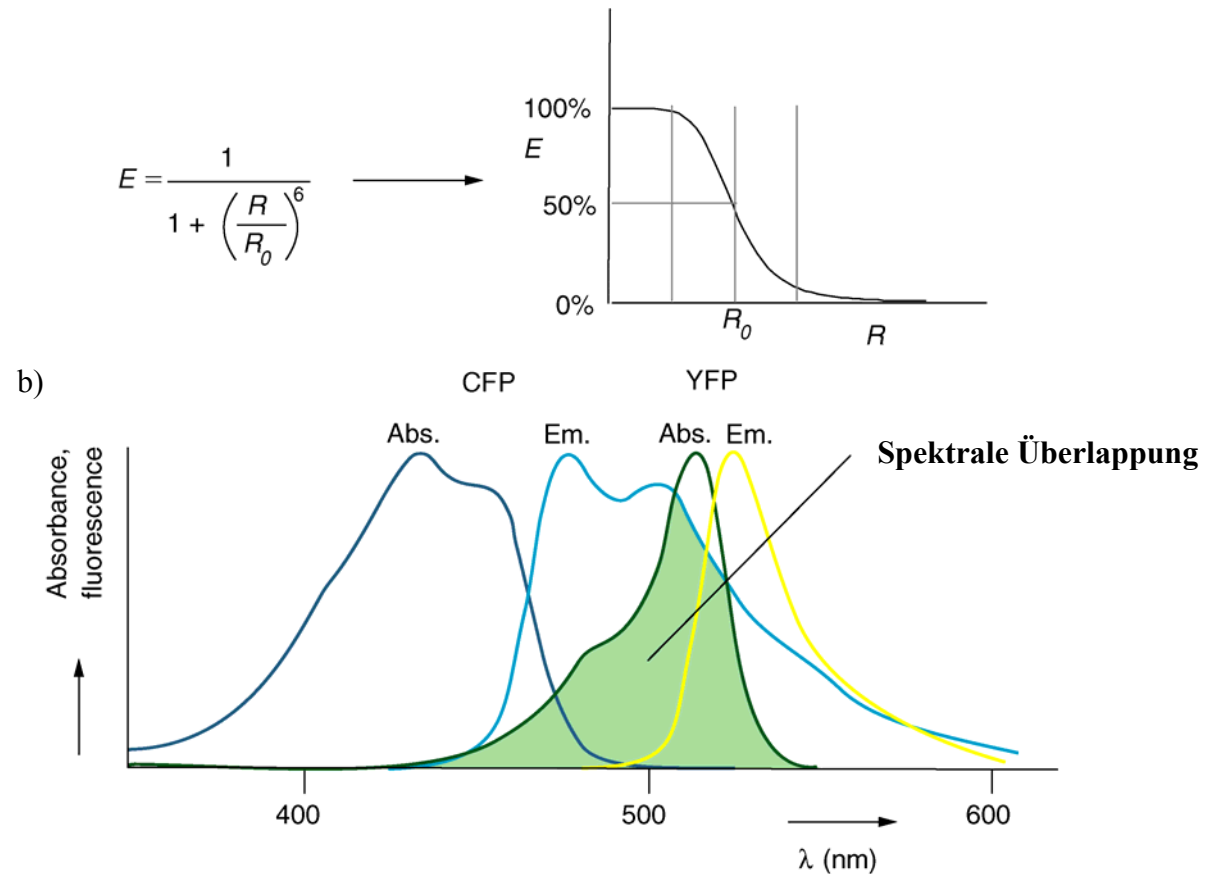


Abbildung 81: Forderungen für FRET: der Energiedonor muß fluoreszieren und es muß eine spektrale Überlappung zwischen Donor und Akzeptor geben (grün: Absorptionsspektrum des Donors).

Die Geschwindigkeitskonstante des *Förster*-Energietransfers läßt sich wie folgt beschreiben:

$$k_{ET} = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D J}{128\pi^5 n^4 N\tau_D R_{DA}^6} \quad \text{Gleichung 2}$$

κ^2 bezeichnet einen relativen Orientierungsfaktor, ϕ_D die Quantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, J das Überlappungsintegral, n den Brechungsindex des Lösungsmittels, N die Avogadro Konstante, τ_D die Lebenszeit des Donors in Abwesenheit des Akzeptors und R_{DA} den Abstand des Donors vom Akzeptor in cm. κ kann für ein gegebenes Donor-Akzeptorpaar entsprechend der relativen Orientierung Werte von 0 bis 4 annehmen;

für eine statistische Anordnung von Donor und Akzeptor wird κ häufig gleich $2/3$ gesetzt. Eine weitere wichtige Größe ist das Überlappungsintegral J ($\text{cm}^6 \text{ mol}^{-1}$), gegeben in Gleichung 3:

$$J = \int f_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu \quad \text{Gleichung 3}$$

$f_D(\nu)$ beschreibt die Fluoreszenzintensität des Donors und $\varepsilon_A(\nu)$ den molaren Extinktionskoeffizienten des Akzeptors. Dieses Integral stellt die Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors dar und steht in enger Beziehung mit der Wahrscheinlichkeit des Energietransfers vom Donor zum Akzeptor. Diese Gleichungen verdeutlichen, daß bei einem Förster-Energietransfer die Eigenschaften der Chromophore (Übergangsdipolmoment, spektrale Überlappung der Donoremission und der Akzeptorabsorption) sowie der Abstand und die Orientierung beider Chromophore eine wesentliche Rolle einnehmen.

4.1.3 Motivation

In diesem Kapitel soll ein tieferes Verständnis für das photophysikalische Verhalten komplizierter Multichromophorarchitekturen (z. B. natürlicher Antennensysteme) durch systematische Studien an geeigneten, dendritischen Modellverbindungen entwickelt werden. Ziel ist es, Energietransferprozesse während der Photosynthese besser interpretieren zu können^[19-23] sowie einen Einblick in das Kollektivverhalten komplexer Chromophoranordnungen zu ermöglichen.

In dem ersten Abschnitt dieses Kapitels stehen die Synthese und spektroskopische Untersuchung neuartiger Dendrimere im Vordergrund, die Farbstoffe desselben Typs auf ihrer Oberfläche tragen. Innerhalb dieses Themengebiets soll sowohl die Anzahl, die geometrische Ausrichtung als auch der Abstand der Chromophore systematisch variiert und studiert werden. Aus diesem Grund liegt ein besonderer Anspruch in der optimalen Synthesestrategie dieser neuen dendritischen Multichromophore, die ein hohes Maß an Flexibilität zulassen sollte, damit ohne *großen* synthetischen Aufwand schnell und „einfach“ die oben beschriebenen Zielsetzungen (Variation der Anzahl, Ausrichtung und des Abstands der Farbstoffe) erfüllt werden können. Hierfür soll der „bifunktionelle“ Ansatz aus Kapitel 2.2 angewendet werden, durch den es erstmals möglich ist, einen dreidimensionalen, einige Nanometer großen, verhältnismäßig starren Dendrimerträger mit einzelnen Farbstoffen auszustatten. Das in dieser Arbeit als Träger verwendete Polyphenylen-Dendrimer, das auf einem Tetraederkern beruht, vereint die Anforderungen an die Orientierung der

Chromophoreinheiten mit einer chemischen sowie photochemischen Inertheit des Dendrimergerüsts. Als Chromophore sollen Rylensfarbstoffe, genauer PMI-Chromophore, zum Einsatz kommen, die eine ausgezeichnete photochemische Stabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen und somit nicht nur „herkömmliche“ optische Untersuchungsmethoden wie die Fluoreszenzspektroskopie oder zeitauflösende Fluoreszenzspektroskopie, sondern sogar Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen ermöglichen. Insbesondere die Einzelmolekülspektroskopie (SMS) hat in den vergangenen Jahren einen starken „Aufschwung“ erlebt, nicht zuletzt weil mittels dieser Methode eine völlig neue Photophysik erschlossen werden kann, indem nicht über eine Population von unterschiedlichen Molekülen gemittelt wird. Die Stärke der Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur liegt in der Tatsache begründet, daß ebenso wie bei klassischen Ensemblemessungen Verteilungsfunktionen bzw. Histogramme von photophysikalischen Eigenschaften wie Fluoreszenzmaximum, -intensität, -lebensdauer oder Anisotropie erhalten werden.^[24,25] Die klassische Ensemblemessung liefert dagegen allerdings nur Mittelwerte für diese Größen^[26], während die Einzelmolekülspektroskopie Studien an *einem* Molekül ermöglicht und so die reinen, nicht-gemittelten physikalischen Größen erhalten werden. Durch die systematische Variation der Anzahl der PMI-Chromophore, ihr Abstand und ihre Ausrichtung zueinander sollen sowohl einen Einblick in Energietransferprozesse von komplexen Multichromophoren ermöglichen als auch die Frage beleuchten, wann und warum sich Multichromophore als Kollektiv verhalten, also auf einen äußeren Stimulus als *Ensemble* reagieren.

Im thematisch angegliederten zweiten Teil dieses Kapitels soll der Zugang zu neuartigen Multichromophorarchitekturen erschlossen werden, welche unterschiedliche Farbstoffe sowohl auf der Oberfläche, im Dendrimergerüst und im Kern aufweisen. Auch in diesem Teilabschnitt werden sowohl kurzwellige als auch langwellige Farbstoffe der homologen Rylenserie, namentlich funktionalisierte Naphthalin-, Perylen- und Terrylderivate, Einsatz finden. Dabei richtet sich das Augenmerk auf das rationale Design sehr effizienter, thermisch und photochemisch stabiler Multichromophore, wobei auch hier die optimale geometrische Anordnung der Farbstoffeinheiten eine wesentliche Rolle einnimmt. In diesem Themenbereich sollen ebenfalls einzelne Moleküle dieser komplexen Multichromophore mittels der *SMS* mit dem Ziel untersucht werden, Energietransferprozesse „natürlicher“ Multichromophore zwischen verschiedenen Farbstoffen nachzuahmen und zu verstehen.

4.2 Unsymmetrische Multichromophorsysteme

Die Desymmetrisierung des Dendrimergerüsts (*Kapitel 2.2*) ermöglicht die Einführung einer definierten Anzahl von PMI-Substituenten auf der Oberfläche von Polyphenylen-Dendrimeren. Zu diesem Zweck sollen Dendrimere der ersten und zweiten Generation mit ein bis vier PMI-Substituenten ausgestattet werden, wobei die Erhöhung der Chromophorzahl mittels optischer Methoden und am Einzelmolekül systematisch verfolgt werden soll. Derartige unsymmetrische, fluoreszente, makromolekulare Architekturen wurden bislang noch nicht in der Literatur beschrieben und sollen erstmals einen tieferen Einblick in die Wechselwirkung von mehreren Chromophoren ermöglichen, die sich in recht definierter Orientierung zueinander auf der Oberfläche eines starren Nanoträgers befinden. Im folgenden sollen die photophysikalischen Eigenschaften von PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimeren in Abhängigkeit von der Orientierung der Chromophore (durch eine Variation des Substitutionsmusters der Chromophore am Dendrimer, *meta-/para*-Substitution) und des Interchromophorabstands durch unterschiedliche Dendrimergenerationen verwirklicht werden.

4.2.1 Unsymmetrische, *meta*-PMI-substituierte Dendrimere der 1. Generation

4.2.1.1 Synthese der Dendrimere

Im zweiten Kapitel wurde bereits die Synthese der teilgeschützten Tetraederkerne beschrieben. Reagiert nun beispielsweise der einfach ethinylsubstituierte Tetraederkern **2-7**, der des weiteren noch drei Tips-geschützte Ethinyleinheiten trägt, in einer *Diels-Alder*-Reaktion bei 170°C in siedendem *o*-Xylol mit 1.25 Äquivalenten des *meta*-PMI-substituierten Cyclopentadienons **2-32**, so erhält man die erste Teilgeneration eines unsymmetrisch funktionalisierten Dendrimers **4-3a**, das einen PMI-Chromophor in *meta*-Position trägt. Dieses wird säulenchromatographisch mit DCM als Eluens aufgereinigt. Die Abspaltung der verbleibenden Triisopropylsilyl-Schutzgruppen erfolgt mit Bu₄NF (katalytische Mengen) und NH₄F (sechs Äquivalente) in THF bei Raumtemperatur und zwei Stunden Reaktionszeit. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wird das Produkt aus MeOH gefällt. Man erhält ein teilentschütztes Polyphenylen-Dendrimer als roten Feststoff in einer Ausbeute von 96 %. Danach schließt sich eine erneute *Diels-Alder*-Reaktion mit 3.75 Äquivalenten eines unsubstituierten Cyclopentadienons **1-15** unter den oben beschriebenen Bedingungen an, wobei das vollständige Dendrimer entsteht, das in dem beschriebenen Fall einen PMI-Chromophor in *meta*-Position auf der Oberfläche trägt. Dieses wird säulenchromatographisch mit DCM als Eluens aufgereinigt, was den zunehmend polaren Charakter der Dendrimere widerspiegelt (*R_F*-Wert = 0.9). Dieselbe Synthesesequenz läßt sich analog für die

Tetraederkerne **2-4**, **2-6** und **2-8** durchführen, wobei die zwei-, drei-, und vierfach PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere entstehen. Mit steigender Chromophorzahl sinken die R_f -Werte bei Verwendung von DCM als Eluens: TdG1*p*-PMI₂ (R_f = 0.6), TdG1*p*-PMI₃ (R_f = 0.4) und TdG1*p*-PMI₄ (R_f = 0.2). Letzteres muß schließlich nach Abtrennung des PMI-Cyclopentadienons mit THF von der Säule eluiert werden. Alle *m*-PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere werden als leuchtend rote Feststoffe in sehr guten Ausbeuten (90-97 %) erhalten. *Abbildung 82* zeigt diese Reaktionssequenz repräsentativ für den teilgeschützten Kern **2-6**.

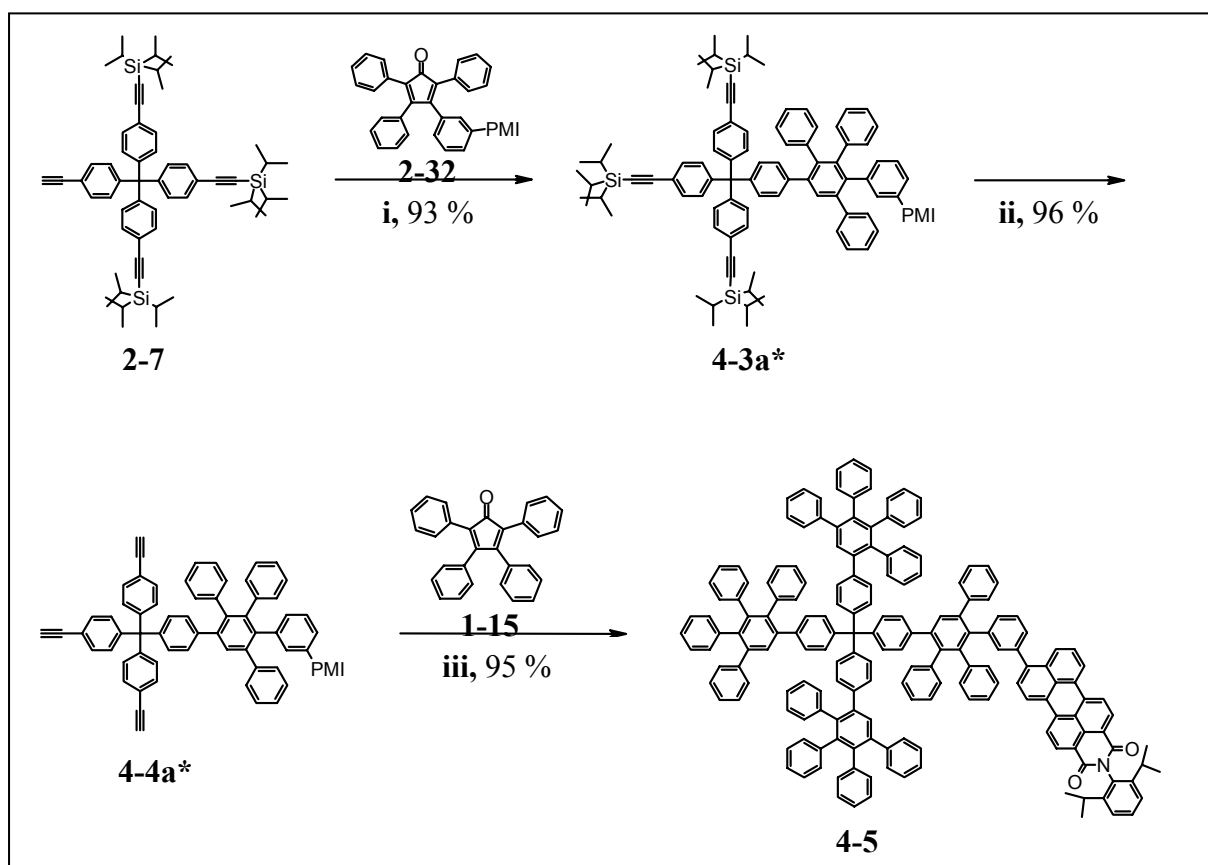


Abbildung 82: Synthese eines unsymmetrischen Dendrimers mit einem PMI-Chromophor in *meta*-Position. i: 1.25 Äquivalente **2-32**, *o*-Xylol, 12 Stunden, 170°C. ii: 6 Äquivalente NH₄F, Bu₄NF, THF, RT. iii: 3.75 Äquivalente **1-15**, *o*-Xylol, 12 Stunden, 170°C.*Der Buchstabe „a“ bezieht sich auf das erste Dendrimer einer Serie von strukturell ähnlichen Dendrimern (siehe *Experimenteller Teil*, Kapitel 6).

In *Abbildung 83* ist die homologe Serie der mit *m*-PMI ausgestatten Polyphenylen-Dendrimere dargestellt. Diese Reihe soll im Verlauf dieser Arbeit mit der Abkürzung TdG1*m*-PMI₁₋₄ bezeichnet werden, wobei sich die Bezeichnung „Td“ auf den verwendeten Tetraederkern, „G1“ auf die erste Dendrimergeneration, „m“ auf das Substitutionsmuster des Perylendicarboximid-Chromophors am Dendrimer (*meta*-Substitution), „PMI“ auf den

verwendeten Chromophor (Perylendicarboximid) bezieht und die tiefgestellte Nummer die Anzahl der Chromophorsubstituenten auf der Dendrimeroberfläche widerspiegelt.

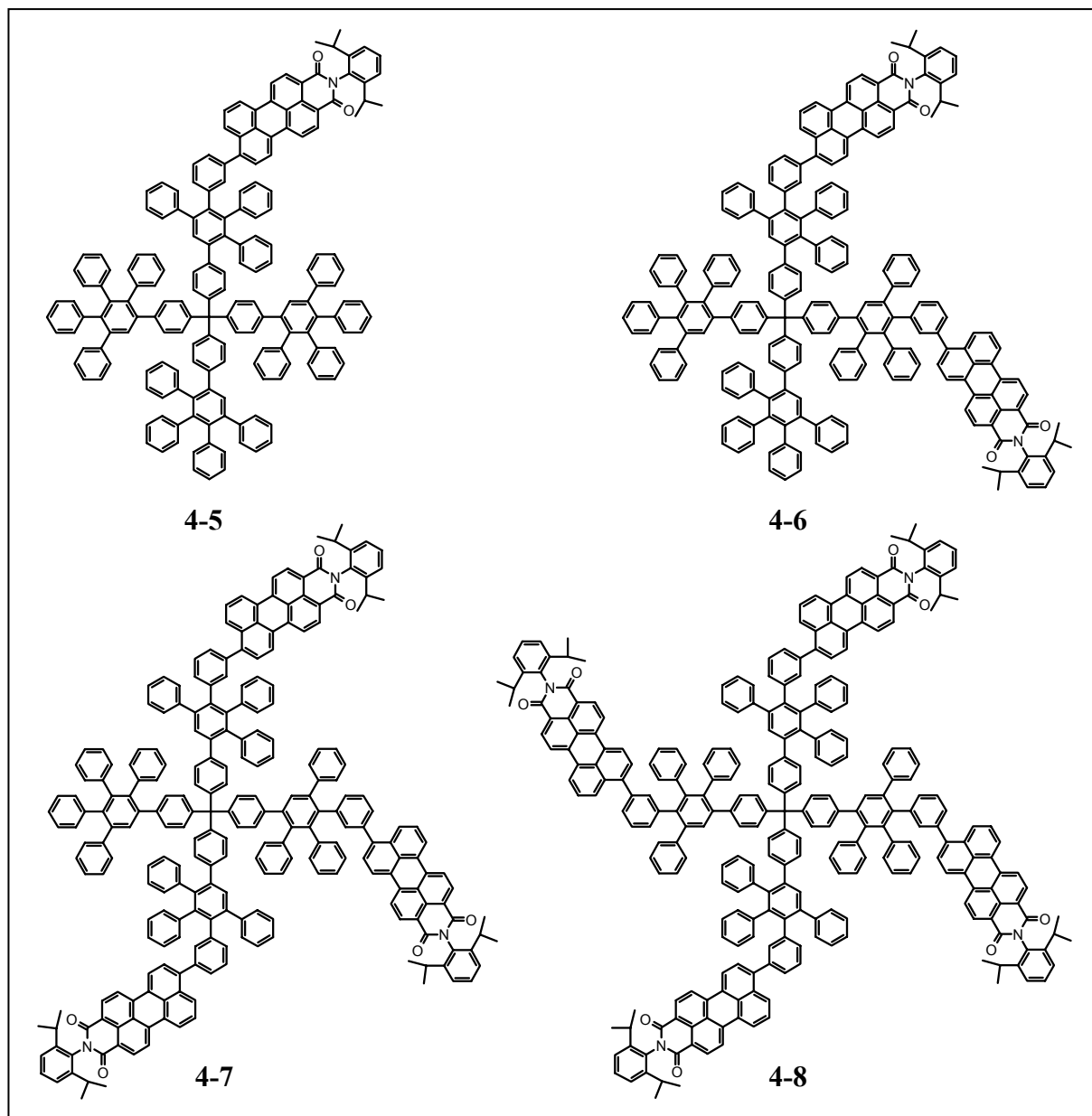


Abbildung 83: Serie der *m*-PDI substituierten Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation ($\text{TdG1}m\text{-PDI}_{1-4}$).

Betrachtet man die Reaktion zwischen einem monofunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon und dem Tetraethinyltetraphenylmethankern genauer, so fällt auf, daß bei dieser Reaktion mehrere Isomere gebildet werden können. Das Fehlen der C_2 -Symmetrie des funktionalisierten Cyclopentadienons führt zur Bildung von Isomeren, da der monofunktionalisierte Baustein zwei Möglichkeiten hat, die terminale Acetylengruppe anzugreifen.^[27] Bei der Möglichkeit **B** in *Abbildung 84* erfolgt der Angriff des

monofunktionalisierten Cyclopentadienons derart, daß der funktionalisierte Benzolring den geringstmöglichen Abstand zum neu gebildeten Phenylring zeigt.

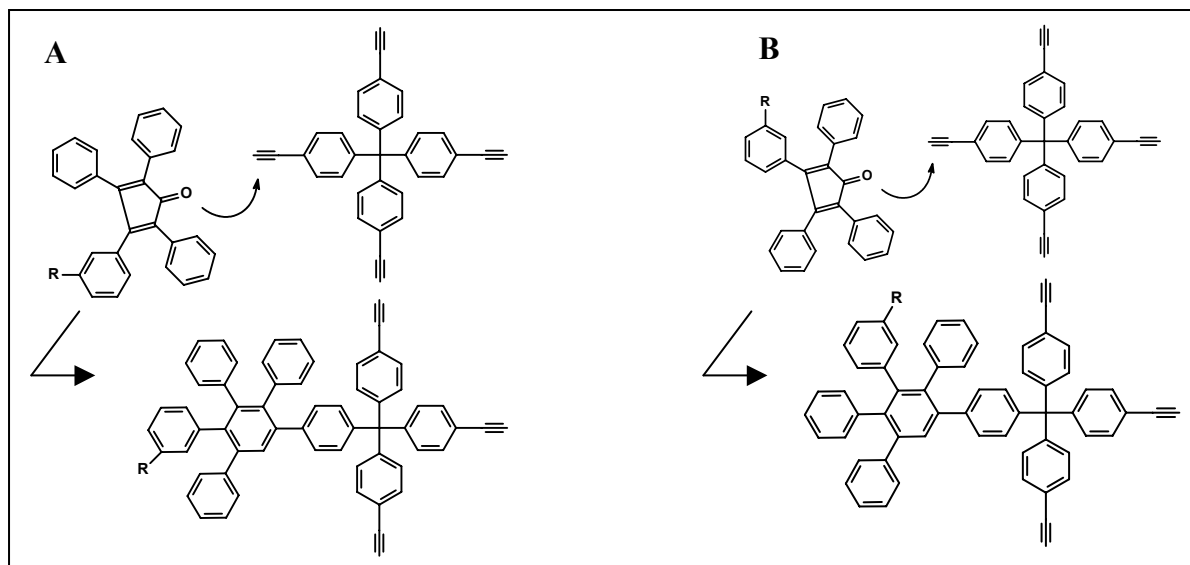


Abbildung 84: Zwei Möglichkeiten des Verlaufs der *Diels-Alder*-Reaktion am Beispiel des Angriffs eines in *meta*-Position funktionalisierten Cyclopentadienons.

Im Folgenden wird bei der Verwendung der monofunktionalisierten Cyclopentadienon-Bausteine aufgrund einer besseren Übersicht immer nur das Isomer, welches nach der ersten Reaktionsmöglichkeit entsteht, in den Formelbildern wiedergegeben. Allerdings wird für jedes Zielmolekül die Anzahl der möglichen Isomere in den Unterkapiteln „Visualisierung der Dendrimere“ diskutiert.

4.2.1.2 Charakterisierung der Dendrimere

Die *m*-PMI-substituierten Dendrimere der ersten Generation zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol aus. Ihre Reinheit kann sowohl mittels Massenspektrometrie als auch NMR-Spektroskopie überprüft werden. Da die Molekülmassen der ersten Dendrimergeneration unabhängig von der PMI-Substituentenzahl unter 3500 g/mol liegen, ist eine Charakterisierung mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie möglich. *Abbildung 85* zeigt die FD-Massenspektren der TdG1*m*-PMI₃-Dendrimerserie. Außer dem einfach geladenen Molekülpeak bei 2324 g/mol sind weitere Signale vorhanden, die dem zwei- und dreifach geladenen Molekülion entsprechen. Das Fehlen der Signale bei $m/z = 864$ und 1485 deutet darauf hin, daß keine Edukte mehr vorhanden sind und es sich um eine monodisperse Verbindung handelt.

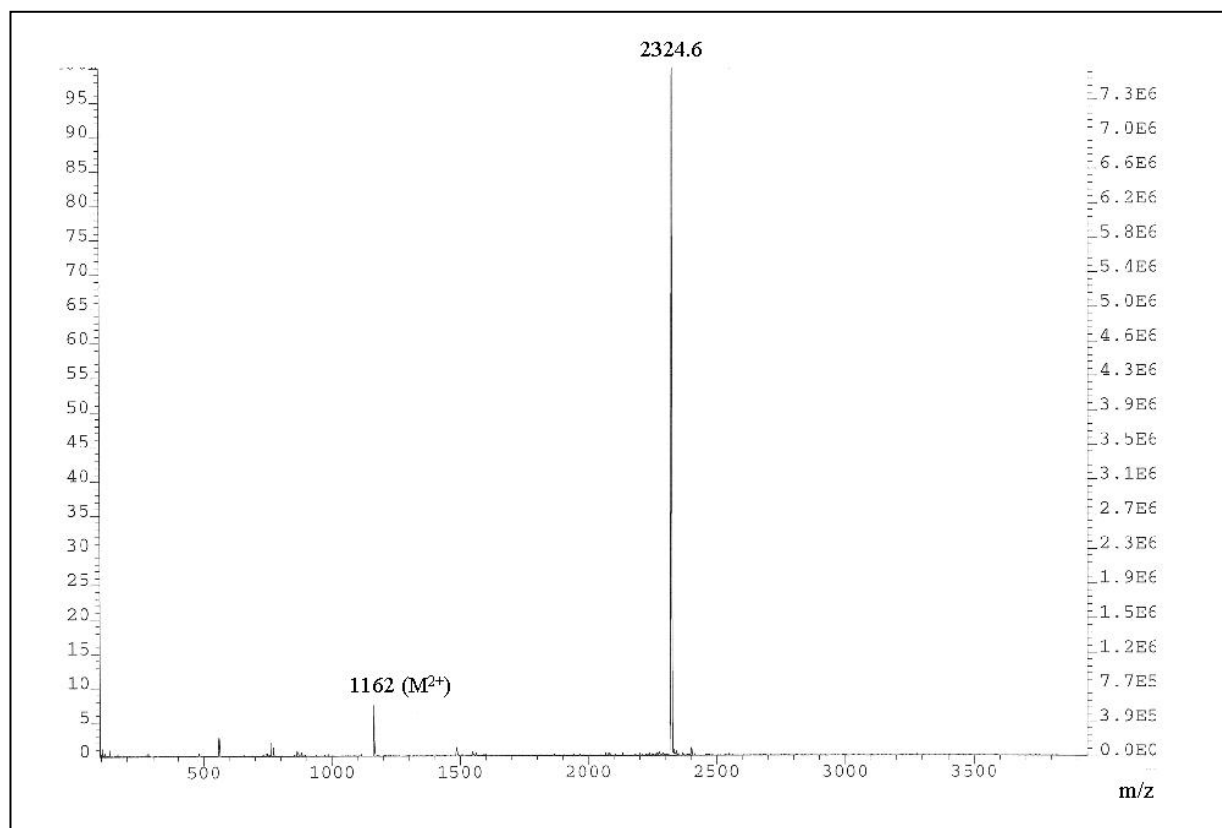


Abbildung 85: FD-Spektrum des G1-Dendrimers mit Tetraederkern und einem PMI-Chromophor auf der Oberfläche ($M_{\text{berechnet}} = 2322 \text{ g/mol}$).

Das ^1H -NMR-Spektrum von TdG1m-PMI_3 ist in *Abbildung 86* dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Signalgruppen im aromatischen und zwei Signalgruppen im aliphatischen Bereich. Die erste Signalgruppe bei tiefem Feld von $\delta = 8.59 \text{ ppm}$ bis 8.48 ppm , welche eine Signalintensität von 18 Protonen aufweist, ist den Perylenprotonen H-1 zuzuordnen. Die zweite Signalgruppe zwischen $\delta = 7.62 \text{ ppm}$ bis 6.78 ppm mit einem Integral von 115 Protonen gehört zu den restlichen PMI-Chromophorprotonen, die allerdings von den Protonen des Polyphenylen-Dendrimergerüsts überlagert sind, so daß keine genaue Zuordnung der Signale möglich ist. Bei hohem Feld erkennt man weiterhin ein Septett bei 2.78 ppm und ein verbreitertes Singulett bei 1.15 ppm . Diese Resonanzen werden den Isopropylgruppen der Imidstruktur des Chromophors zugeordnet. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums läßt sich die Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere mit Perylenmonoimidchromophoren gut verfolgen.

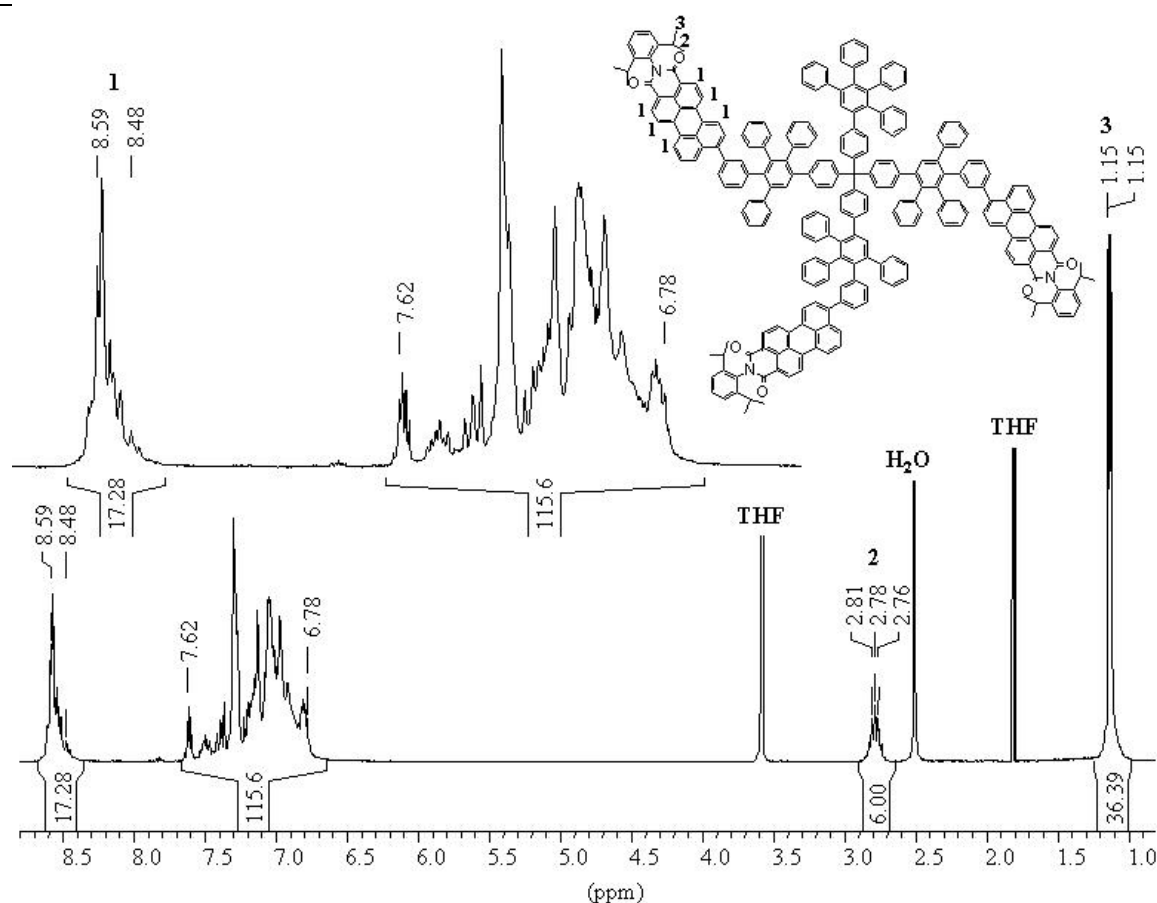


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum von TdG1m-PMI₁ (CD_2Cl_2 , 300 MHz)

Um von den vier PMI-substituierten Dendrimern zufriedenstellende Elementaranalysen zu erhalten, müssen die Verbindungen mehrere Tage im Hochvakuum bei 80°C getrocknet werden, da sie Lösungsmittel, insbesondere o-Xylol, reversibel einlagern können (vgl. *Anhang*).

4.2.1.3 Visualisierung der Dendrimere

Die dreidimensionale Struktur der Dendrimere **4-5** bis **4-8** wurde unter Verwendung des Programmpakets HyperChem 6.0 optimiert. Hierbei erfolgte zuerst eine separate Energieminimierung des unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimers der ersten Generation und des PMI-Chromophors mit der PM3-Methode sowie dem *Fletcher-Reeves*-Algorithmus. Anschließend werden die minimierten Teilsegmente zusammengefügt, und das funktionalisierte Dendrimer wird als Ganzes mit dem MM+-Kraftfeld und dem *Fletcher-Reeves*-Algorithmus erneut optimiert, bis man das globale Minimum erhält. Die geometrioptimierte Serie ist in *Abbildung 87* dargestellt. Der kürzeste (r_1) und der längste Radius (r_2) und der maximale (I_{max}) und minimale Abstand (I_{min}) der Chromophore voneinander sind in *Tabelle 9* aufgeführt. Der mittlere Abstand zweier Chromophore (I_{mittel}) beträgt 2.32 nm, weitere mögliche Abstände sind 1.14 nm für den minimalen (I_{min}) und 2.82 nm für den maximalen Abstand (I_{max}).

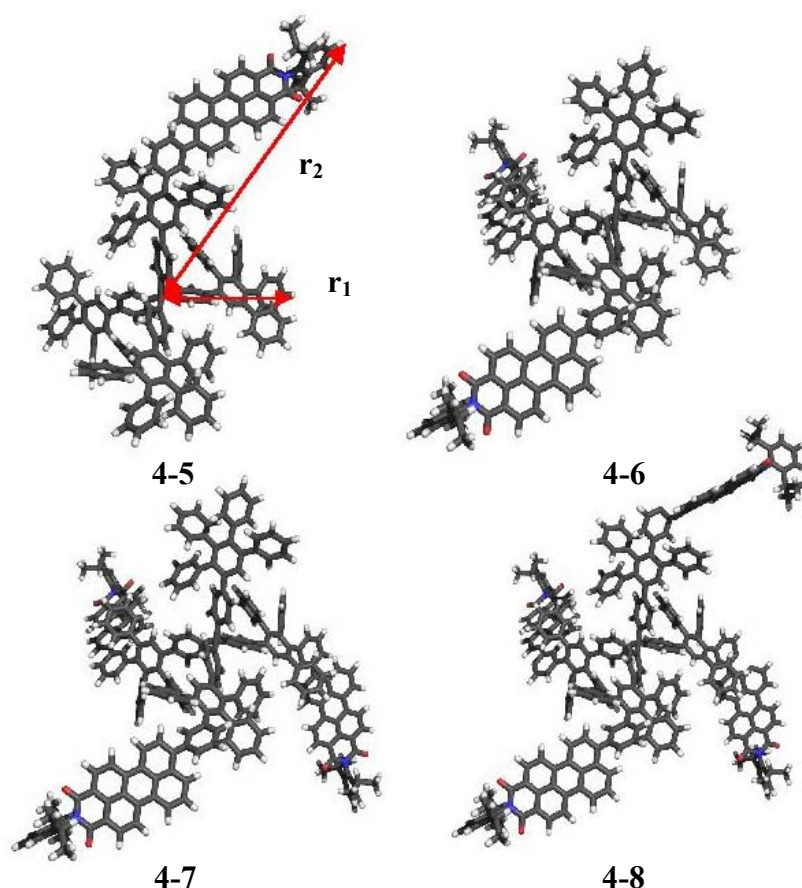


Abbildung 87: 3D-Darstellung der TdG1m-PMI₁₋₄-Serie (4-5 bis 4-8).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der *Diels-Alder*-Reaktion zwischen einem unsymmetrisch substituierten Cyclopentadienon und einer terminalen Ethynylgruppe Konstitutionsisomere gebildet werden, da der Angriff des Cyclopentadienonbausteins von zwei verschiedenen Seiten her erfolgen kann (vgl. *Abbildung 84*). Bei einem Dendrimer, das vier PMI-Chromophore trägt, kann es somit zu einer maximalen Ausbildung von $2^4 = 16$ Isomeren kommen. Da sich einige Isomere in Bezug auf die räumliche Orientierung der Chromophore und die Interchromophorabstände recht ähnlich sehen, läßt sich die Gesamtzahl der maximal möglichen Isomere deutlich reduzieren, indem man den Polyphenylen-Dendrimerkörper als perfekten Tetraeder ansieht und alle weiteren Betrachtungen auf diesen neuen Grundkörper bezieht. Dadurch erhöht sich die Symmetrie des Multichromophors, und die Anzahl verschiedener Isomere verringert sich. *Tabelle 8* gibt einen Überblick über die Anzahl der unterschiedlichen Isomere. Ein Dendrimer mit nur einem Chromophor auf der Oberfläche kann man somit als *strukturtreu* bezeichnen, da keine weiteren Isomere entstehen. Befinden sich aber zwei Chromophore (drei oder vier Chromophore respektive) auf der Oberfläche, so entstehen drei (vier oder fünf) Konstitutionsisomere. Weiterhin kann sich der Substituent sowohl auf Position drei als auch auf Position fünf des Phenylrings befinden (*meta*-Substitution), wodurch sich die Anzahl der möglichen Isomere weiter erhöht. Spezielle

Festkörper-NMR-Untersuchungen (vgl. *Einleitung 1.2.3.2*) lieferten vor kurzem einen Einblick in die *innere* Dynamik von Polyphenylen-Dendrimeren. In dem ansonsten starren Dendrimergerüst konnten auf der schnellen Zeitskala ($t > 10^{-5}$ s) „Flipbewegungen“ der äußeren Phenylringe festgestellt werden.^[28] Somit können die aufgrund des *meta*-Substitutionsmusters gebildeten Isomere als *Rotationsisomere* bezeichnet werden, wodurch sich die Gesamtanzahl aller möglichen Isomere signifikant erhöht (vgl. *Tabelle 8*).

Tabelle 8: Überblick über die Anzahl möglicher Isomere für die homologe Dendrimer-Serie TdG1*m*-PMI₁₋₄

	4-5	4-6	4-7	4-8
	(TdG1 <i>m</i> -PMI ₁)	(TdG1 <i>m</i> -PMI ₂)	(TdG1 <i>m</i> -PMI ₃)	(TdG1 <i>m</i> -PMI ₄)
Konstitutions- isomere	1	3	4	5
Gesamte Anzahl an Isomeren (einschl. Rotameren)	1	9	16	25

Durch die Bildung von Isomeren sollten die Abstände zwischen den einzelnen Chromophoren verschiedener Isomere variieren, was einen signifikanten Einfluß auf die photophysikalischen Eigenschaften des Multichromophors (z.B. Energietransfer) haben sollte. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die maximale Variationsbreite der Interchromophorabstände zu kennen. *Abbildung 87* zeigt alle möglichen 3D-Geometrien des Multichromophors **4-6** mit zwei Farbstoffeinheiten auf der Oberfläche: Die Interchromophorabstände aller möglichen neun Farbstoffanordnungen variieren von 1.14 bis 2.82 nm. Es ist also möglich, die Position der Chromophore zueinander auf 1.5 nm genau anzugeben. Dieser Wert ist derart gering, daß einzelne Isomere mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen nicht unterscheidbar sein sollten. Es wäre aber spannend, spektroskopische Unterschiede zwischen einzelnen Isomeren experimentell nachzuweisen. Dies wäre insbesondere für die extrem unterschiedlichen Isomere aus *Abbildung 88* denkbar, die möglicherweise eine unterschiedliche Tendenz zur Ausbildung von Excimeren zeigen könnten. Letztendlich führt die Bildung von Isomerengemischen aber dazu, daß die Position der Farbstoffeinheiten auf dem Dendrimerträger nicht *exakt* bekannt ist, was bei optischen Studien berücksichtigt werden muß.

Tabelle 9: Überblick über die Radien r_1 und r_2 sowie über die Interchromophorabstände $I_{\min}$, I_{mittel} und $I_{\max}$ (*Definition siehe Fußnote*)⁴.

	r_1 [nm]	r_2 [nm]	$I_{\min}$ [nm]	I_{mittel} [nm]	$I_{\max}$ [nm]
4-8	1.40	2.48	1.14	2.32	2.82
TdG1 <i>m</i> -PMI ₁₋₄					

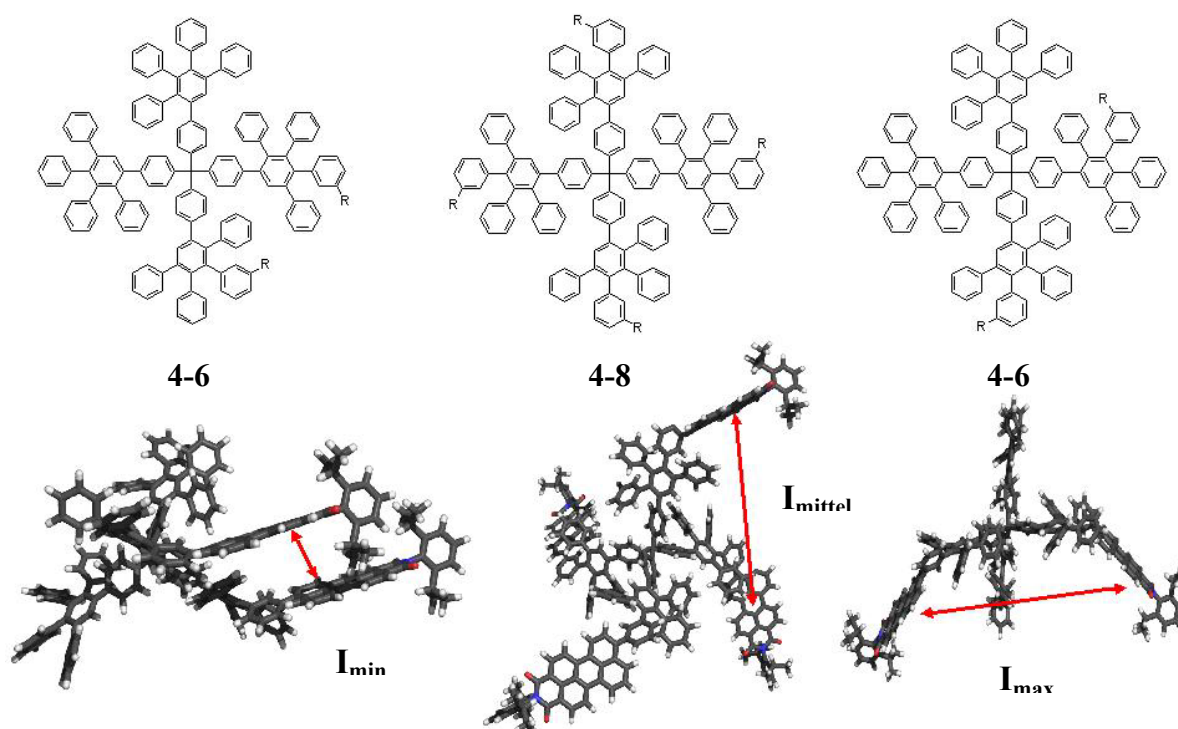


Abbildung 88: 3D-Darstellung aller möglichen Isomere für TdG1*m*-PMI₂. a) Maximaler Abstand b) Mittlerer Abstand c) Minimaler Abstand der Substituenten.

4.2.1.4 Optische Eigenschaften der Dendrimere

In diesem Kapitel sollen nun die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren auf dem Dendrimerträger in Abhängigkeit von der Anzahl der Substituenten systematisch beleuchtet werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Dendrimerreihe TdG1*m*-PMI₁₋₄ wurden in Toluol aufgenommen und sind in *Abbildung 89* dargestellt. Die Absorptionsspektren sehen

⁴ Die unsymmetrisch substituierten Dendrimere 4-5, 4-6 und 4-7 besitzen jeweils zwei unterschiedliche Radien r_1 und r_2 , wobei r_1 jeweils den kürzesten und r_2 den längsten Radius von der Dendrimeroberfläche zum Zentrum bezeichnet. Dadurch, daß die Reaktion zwischen Dien und Dienophil von zwei verschiedenen Seiten her erfolgen kann, entstehen Konstitutionsisomere, die sich unter anderem in dem Abstand zwischen einzelnen Chromophoren unterscheiden. $I_{\max}$ beschreibt hierbei den Interchromophorabstand von Isomeren, die im Gegensatz zu anderen möglichen Isomeren einen maximalen Abstand zwischen zwei Chromophoren aufweisen, und $I_{\min}$ gibt den Abstand von Isomeren mit einem minimalen Interchromophorabstand an.

alle sehr ähnlich aus, man erkennt zwei Schwingungsmaxima bei 495 und 520 nm. Es ist weiterhin kein Strukturverlust bei Erhöhung der Chromophorzahl zu erkennen, wie dies beispielsweise bei den Polyphenylen-Dendrimern basierend auf dem Biphenylkern berichtet wurde (vgl. Kapitel 3). Die Fluoreszenzspektren sind rechts in *Abbildung 89* dargestellt; als Anregungswellenlänge wurden 495 nm, d.h. eine Wellenlänge nahe des Absorptionsmaximums gewählt. Man erkennt zwei Maxima bei 560 und 595 nm; auch in diesem Fall werden keine wesentlichen Unterschiede bei Erhöhung der Chromophorzahl beobachtet. Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser neuen Multichromophore liegen bei $\phi_f = 0.95 \pm 0.05$. Diese Charakteristika stehen im Gegensatz zu den PMI-Dendrimern, die auf dem Biphenylkern basieren: Für diesen literaturbeschriebenen Dendrimertyp wurde ein Verlust der vibronischen Feinstruktur und eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande berichtet. Die Fluoreszenzquantenausbeute eines Dendrimers der zweiten Generation mit acht PMI-Substituenten lag mit einem Wert von 0.65 ebenfalls deutlich niedriger als bei dieser Dendrimerserie (vgl. *Kapitel 3.2.3.2*).^[29]

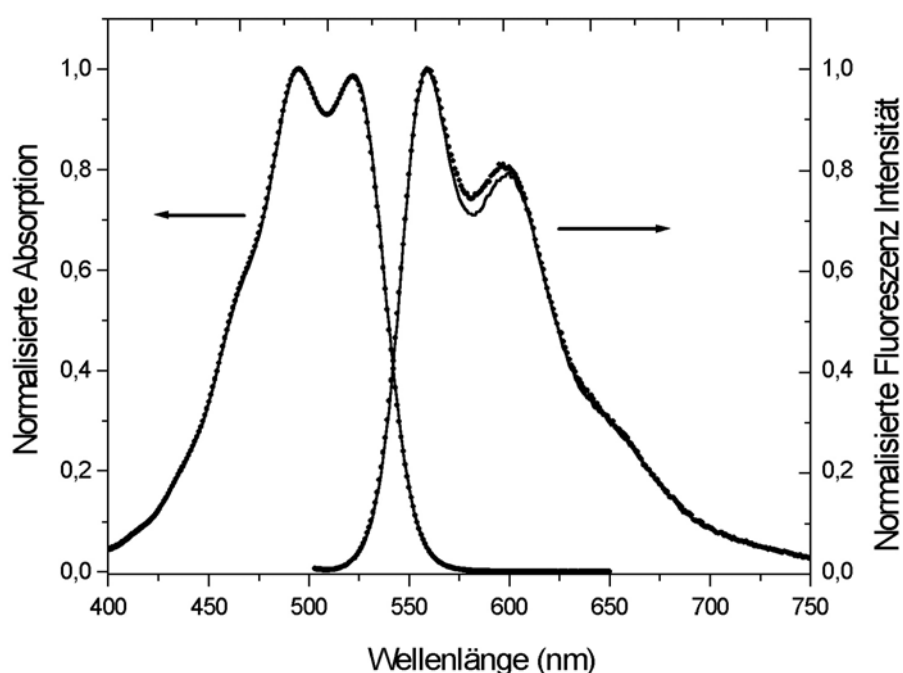


Abbildung 89: Normalisierte⁵ Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) der *m*-PMI₁₋₄-Polyphenylen-Dendrimerserie **4-5** bis **4-8** in Toluol. Die Emissionsspektren wurden nach Anregung der Proben bei $\lambda = 495$ nm erhalten.

⁵ Eine normalisierte Absorption oder Emission kann durch Division der bei einer Wellenlänge beobachteten Absorptions- bzw. Emissionsintensität durch die maximal beobachtete Absorption bzw. Emission berechnet

Aufgrund der guten spektralen Überlappung des Absorptions- und des Emissionsspektrum sollte ein effizienter Resonanz-Energietransfer zwischen den PMI-Chromophoren eines Dendrimers stattfinden.

Untersuchung der Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen bei Polyphenylen-Dendrimern der ersten Generation⁶

Stationäre Absorptions- und Emissionsspektren erlauben keine Aussage über die Dynamik von Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen, die in einem Zeitfenster beginnend mit der Anregung des Moleküls bis zur Energieabgabe durch Fluoreszenz vonstatten gehen. Um diesen Zeitrahmen experimentell erfassen zu können, werden sogenannte zeitaufgelöste *Fluoreszenz-Polarisationsexperimente* herangezogen. Die im folgenden beschriebenen zeitaufgelösten Fluoreszenzstudien wurden in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. F.C. De Schryver an der Universität in Leuven (Belgien) durchgeführt.

Exkurs: Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Polarisationsexperimente

Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Polarisationsexperimente dienen dazu, die Dynamik elektronischer Energietransferphänomene näher zu beleuchten, um letztendlich Aussagen über strukturelle Eigenschaften der untersuchten Systeme zu ermöglichen. Hierbei wird durch einen polarisierenden Analysator, der sich parallel oder senkrecht in Bezug auf die Polarisation des Anregungslichts einstellt, ein Abklingprofil der Fluoreszenzintensität gemessen. Emittiert ein Chromophor noch bevor ein elektronischer Energietransfer stattfindet, dann wird diese emittierte Strahlung in eine spezifische Richtung relativ zu der Ausrichtung des polarisierten Anregungslichts abgelenkt. Wenn während des Anregungsvorganges ein Energietransfer zu einem anderen Chromophor stattfindet, der eine vom Initialchromophor verschiedene Ausrichtung besitzt, dann ändert sich ebenfalls die Polarisation des emittierten Lichts in einer signifikanten Weise. Insgesamt führt jeder dieser Schritte zu einer Änderung der Polarisation des gesamten emittierten Lichts, die apparativ verfolgt werden kann.

In der Literatur wurden bereits die zeit- und orts aufgelösten Eigenschaften von PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimern **3-12** (vgl. Kapitel 3.2.3.2) basierend auf einem Biphenylkern beschrieben.^[27, 29] Es wurde berichtet, daß der angeregte Zustand einer Polyphenylenmodellverbindung, die einen PMI Chromophor trägt, mit einer Fluoreszenzabklingzeit von 4 ns abfällt. Weiterhin tritt bei diesen Multichromophorsystemen eine weitere Komponente mit einer Abklingzeit von 7.5 ns auf, die einem dimerähnlichen

werden.

$$\text{Normalisierte Absorption (Wellenlänge 1)} = \frac{\text{beobachtete Absorption (Wellenlänge 1)}}{\text{beobachtete maximale Absorption (Wellenlänge 2)}}$$

Zustand entspricht und wahrscheinlich das Resultat von Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen ist.^[29] Darüber hinaus werden noch eine Vielzahl anderer kinetischer Komponenten im ultraschnellen Zeitfenster detektiert, die bislang nicht erklärt werden konnten. Diese in der Literatur beschriebenen Dendrimere haben eine flache, bikonische Gestalt (vgl. *Abbildung 61A* aus *Kapitel 3.2.3.2*) und zeigen eine Beweglichkeit entlang der inneren Biphenylbindung. Daraus folgt, daß die PMI-Chromophore ungleichmäßig auf dem Dendrimerrand verteilt sind. Eine wesentlich bessere räumliche Kontrolle über den Ort und den Abstand zwischen den Chromophoren ermöglicht die Verwendung eines starren Tetraederkerns, bei dem sich die Chromophore auf einer sphärischen Oberfläche befinden. Der sukzessive Aufbau von Polyphenylen-Dendrimern mit einer steigenden Anzahl von PMI-Chromophoren, wie er zu Beginn dieses Kapitels beschrieben wurde, sollte nun erstmals die systematische Studie von Energietransferprozessen in Multichromophorsystemen ermöglichen.

Fluoreszenz einer lokalisierten und einer excimerähnlichen Spezies

Die Fluoreszenzabklingzeiten der Dendrimerserie wurden in Toluol unter Anwendung des *single-photon timing* ermittelt. Repräsentativ ist die Fluoreszenzabfallspur von TdG1*m*-PMI₄ in *Abbildung 90* dargestellt, die durch eine Linearkombination von Exponentialausdrücken mit verschiedenen Exponenten, in denen τ und α stehen, korreliert wurde. Die aus der Linearkombination erhaltenen Abklingparameter τ und α sind in *Tabelle 10* aufgeführt.

Tabelle 10: Fluoreszenzabklingzeiten (τ_i) und die zugehörigen relativen Amplituden (α_i) der TdG1*m*-PMI₁₋₄-Serie in Toluol bei RT und $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$.

	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	$\lambda_{\text{fluo}} = 600 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{fluo}} = 725 \text{ nm}$	
			α_1 (%)	α_2 (%)	α_1 (%)	α_2 (%)
TdG1 <i>m</i> -PMI ₁	4.25		100	0		
TdG1 <i>m</i> -PMI ₂	4.25	7.4	99.2	0.8	98.7	1.3
TdG1 <i>m</i> -PMI ₃	4.25	7.4	98.1	1.9	96.2	3.8
TdG1 <i>m</i> -PMI ₄	4.25	7.4	96.0	4.0	93.7	6.3

TdG1*m*-PMI₁ trägt nur einen Chromophor und fällt monoexponentiell mit einer Abklingzeit von $4,25 \pm 0,05 \text{ ns}$ ab. Diese Komponente entspricht dem typischen Fluoreszenzabklingverhalten von PMI-Chromophoren. Bei Erhöhung der Chromophorzahl

wird ein geringer Anteil einer zusätzlichen, langen Abklingkomponente von $7,4 \pm 0,6$ ns notwendig, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Der Beitrag dieser langen Zeitkonstante kann einer excimerähnlichen Spezies zugeordnet werden, die nur bei Multichromophorsystemen auftritt und somit auf eine Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren zurückgeführt werden kann. Ein ähnlicher Zahlenwert wurde ebenfalls für die Multichromophorsysteme beruhend auf dem Biphenylkern erhalten. *Tabelle 10* entnimmt man, daß die Amplitude der 7.4 ns-Komponente in einem direkten Zusammenhang mit der Anzahl der Chromophore und der Emissionswellenlänge steht. Sie steigt erwartungsgemäß von 0.8 % für TdG1*m*-PMI₂ auf 4 % für TdG1*m*-PMI₄ bei λ_{flu} = 600 nm an, da die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von excimerähnlichen Zuständen bei Erhöhung der Chromophorzahl ebenfalls ansteigen sollte (vgl. *Kapitel 4.2.1.3*). Bei 725 nm steigt der Wert α_2 von 1.3 % für TdG1*m*-PMI₂ auf 6.3 % für eine maximale Chromophorzahl. Der höhere Beitrag dieser Komponente bei größeren Emissionswellenlängen läßt sich ebenfalls erklären, wenn man die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von excimerähnlichen Spezies in Betracht zieht:

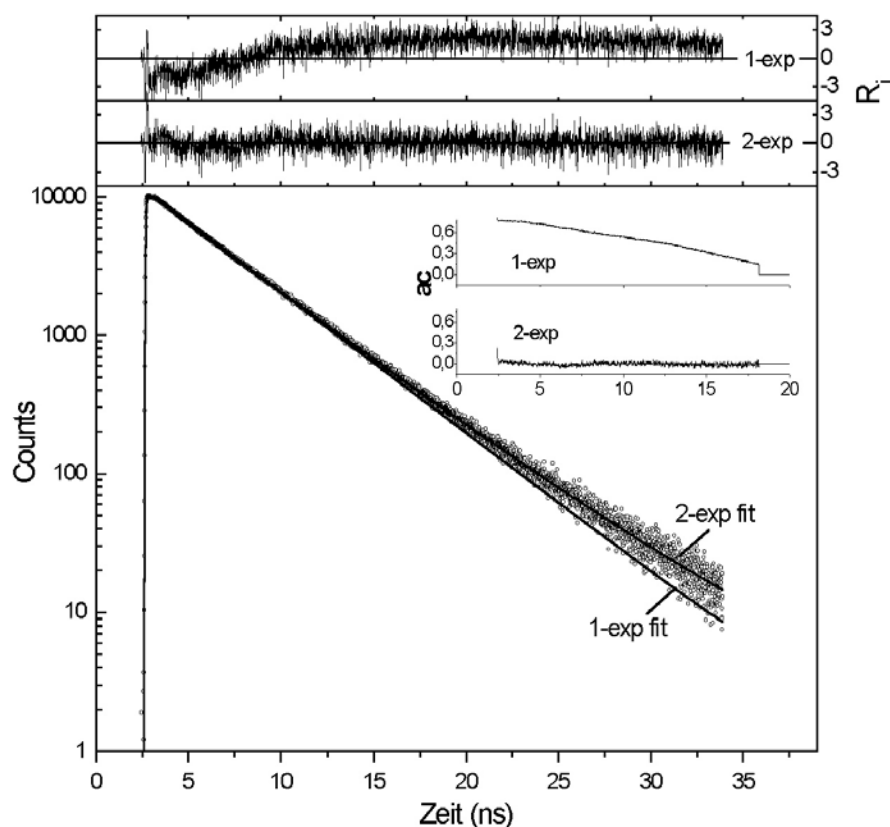


Abbildung 90: Zeitaufgelöste Abklingfunktion der Fluoreszenz von TdG1*m*-PMI₄ mit einer *mono*- und *bi*exponentiellen Korrelationsfunktion. Der obere Bildausschnitt zeigt die Verteilung der gewichteten Reste und der mittlere Bereich stellt die Autokorrelationsfunktionen (ac) für eine *mono*exponentielle und eine *bi*exponentielle Funktion dar.

Um das photophysikalische Verhalten der homologen Dendrimerreihe besser zu verstehen, wurden zusätzlich zeitaufgelöste Fluoreszenz-Polarisationsexperimente durchgeführt. So konnten für die vier verschiedenen Dendrimertypen Rotations-Relaxationszeiten (Θ) und die damit verbundene Anisotropie (β) bestimmt werden. Details zu diesen Experimenten wurden bereits veröffentlicht und können der Literatur entnommen werden.^[30, 31a]

Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Polarisationsexperimente ergeben für das Dendrimer mit nur einem Chromophor TdG1*m*-PMI₁ einen monoexponentiellen Abfall der Anisotropie, wobei Relaxationszeiten von $\Theta_1 = 950 \pm 30$ ps mit $\beta_1 = r_0 = 0,38$ erhalten werden. Der monoexponentielle Zerfall ist in *Abbildung 90* dargestellt. Der Wert β für die Anisotropie beschreibt die intrinsische Polarisation eines Moleküls: Wenn die Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission einen Winkel von 90° einnehmen, dann wird für dendritische PMI-Chromophore ein minimaler Wert von $\beta = -0.2$ für die Anisotropie erhalten. Sind die beiden Übergangsdipolmomente parallel zueinander ausgerichtet, wird ein maximaler Wert von 0.4 erhalten. Ein unfunktionalisierter PMI-Chromophor weist einen β -Wert von 0.35 ± 0.03 und eine Relaxationszeit von $\Theta_1 = 110 \pm 20$ ps auf, was in dem vergleichsweise geringen Molekülvolumen des PMIs begründet liegt. Eine detaillierte Herleitung der Parameter Θ , β und r_0 sowie eine Übersicht über ihren mathematischen Zusammenhang können der Literatur entnommen werden.^[30]

Tabelle 11: Korrelationsparameter der Fluoreszenzanisotropie in Toluol ($\lambda_{\text{exc}} = 530$ und $\lambda_{\text{flu}} = 600$ nm) und mittlere Interchromophorabstände d_{FRET} .

Verbindung	r_0	Θ_1 (ns)	Θ_2 (ns)	β_1	β_2	β_2/r_0 (%)	$d_{\text{rot}}(\text{\AA})^a$	$d_{\text{FRET}}(\text{\AA})^b$
TdG1 <i>m</i> -PMI ₁	0.38	0.95	0.38	0	-	-	23.3	-
TdG1 <i>m</i> -PMI ₂	0.31	1.1	0.20	0.16	0.15	48	24.3	26.5
TdG1 <i>m</i> -PMI ₃	0.28	1.2	0.13	0.10	0.18	63	25.3	26.1
TdG1 <i>m</i> -PMI ₄	0.24	1.3	0.11	0.08	0.16	66	25.9	26.5

^a berechnet mit Gleichung 4 und 5.

^b berechnet mit Gleichung 8 und 9 bei Verwendung von $i = 2, 3$, und 4 für die Dendrimerreihe TdG1*m*-PMI_{2,3} und 4.

Die Abklingfunktionen der Anisotropie von Dendrimeren mit mehreren Chromophoren auf der Oberfläche können nur mit zwei Exponentialfunktionen angenähert werden (vgl. *Abbildung 91*). Θ_2 stellt die schnellere Komponente der Relaxationszeit dar. Sie sinkt bei

einer Erhöhung der Chromophorzahl von $\Theta_2 = 200 \pm 30$ ps für TdG1*m*-PMI₂ auf 110 ± 20 ns für TdG1*m*-PMI₄ ab. Der Wert von Θ_2 kann einer Rotation eines Teils des Dendrimers zugeschrieben werden, welcher ungefähr die Größe eines Dendrimerastes besitzt. Es könnte sich hier also um die Rotation eines Dendrimerarms handeln. Die Dimension der langsamen Komponente der Relaxationszeit der Multichromophore θ_1 entspricht ungefähr dem Zahlenwert der langsamen Depolarisationszeitkonstante des Monochromophors (TdG1*m*-PMI₁). Sie wächst mit steigender Chromophorzahl von $1,1 \pm 0,04$ ns für TdG1*m*-PMI₂ auf $1,3 \pm 0,07$ ns für TdG1*m*-PMI₄ und kann einer Rotation des Gesamtmoleküls zugeordnet werden.

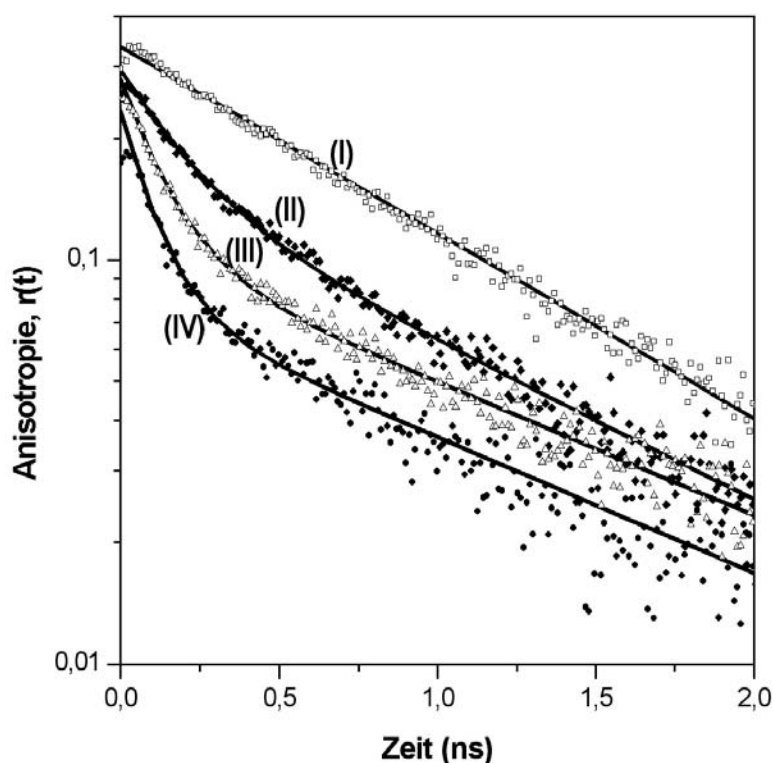


Abbildung 91: Zeitaufgelöste Abklingfunktionen der Fluoreszenzanisotropie (gestreute Werte) und die zugehörigen Autokorrelationsfunktionen (durchgezogene Linien) der Dendrimere TdG1*m*-PMI₁(I), TdG1*m*-PMI₂(II), TdG1*m*-PMI₃(III), TdG1*m*-PMI₄(IV) in Toluol. Die Anregungs- und Emissionswellenlängen betragen 488 und 600 nm.

Bestimmung der Größe der Dendrimere

Tabelle 11 entnimmt man für TdG1*m*-PMI₁ ein monoexponelles Abklingverhalten der Anisotropie (Θ_1) von 1 ns. Dieser Wert kann also folglich mit der Zeitkonstanten der Rotation des gesamten Moleküls (Θ_{rot}) assoziiert werden. Bei Erhöhung der Chromophorzahl wächst die langsame Abklingkomponente (Θ_1) von 1 ns auf 1.3 ns für TdG1*m*-PMI₄. Wenn man annimmt, daß die Größe des Dendrimers die Größe der Lösungsmittelmoleküle mindestens

um zwei Größenordnungen übertrifft, so kann man aus dem Wert für die Rotationsrelaxationszeit Θ das hydrodynamische Volumen (V) mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Debye* Beziehung berechnen (*Gleichung 4*)

$$\Theta_{rot} = \frac{V\eta}{kT} \quad \text{Gleichung 4}$$

Dabei bezeichnet η die Viskosität des Lösungsmittels, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur^[30]. Unter Annahme eines sphärischen Volumens läßt sich nun nach *Gleichung 5* der Durchmesser des sphärischen Rotors berechnen:

$$d_{rot} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Nach dieser Methode erhält man für TdG1*m*-PMI₁ eine Größe von 23.3 Å, die gut mit den Werten aus den Computersimulationen übereinstimmt (24.8 Å, vgl. Kapitel 4.2.1.3). Der Trend, daß eine Erhöhung der Chromophorzahl einen Anstieg des hydrodynamischen Volumens zur Folge hat, spiegelt sich auch in dem mit *Gleichung 5* ermittelten Anstieg von d_{rot} wider: TdG1*m*-PMI₂ (gemessen: 24.3 Å), TdG1*m*-PMI₃ (gemessen: 25.3 Å), TdG1*m*-PMI₄ (gemessen: 25.9 Å).

Intramolekularer Energietransfer (*Intramolecular Excitation Energy Hopping*)

Zeitaufgelöste Messungen der Anisotropie können auch dazu herangezogen werden, um Einblicke in Energietransferprozesse zu ermöglichen. Der verhältnismäßig große Wert der Anisotropie (r_0) von TdG1*m*-PMI₁ zeigt, daß die Absorptions- und Emissions-Übergangsdipolmomente eines einzelnen Chromophors parallel orientiert sind. Im Gegensatz zum Abklingverhalten der Fluoreszenz-Anisotropie von TdG1*m*-PMI₁ weisen die Multichromophorsysteme eine zusätzliche 100-200 ps Komponente auf. Dieser schnelle Depolarisationsprozeß muß also mit Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren in Beziehung stehen. Der Zeitrahmen von 100 ps deutet darauf hin, daß die Sprünge der Anregungsenergie nach dem *Förster*-Mechanismus (FRET) stattfinden (vgl. Kapitel 4.2.1.2). Im Rahmen der *Förster*-Theorie kann ein effektiver Wirkungsradius (R_0) aus den Gleichgewichtsspektren und der Fluoreszenzquantenausbeute des Donor-Chromophors (ϕ_D) nach *Gleichung 6* berechnet werden.

$$R_0^6 = 8.875 \cdot 10^{-5} \frac{\kappa^2 \phi_D J}{n^4} \quad \text{Gleichung 6}$$

$\kappa = 2/3$, n bezeichnet den Brechungsindex des Lösungsmittels (1.496 für Toluol) und J beschreibt das spektrale Überlappungsintegral (vergleiche auch *Gleichung 2* in *Kapitel 4.2.1.2*)

$$J = \frac{\int F_D(\lambda)[\varepsilon_A(\lambda)]\lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda)d\lambda} \quad \text{Gleichung 7}$$

$\varepsilon(\lambda)$ beschreibt den molaren Extinktionskoeffizienten des Fluoreszenz-Akzeptors und $F_D(\lambda)$ gibt das Fluoreszenzspektrum des Donors auf der Wellenlängenskala an. Für TdG1-*m*-PMI₁ erhält man aus Gleichung 7 einen Förster-Transferradius von $R_0 = 38 \text{ \AA}$ und ein Überlappungsintegral $J = 2.5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{nm}^4$; diese Werte liegen in der typischen Größenordnung von FRET.^[32]

Die Geschwindigkeitskonstante des FRET (k_{FRET}) kann von der schnellen Abklingzeit der Anisotropie (Θ_2) abgeleitet werden. Bei den hier beschriebenen Molekülen handelt es sich um Multichromophorsysteme mit gleichen Chromophoren, zwischen denen effiziente Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und somit mehrere Energietransferkanäle existieren können. Gemäß dem bereits beschriebenen Modell für die Energiesprünge (Gleichung 4-8) kann die gemessene Abklingzeit Θ_2 mit $k_{\text{eet}} = k_{\text{FRET}}$ wie folgt in Beziehung gestellt werden:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{i\Theta_2} - \frac{1}{i\Theta_1} \quad \text{Gleichung 8}$$

Der Wert i bezeichnet die Anzahl der Chromophore, wobei der Energietransfer in beide Richtungen stattfinden können. Wenn man nun TdG1-*m*-PMI₂ als Modellsystem für eine Wechselwirkung zwischen zwei PMI-Farbstoffmolekülen annimmt, und weiterhin voraussetzt, daß der Energietransfer in beiden Richtungen stattfindet, dann kann man die Geschwindigkeitskonstante (k_{FRET}) nach Gleichung 8 mit $i = 2$ berechnen. Man erhält für k_{FRET} einen Wert von 2 ns^{-1} , der dazu herangezogen werden kann, die erwartete Abklingzeit der Anisotropie (Θ_2) für gleichmäßig angeordnete, wechselwirkende Chromophore für die Dendrimere TdG1-*m*-PMI₃ ($i = 3$, $\Theta_2 = 143 \text{ ps}$) und TdG1-*m*-PMI₄ ($i = 4$, $\Theta_2 = 112 \text{ ps}$) zu berechnen. Diese Werte stimmen gut mit den experimentell erhaltenen Resultaten überein ($\Theta_2 = 130 \text{ ps}$ für TdG1-*m*-PMI₃ und $\Theta_2 = 110 \text{ ps}$ für TdG1-*m*-PMI₄), woraus man die Güte des angenommenen Modells der Energiesprünge zwischen allen vier Chromophoren ableiten kann. Das theoretische Modell des Energietransfers kann weiterhin anhand des Beitrags der Anisotropie β_2/r_0 überprüft werden, der nach Gleichung 8 $(i-1)/i$ entsprechen sollte. Die numerischen Werte der Parameter von β_2/r_0 für TdG1-*m*-PMI₂ (48 %) und TdG1-*m*-PMI₃ (63

%) stimmen sehr gut mit den theoretisch erwarteten Werten von 50 % und 66 % überein. Für TdG1-mPMI₄ erhält man für β_2/r_0 einen vergleichsweise geringeren Wert (66 %) als theoretisch erwartet wird (75 %). Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei TdG1-mPMI₄ nicht alle Chromophore gleichmäßig interagieren. Der vierte Chromophor nimmt scheinbar nicht mit derselben Effizienz wie die anderen drei Chromophore am Energietransferprozeß teil. Es wäre aber auch möglich, daß der niedrigere Wert für β_2/r_0 durch das Auftreten eines im voraus gebildeten Dimers resultiert, das mit 7.4 ns abklingt (*Tabelle 10*) und als Energiefalle fungiert, wodurch das Abklingverhalten ebenfalls beeinflußt werden kann. Nach der *Förster*-Theorie ist es nun möglich, den Abstand zwischen dem Donor und Akzeptor (d_{FRET}) nach *Gleichung 9* zu berechnen:

$$d_{\text{FRET}}^6 = \frac{R_0^6}{k_{\text{FRET}} \tau_D} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die berechneten Werte sind in *Tabelle 11* aufgelistet. d_{FRET} ist für alle Multichromophore der homologen Serie in der Größenordnung von 26 Å. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem mittleren Abstand zwischen zwei Chromophoren in den unterschiedlichen Konformationen, wie auch aus *Abschnitt 4.2.1.3 Visualisierung* zu entnehmen ist. Es ist auch hier zu bemerken, daß mit steigender Chromophorzahl r_0 von 0.38 nm für TdG1-mPMI₁ auf 0.31 nm für TdG1-mPMI₂ und 0.24 nm für TdG1-mPMI₄ abnimmt. Dieser Befund deutet auf einen zusätzlichen schnellen Depolarisationsprozeß unterhalb der maximal möglichen Zeitauflösung von 10 ps hin. Höchst wahrscheinlich handelt es sich hier um einen Energietransfer zwischen zwei benachbarten Chromophoren, welche sich aufgrund der Konformationsfreiheit in diesen Systemen sehr nahe kommen können (in der Größenordnung von 10 Å, vgl. *Abbildung 88*). Dieser sehr schnelle Depolarisationsprozeß soll im folgenden Abschnitt durch Messungen in einem sehr schnellen Zeitfenster (10^{-15} Sekunden), durch sogenannte femtosekundenauflösende, transiente Absorptions-Polarisationsexperimente („*Femtosecond Up-Conversion Measurements*“) studiert werden.

In *Abbildung 92* sind noch einmal die bisher beschriebenen photophysikalischen Resultate dieser neuen Dendrimerserie zusammengefaßt: Bei Anregung eines Chromophors im Dendrimer kann dieser seine Energie entweder als Fluoreszenz mit einer Zerfallszeit von 4 ns abgeben oder sie an einen benachbarten Chromophor weiterleiten. Aus den beschriebenen transienten Absorptions-Depolarisationsmessungen ergab sich für diesen Prozeß eine Zerfallszeit von 4 ps, aus welcher sich zusätzlich der Interchromophorabstand im Dendrimer bestimmen ließ. Ferner kann es aufgrund der Nachbarschaft der PMI-Chromophore zusätzlich zur excimerähnlichen Wechselwirkungen kommen, welche sich in einer

Fluoreszenzabklingzeit von 8 ns manifestierten.^[26] Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Resultaten des bereits beschriebenen Polyphenylen-Dendrimers.^[29, 33]

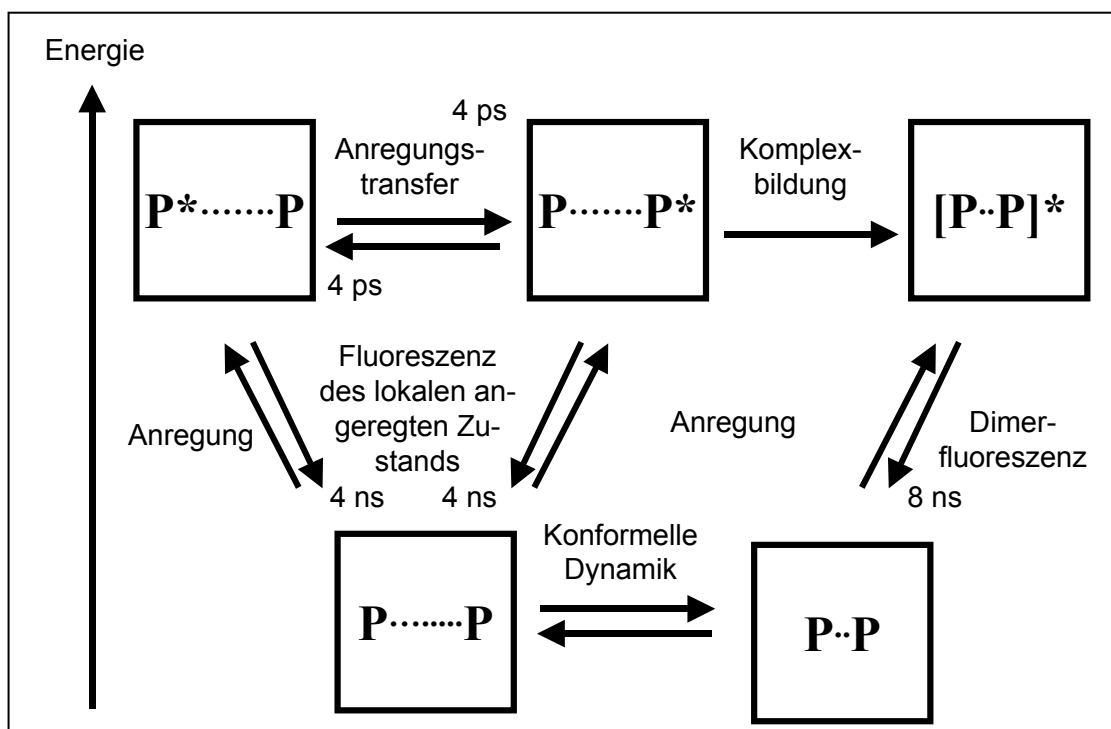


Abbildung 92: Photophysikalisches Modell der dendritischen Multichromophorserie TdG1m-PMI₂₋₄ analog den Polyphenylen-Dendrimern basierend auf dem Biphenylylkern 3-12.

Singulett-Singulett-Auslöschung in der TdG1m-PMI₁₋₄ Reihe

Transiente Absorptions-Polarisationsexperimente im sehr schnellen Zeitfenster (10^{-15} Sekunden) dienen dazu, sehr schnelle Übergangsdipol-Relaxationsprozesse aufzuspüren, die sich im vorhergehenden Abschnitt im Rahmen der Fluoreszenzdepolarisationsmessungen der homologen Dendrimer-Serie TdG1m-PMI₁₋₄ bereits andeuteten. Bei der Bestimmung der *transienten Absorption* handelt es sich um Absorptionsmessungen, bei denen die Probe mit Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird, während mit Laserlicht einer anderen Wellenlänge das Bleichverhalten des Grundzustands zeitlich aufgelöst verfolgt wird. Das Abklingverhalten der Anisotropie kann dann gemessen werden, wenn die Polarisationssebene des Anregungslaserlichts parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung des Beobachtungslaserlichts ausgerichtet wird. Als erstes soll auf das Verhalten des Dendrimers 4-5 mit nur einem Chromophor auf der Oberfläche eingegangen werden. Dieses Molekül dient im folgenden als Modellverbindung, da an ihm Untersuchungen vorgenommen werden

können, die sich unabhängig von möglichen Interchromophor-Wechselwirkungen verhalten. In *Abbildung 93* ist eine typische Abklingkurve von **4-5** dargestellt. Im oberen Bildausschnitt (*Abbildung 93A*) erkennt man, daß der Kurvenabfall von einer kinetischen Komponente dominiert wird, deren Zeitkonstante wesentlich größer als das angegebene Zeitfenster ist. Eine Vergrößerung des grau unterlegten Bildausschnitts ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt (*Abbildung 93B*). Man erkennt eine oder mehrere zusätzliche, schnelle Fluoreszenzabklingzeiten, darüber hinaus treten deutliche Unterschiede zwischen den Abklingzeiten bei 580 und 610 nm auf.

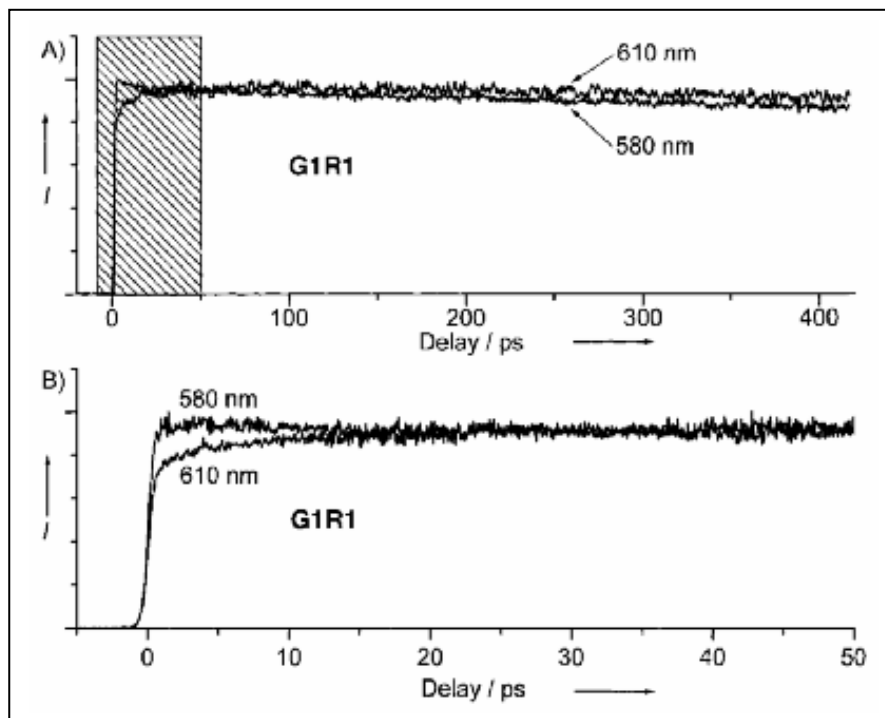


Abbildung 93: Zeitaufgelöste Fluoreszenzintensität I von **4-5**, die bei 580 und 680 nm beobachtet wird. A) Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden in einem Zeitfenster von 450 ps aufgenommen. B) Vergrößerung des hervorgehobenen Bereichs in A auf 0-50 ps (unterschiedlicher experimenteller Datensatz im Vergleich zu A).

Vier Exponentialterme $\alpha_i \exp(-\tau_i)$ sind nötig, um die Fluoreszenzabklingkurve jedes Moleküls ausreichend anzunähern: τ_i bezeichnet die Zeitkonstanten und α_i die Amplituden. Die experimentell ermittelten Zeitkonstanten der homologen Dendrimerserie sind *Tabelle 12* sind zu entnehmen. Die Werte für τ_1 variieren über den gesamten Meßbereich. Die schnelle Komponente τ_2 beläuft sich auf eine Größenordnung von 10 ps und variiert in dem betrachteten Meßbereich zwischen 5.5 bis 11.5 ps. Der Beitrag der dritten Komponente zur Gesamtamplitude ist mit höchstens 10 % oder weniger zu bewerten. Die genauen Zeiten dieser Komponente belaufen sich auf 83 ps (TdG1m-PMI₄) bis 507 ps (G0). Die längste

Komponente (τ_4 , α_4) liegt in einem Größenbereich von einigen Nanosekunden und kann deshalb in dem hier verwendeten Zeitfenster nicht genau bestimmt werden (der genaue Wert kann allerdings *Tabelle 10* entnommen werden); auf diese Komponente soll im Folgenden nicht weiter eingegangen werden.

Tabelle 12: Fluoreszenzabklingzeiten für jedes Dendrimer der *meta*-PMI substituierten Dendrimerreihe. *Veränderung mit der Fluoreszenz-Detektionswellenlänge. **

Verbindung	Anzahl der Chromophore	τ_1^* [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]	τ_4^{**} [ns]
Td G1 <i>m</i> -PMI ₁	1	0.5-2	10	188	4.2
Td G1 <i>m</i> -PMI ₂	2	0.5-2	11	180	4.2
Td G1 <i>m</i> -PMI ₃	3	0.5-2	8	137	4.2
Td G1 <i>m</i> -PMI ₄	4	0.5-2	7.5	83	4.2
PMI	1	0.5-2	5.5	136	4.2

In *Abbildung 94A* sind die Teilamplituden der Komponente 1 als Funktion der Fluoreszenz-Detektionswellenlänge von TdG1*m*-PMI₁ und TdG1*m*-PMI₄ dargestellt. Bei allen Messungen wurden für diese Komponente Zeitkonstanten zwischen 0.5 und 2 ps benötigt, um eine zufriedenstellende Korrelation zu erhalten. Diese Komponente zeigte über den gesamten Meßbereich keinen konstanten Wert für τ_1 ; sie steigt allerdings bei einer Erhöhung der Detektionswellenlänge an (*Abbildung 94B*).

Wenn man diese Wellenlängenabhängigkeit der Amplitude α_1 mit allen anderen Werten der homologen Dendrimerreihe vergleicht, dann finden sich kaum Unterschiede: Alle Kurven ähneln der in *Abbildung 94A* dargestellten Funktion. Hieraus kann man schließen, daß die erste Komponente τ_1 auf einen intramolekularen Vibrations-Umverteilungsprozeß (IVU) im elektronisch angeregten Zustand des Chromophors zurückzuführen ist (vgl. weiter oben).^[34] Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß dieser IVU eine Kombination von verschiedenen Prozessen ist, beispielsweise der statischen und dynamischen Antwort der Umgebung des Chromophors.^[35]

Abbildung 94B zeigt die Spektren der Amplituden der zweiten Komponente von TdG1m-PMI₁ und einer nicht-dendritischen Verbindung G₀ mit einem PMI-Chromophor mit Zeitkonstanten von 10 ps und 11.6 ps. Beide Kurven sehen nahezu identisch aus, was darauf hindeutet, daß die Dendrimeräste zu diesem Zeitpunkt keine Auswirkungen auf die Kinetik haben.

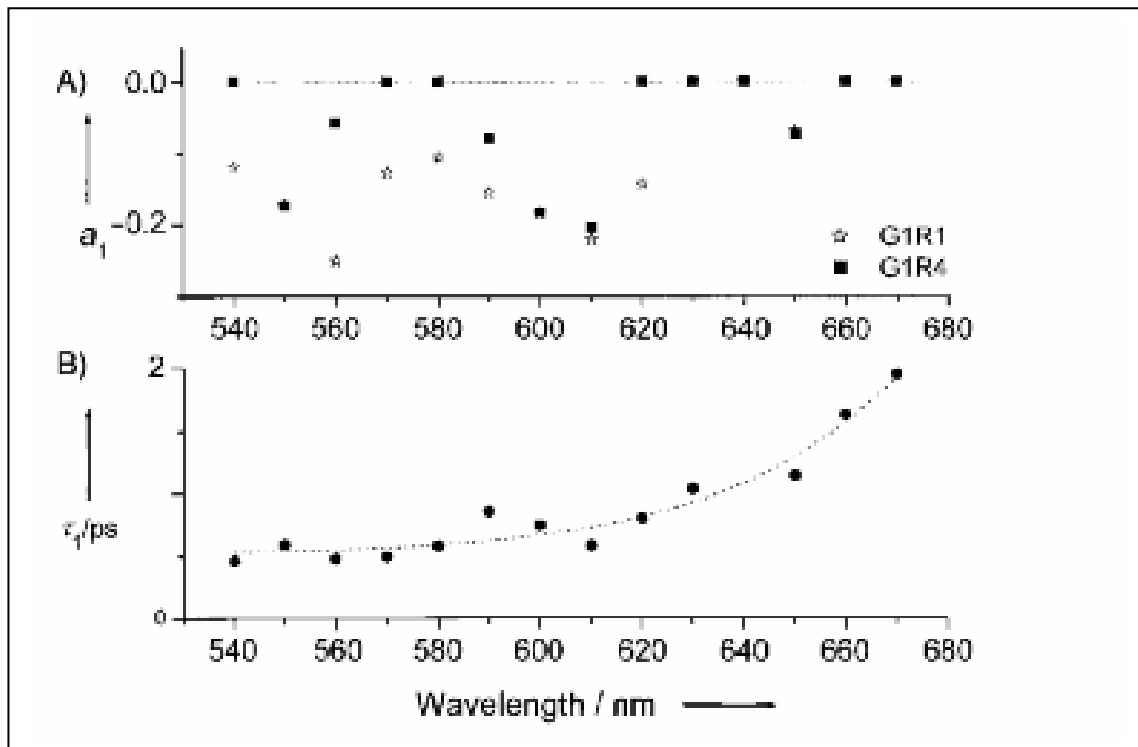


Abbildung 94: A) Wellenlängenabhängigkeit der Amplitude α_2 der 10 ps Komponente von TdG1m-PMI₁ und TdG1m-PMI₄ B) Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ des IVU als Funktion der Detektionswellenlänge von TdG1m-PMI₁.

Die Form dieser kinetischen Komponente kann einer Schwingungsrelaxation in dem elektronisch angeregten Zustand der PMI-Chromophore zugeordnet werden. Dieser Prozeß ist mit einer Relaxation und Reorganisation der Lösungsmittelhülle um einen Chromophor verknüpft, da die Lösungsmittelmoleküle sich dem neu bevölkerten S₁-Zustand der PMIs anpassen müssen.^[36] Bei einer Fluoreszenzdetektion nahe der Anregungswellenlänge wird dieser Prozeß als schnelle Abklingkomponente sichtbar, hingegen wird bei längeren Wellenlängen die Fluoreszenz von einem Zustand selektiert, der erst mit einer Zeitkonstante von ungefähr 10 ps bevölkert werden muß. Ein vergleichbares Verhalten wird auch für den Monochromophor TdG1m-PMI₁ beobachtet, woraus man schließen kann, daß diese kinetische Komponente auf einem einzelnen Chromophor und seiner Wechselwirkung mit den umgebenden Toluolmolekülen beruht.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Mono- und Multichromophoren wird nur für die 10 ps Komponente τ_2 gefunden. Die Amplitudenspektren der Multichromophor-Dendrimere unterscheiden sich deutlich von denen des Monochromophors **4-5** (*Abbildung 94B*). In *Abbildung 94A* und *B* sind die Ergebnisse für TdG1m-PMI₃ und TdG1m-PMI₄ im Vergleich zur Modellverbindung mit nur einem Chromophor dargestellt. Die Form der Funktion und die Abhängigkeit von der Wellenlänge sind sehr ähnlich, jedoch sind die Kurven für TdG1m-PMI₃ und TdG1m-PMI₄ nach längeren partiellen Amplituden verschoben. Daraus kann man schließen, daß die kinetische Komponente τ_2 auf zwei unterschiedlichen Beiträgen beruht, die anhand ihrer jeweiligen Amplitude unterschieden werden können. Die Komponente τ_{2A} tritt sowohl bei allen Dendrimern als auch beim nicht-dendritischen PMI-Chromophor auf. Die zweite Komponente τ_{2B} ist für die Steigung der Amplituden verantwortlich und tritt nur bei Verbindungen auf, die mehr als einen Chromophor enthalten. Diese Komponente verhält sich unabhängig von der Wellenlänge, während ihre Amplitude bei Erhöhung der Chromophorzahl ansteigt. Die Komponente 2b kann somit einer Wechselwirkung zwischen zwei Excitonen zugeordnet werden, die sich zur selben Zeit im Molekül befinden. Ein solcher Prozeß führt zu einer Singulett-Singulett-Auslöschung der zwei angeregten Zustände, wobei ein erster angeregter Zustand und ein Grundzustand resultieren.^[37] Derartige Prozesse wurden in der Vergangenheit bereits für unterschiedliche Multichromophorsysteme wie beispielsweise J-Aggregate^[38-41] und Pigment-Proteinkomplexe beschrieben und wurden weiterhin theoretisch behandelt.^[37, 42]

Die kinetische Komponente drei mit einer entsprechenden Zeitkonstante τ_3 in einer Größenordnung von 100 ps tritt in allen Datensätzen mit einer relativ niedrigen partiellen Amplitude α_3 auf. Es handelt sich hier um die einzige Komponente, die sich bei Variation der Konzentration der Dendrimere in Toluol verändert. Sie kann aus diesem Grunde einem intermolekularen Prozeß zugeordnet werden, der bereits beschrieben wurde. Die Komponente 4 mit einer Zeitkonstante von 4.2 ns wird, wie bereits beschrieben, der Fluoreszenzlebenszeit der PMI-Chromophore zugeordnet.

Aus diesen Studien geht hervor, daß die hier beschriebenen dendritischen Multichromophore bereits Effekte zeigen, die auch für komplexe biologische Systeme berichtet wurden. Durch eine systematische Variation der Chromophorzahl konnte erstmals bei Dendrimern das Auftreten einer Singulett-Singulett-Auslöschung identifiziert werden, die in einer Zeit von 10 ps stattfindet. Ein derartiges photophysikalisches Verhalten wurde bislang nicht bei Dendrimern beobachtet. Ein Vergleich der hier gewonnenen Erkenntnisse mit den Resultaten von anderen, zumeist auf flexiblen dendritischen Grundgerüsten basierenden

Multichromophoren, welche in der Literatur bereits photophysikalisch untersucht wurden, soll erst unter *Kapitel 4.3.7* am Ende der thematisch in diesen Kontext gehörenden, nachfolgenden zwei Teilbereichen diskutiert werden.

Zusammenfassung der photophysikalischen Ergebnisse

- Die Energiesprünge für die Multichromophore erfolgen aufgrund des hohen Überlappungsintegrals ($J = 2.5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-4}$) in Zusammenhang mit einem *Förster*-Radius von 3.8 nm.
- Die Analyse der Anisotropie zeigt, daß der Energietransfer sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung zwischen zwei bis drei Chromophoren stattfindet. Ein zusätzlicher vierter Chromophor scheint zu einem geringeren Anteil mit den restlichen Chromophoren zu interagieren.

Bei der homologen Reihe TdG1m-PMI₁₋₄ werden verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren beobachtet:

- Die Fluoreszenzabklingzeiten zeigen eine Emission bei **7.4 ns** neben der Emission der individuellen PMI-Chromophore bei **4.25 ns**. Diese wird einer excimerähnlichen Spezies zugeordnet.
- Die Rotations-Relaxationszeiten zwischen **0.95** und **1.3 ns** stehen mit der Größe der Moleküle in Einklang.
- Eine zusätzliche schnelle Depolarisationskomponente in der Größenordnung von **100** bis **200 ps**, die nur für die Multichromophore mit $i > 1$ erhalten wird, kennzeichnet einen Resonanz-Energietransfer zwischen den Chromophoren nach dem *Förster*-Mechanismus.
- Alle Chromophore weisen weiterhin eine kinetische Komponente von 10 ps auf, die einem Schwingungs-Relaxationsprozeß in dem elektronisch angeregtem Zustand entspricht. Ausschließlich bei Multichromophorsystemen ($i > 1$) tritt ein zusätzlicher, kompetitiver 10 ps Prozeß auf, der einer Singlett-Singlett-Auslöschung zugeordnet werden kann

4.2.1.5 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen an dendritischen Multichromophoren

Der Einblick in das Verhalten einzelner Moleküle war lange Zeit der Traum vieler Wissenschaftler. Einzelne Moleküle werden herangezogen, um grundlegende Prinzipien, wie die Wechselwirkung von Licht mit Materie, chemische Reaktionen oder zelluläre Prozesse, in lebenden Organismen zu erklären. Bis vor zehn Jahren basierte unser Wissen hauptsächlich auf Beobachtungen des gemittelten Verhaltens von Kollektivsystemen, die sich aus einer Vielzahl von Molekülen zusammensetzten.^[43] Studien an einzelnen Molekülen sind von besonderer Bedeutung, da sie die gesamte Verteilung einer bestimmten molekularen Eigenschaft aufzeigen, während Gesamtsysteme in der Regel nur den statistischen Durchschnitt einer Menge liefern. Einzig auf diesem Wege lassen sich somit statische und dynamische Heterogenitäten einer Population von Molekülen in einem komplexen System identifizieren und in Beziehung zu ihrer molekularen Umgebung setzen.

Exkurs: Prinzip der Fluoreszenzmikroskopie:

*Die Fluoreszenzmikroskopie entwickelte sich am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts. Die Funktionsweise eines Fluoreszenzmikroskops besteht darin, Anregungsenergie zur fluoreszierenden Spezies in der zu untersuchenden Probe zu liefern und die viel schwächere, emittierte Fluoreszenz von dem intensitätsstärkeren Anregungslichts zu trennen. Auf diese Weise erreicht nur das emittierte Licht den Detektor, so daß ein Bild mit hohem Kontrast erzeugt wird. Der prinzipielle Aufbau eines konfokalen Laser-Rastermikroskops im Auflicht-Fluoreszenzmodus ist in Abbildung 95 gezeigt. Als punktförmige Lichtquelle wird ein starker Laser (**OF**) benutzt, der zusätzlich noch mit einer Lochblende verengt werden kann. Die Variation der Wellenlängen zur optimalen Anregung des Fluoreszenzfarbstoffs erfolgt durch einen Eingangssperrfilter. Der so erzeugte, dünne Strahl beleuchtet über einen dichroitischen Teilerspiegel (**DS**), auch Farbteiler genannt, durch das Objektiv **M** das fluoreszierende Präparat. Der dichroitische Teilerspiegel **DS** ist in diesem Fall ein optisches Bauteil, welches bis zu einer bestimmten Wellenlänge Licht passieren läßt, jedoch Licht von Wellenlängen oberhalb dieser Grenze reflektiert. Die fluoreszenzmarkierte Probe emittiert nun längerwelliges Licht, welches das Objektiv **M**, den für diese Wellenlänge durchlässigen dichroitischen Teilerspiegel **DS** und den Ausgangssperrfilter **NF** (zur Selektion des emittierten Wellenlängenbereichs) durchquert. Danach fällt das Emissionslicht auf eine konfokale Lochblende. Diese ist derart angeordnet, daß sie nur das Licht passieren läßt, welches Informationen aus der Fokusebene trägt. Die restliche Emission mit unscharfer Information aus Ebenen unterhalb und oberhalb des Fokus wird ausgeblendet. Das ankommende Licht wird in einem Detektor nach seinem Intensitätswert digitalisiert und in einem Computer gespeichert. Eine Rasterablenkeinheit bewegt nun den Laserstrahl auf den nächsten Punkt der Probe und wiederholt dieselbe Messung. Die Aneinanderreihung vieler Punkte in x-Richtung ergibt eine Zeile, viele Zeilen in y-Richtung ergeben ein konfokales Bild eines optischen Schnittes des Präparats. Nun wird das Präparat in z-Richtung um eine bestimmte Längeneinheit bewegt und ein weiteres konfokales Bild erzeugt. Für viele konfokale Bilder ergibt dies einen Stapel von optischen Schnitten mit Informationen, die jeweils im Fokus sind.^[44, 45] Aus diesen Daten läßt sich eine dreidimensionale Abbildung der Anordnung der fluoreszierenden Objekte in der Probe erzeugen.*

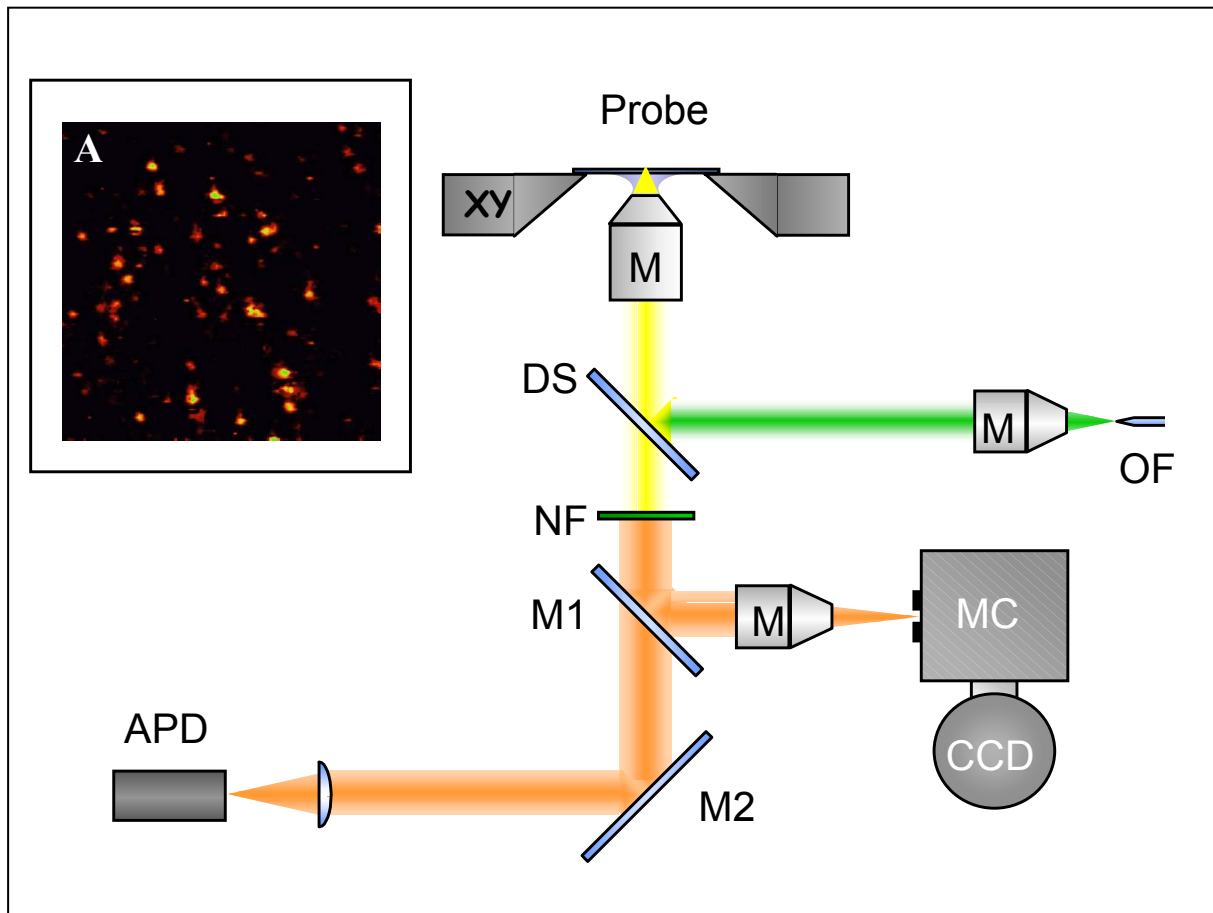


Abbildung 95: Aufbau eines konfokalen Laser-Rastermikroskops.

Schema des konfokalen Fluoreszenzmikroskops zur Einzelmolekülspektroskopie. Die Probe liegt auf einem in x- und y-Richtung verschiebbaren Objektisch. M bezeichnet Mikroskopobjektive, DS den dichroitischen Strahlteiler, NF einen holographischen Notchfilter. M1 und M2 sind teildurchlässige Spiegel, MC ein Monochromator, CCD eine CCD-Kamera, POL ein Polarisator und APD eine Avalanche-Photodiode. Das Laserlicht wird durch eine Glasfaser (OF) zum Aufbau geführt. Im Kasten links oben ist ein fluoreszenzmikroskopisches Bild wiedergegeben. Die hellen Flecken (Spots) repräsentieren einzelne Fluorophore.

Bei Untersuchungen am Einzelmolekül bei Raumtemperatur sind generell einige wichtige Faktoren zu berücksichtigen: Zum einen limitiert das irreversible Ausbleichen des beobachteten Chromophors, welches bei RT relativ schnell stattfindet, die Dauer der Messung drastisch. Bei dem Ausbleichen eines Chromophors handelt es sich um eine photochemische Reaktion, die auftritt, während sich das Molekül noch im angeregten Zustand befindet, und bei der sich seine Struktur irreversibel verändert. In der Regel wird das Ausbleichen eines Chromophors nach der Emission von ca. 10^6 Photonen beobachtet; dieser Befund limitiert die Beobachtung einzelner Moleküle in der Praxis auf wenige Sekunden. Nur einige wenige Chromophore, wie beispielsweise die in dieser Arbeit verwendeten Rylenefarbstoffe, zeigen eine höhere photochemische Stabilität, so daß ein Ausbleichen erst nach mehreren Meßzyklen erfolgt, was einen längere Meßzeiten als mit herkömmlichen organischen Farbstoffen ermöglicht. Weiterhin muß sich das Fluoreszenzsignal des einzelnen Moleküls von dem des Hintergrunds abheben, da sonst die Diskriminierung des Zielsignals nicht gelingt.

In den letzten Jahren wuchs das Interesse, biologisch relevante Multichromophorsysteme mittels Einzelmolekülspektroskopie zu untersuchen.^[46] „Natürliche“ Chromophorkaskaden bestehen aus vielen identischen oder sehr ähnlichen Chromophoren, die an einem supramolekularen Proteingerüst gebunden sind. Zwischen diesen Chromophoren herrscht eine Vielzahl unterschiedlicher Wechselwirkungen wie beispielsweise Energietransfer und Excitonenbildung, die zu einem komplexen zeit-, anregungs- und emissionswellenlängenabhängigen Fluoreszenzverhalten führen, das häufig durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben wird. Ohne ein kinetisches Modell haben die Abklingzeiten und die wellenlängenabhängigen Amplituden jedoch keine direkte physikalische Bedeutung. Ein solches Modell zu erstellen, ist besonders für Multichromophorsysteme aufgrund der Komplexität nicht einfach. SMS-Messungen können in vielen Fällen helfen, das jeweilige Modell zu belegen oder zu entkräften. So wurde B-Phycoerythrobilin (B-PE), ein Pigment-Proteinkomplex der Phycobilisomen, des Antennensystems der Cyanobakterien und roten Algen, als erstes biologisch relevantes Molekül mittels Einzelmolekülspektroskopie untersucht.^[47, 48] Es wurden Einschnitt-Übergänge von einem hohen Niveau zu einem Zustand, in dem das Molekül keine Fluoreszenz mehr aufweist („aus“-Zustand), viele Fluoreszenz-Intensitätszustände und reversible „aus“-Zustände beobachtet.^[49] Ein derartiges Verhalten, bei dem Chromophore miteinander gekoppelt sind und sich wie ein großes einzelnes Molekül verhalten und scheinbar miteinander kommunizieren, wird als *Kollektivverhalten* bezeichnet. In einem solchen Fall werden ein Bleichen der Fluoreszenz in einem Schritt und scharfe Sprünge der Fluoreszenzintensität detektiert. Wenn Chromophore voneinander entkoppelt sind, sollten sie ein schrittweises Ausbleichen der Fluoreszenz zeigen. Der Lichtsammelkomplex LH2 des Photosynthesesystems der Purpurbakterien wurde bisher am intensivsten mittels SMS untersucht. Auch für diese Multichromophoreinheit wurden sowohl kollektive „aus“-Zustände als auch mehrfache Fluoreszenz-Intensitätszustände gefunden, von denen jeder eine charakteristische Abklingzeit besitzt.^[46] Es gibt aber auch Pigment-Proteinkomplexe, die kein kollektives Verhalten zeigen: Die Allophycocyanine der Phycobilisomen besitzen eine trimere Struktur mit sechs Phycocyanobilinchromophoren, bei der jeweils zwei Chromophore stark miteinander wechselwirken. Nach dem Ausbleichen ist der „aus“-Zustand von allen sechs Chromophoren bevölkert, was auf eine schwache Kopplung der drei Chromophorpaare hindeutet.^[50]

Systematische Untersuchung des Kollektivverhaltens dendritischer Systeme

Das Kollektivverhalten ist ein sehr interessantes und bislang ungeklärtes Phänomen, das nicht nur in Biosystemen auftritt. Seit der Beobachtung von Quantensprüngen in einem einzelnen Ion wurde vorhergesagt, daß zwei oder mehr Ionen in nächster Nähe voneinander kollektive Effekte zeigen sollten.^[51] Dies wurde von Sauter et al. eindrucksvoll demonstriert, indem sie die Fluoreszenz von „drei Ba²⁺-Ionen in einer Falle“ analysierten.^[52] Sie konnten experimentell eine große Zahl simultaner Sprünge nachweisen, die jenseits jeder zufälligen Übereinstimmung lagen. Eine zufriedenstellende Erklärung dieses Phänomens konnte bislang nicht gegeben werden. Außer bei den beschriebenen biologischen Multichromophorsystemen wurden derartige Effekte auch in immobilisierten einzelnen Molekülen eines konjugierten Polymers^[53, 54] und bei Dendrimeren mit acht Chromophoreinheiten auf der Oberfläche^[26] beobachtet. Kollektive Effekte treten in jedem der genannten Fälle als diskrete „an/aus“-Zustände der Fluoreszenzzeitspur der Moleküle auf. VandenBout et al. interpretierten ihre an konjugierten Polymeren erhaltenen Ergebnisse mit einem sehr effizienten intramolekularen Energietransfer entlang der Polymerkette und spekulierten, daß ein Defekt im Polymer ausreicht, um die Anregungsenergie entlang des gesamten Polymerstrangs auszulöschen.^[53] Weitere Studien an einem analogen System belegten, daß der schnelle Energietransfer und somit die kollektiven Effekten von der Konformation der Polymerkette abhängen.^[55]

Das untersuchte Polyphenylen-Dendrimer **3-12**, welches auf dem Biphenylkern beruht, trägt acht PMI Chromophore auf der Oberfläche und weist ein ausgeprägtes dynamisches Fluoreszenzverhalten (zahlreiche an/aus-Zustände) auf. Für dieses Molekül wurde ein effizienter Transfer der Anregungsenergie zum Triplett-Zustand eines der Chromophore des Dendrimers als Erklärung für das Kollektivverhalten vorgeschlagen.^[26] Diese Annahme wurde durch die Beobachtung gestützt, daß die Dauer der „aus“-Perioden stark von der vorherrschenden Sauerstoffkonzentration abhängt (Sauerstoff fungiert als Quencher des Triplett-Zustands).^[56] Es muß an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben werden, daß synthetische Makromoleküle sich erstaunlicherweise ganz analog wie komplexe, biologische Makromoleküle verhalten. *Abbildung 96A* zeigt eine Nahfeldaufnahme der Fluoreszenz einzelner Moleküle des dendritischen Multichromophors **4-7**, die eine charakteristische Fluktuation in der Fluoreszenzintensität aufweist. In *Abbildung 96B* ist zum Vergleich die Fluoreszenzemission einzelner Moleküle des *Green Fluorescent Protein* der Qualle *Aequorea victoria* (mehr Informationen zu GFP vgl. *Kapitel 5.1*) dargestellt. Der stabilen Emission von *Molekül 1*, deutlich an der einheitlichen Farbe der Fluoreszenzflecken zu erkennen (*Abbildung 94B*, rechts), steht, analog den beschriebenen Dendrimeren, ein dynamisches

an/aus-Verhalten der *Moleküle 2 und 3* gegenüber. Diese Resultate zeigen eindrucksvoll, daß Polyphenylen-Dendrimere geeignete Modellverbindungen darstellen, um das photophysikalische Verhalten von natürlichen Makromolekülen zu imitieren und spektroskopisch zu studieren.

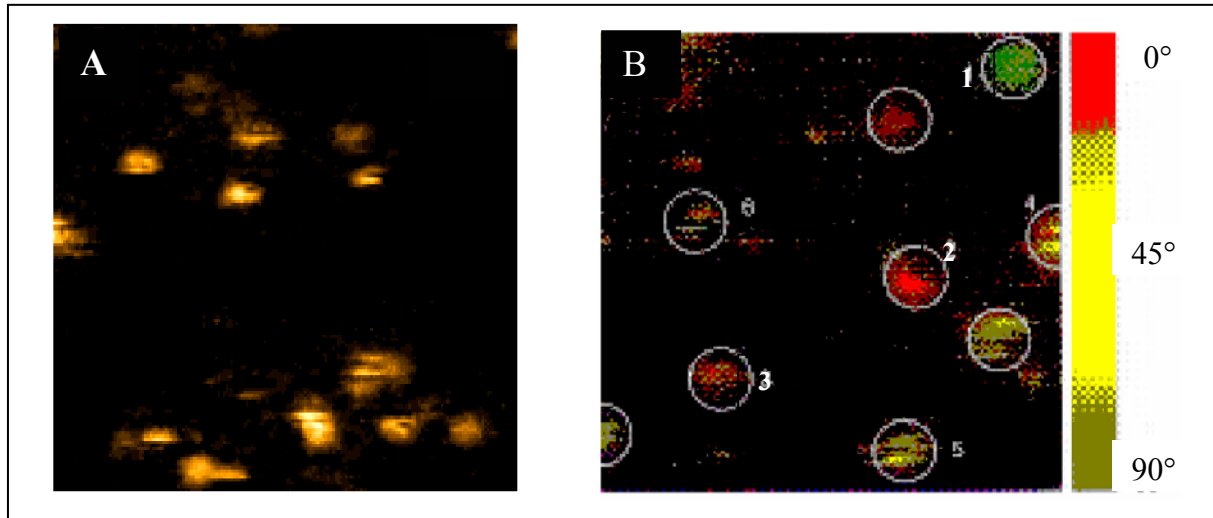
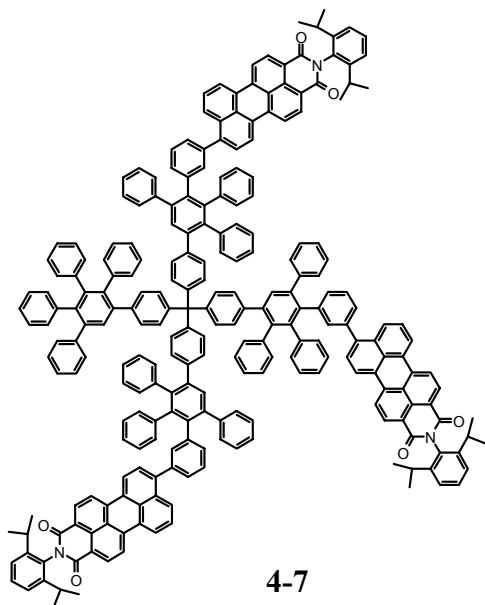


Abbildung 96: **A)** Konfokale Fluoreszenzbilder ($5 \times 5 \mu\text{m}$) des Polyphenylen-Dendrimers **3-12** in einem PVB-Polymerfilm (Polyvinylbutyral), erhalten durch „Spin-coating“-Technik von Lösungen der Konzentration 10^{-9} M , welche 3 mg Polymer pro ml Lösungsmittel enthalten ($\lambda_{\text{exc}} = 543.5 \text{ nm}$, linear polarisiertes Licht, $P = 200 \text{ W/cm}^2$, 10 ms Zählzeit pro Pixel). **B)** wurde der Literatur entnommen ^[57] und zeigt Nahfeld-Fluoreszenzbilder einzelner S65T-GFP-Moleküle in einer Poly(acrylamid)-Matrix (Bild: $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$, 300×300 Pixel). Während *Molekül 1* eine stabile Emission aufweist, zeigen die Moleküle **2-4** einen gewissen Grad an an/aus-Verhalten (blinking), 1 ms Zählzeit pro Pixel

Eine Antwort auf die Frage nach einer allgemeinen photophysikalischen Erklärung des kollektiven Verhaltens, die sowohl auf biologische Antennensysteme und Polymere angewendet werden kann, konnte bislang noch nicht zufriedenstellend gegeben werden. Mit diesem Ziel wurden in einer Kooperation mit *T. Vosch*, *J. Hofkens* und *F.C. De Schryver* (Universität Leuven, Belgien) Studien an einem strukturell „einfachen“ fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimer mit bekanntem Abstand und Orientierung der Chromophore zueinander durchgeführt; die Ergebnisse dieser Messungen werden im folgenden diskutiert.

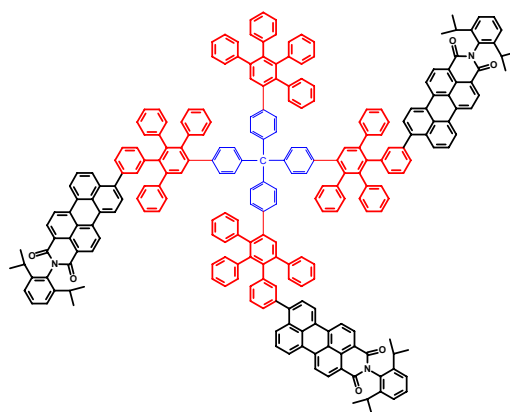
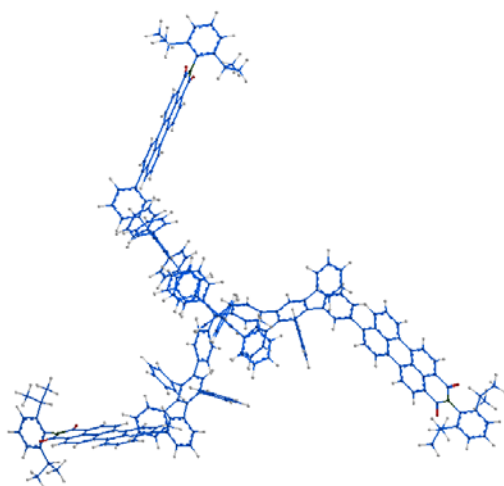


Das einfachste System, bei dem Kollektivverhalten bislang beobachtet wurde, waren die eingangs erwähnten „eingefangenen“ Bariumionen. Dieses Modell diente uns als Inspiration für eine mögliche Anwendung des asymmetrisch substituierten Dendrimers **4-7** (*Abbildung 97*), welches auch als molekulares Äquivalent von „drei Atomen in einer Falle“ angesehen werden kann. Die drei Chromophore befinden sich hierbei in einer vergleichsweise definierten Orientierung zueinander.

Abbildung 97: Asymmetrisch substituiertes Polyphenylen-Dendrimer **4-7**, das drei PMI-Substituenten auf der Oberfläche trägt.

In *Abschnitt 4.2.1.3* wurde bereits darauf hingewiesen, daß als Folge der asymmetrischen Syntheseführung für das Molekül **4-7** (TdG1m-PMI₃) vier Konstitutionsisomere erhalten werden (vgl. *Abbildung 88*). Durch Rotation kann der Chromophor weiterhin verschiedene Orientierungen im Raum einnehmen. Insgesamt können somit theoretisch 16 unterschiedliche Isomere gebildet werden. Da die Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren stark von ihrem Abstand und ihrer relativen räumlichen Orientierung beeinflusst wird, stellt sich nun die Frage, ob unterschiedliche Isomere unter Verwendung der Einzelmolekülspektroskopie detektiert werden können. *Abbildung 98* zeigt die dreidimensionalen Strukturen von zwei der 16 möglichen Isomere, die sich in den Abständen und der räumlichen Anordnung der Chromophore extrem unterscheiden. Die Vorgehensweise zur Berechnung dieser Strukturen wurde bereits in *Kapitel 4.2.1.3* ausführlich vorgestellt.

Isomer 1



Isomer 2

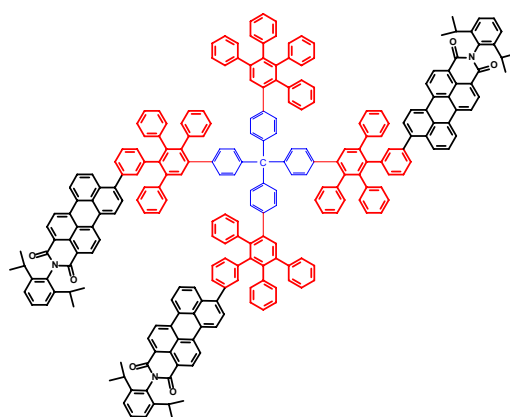
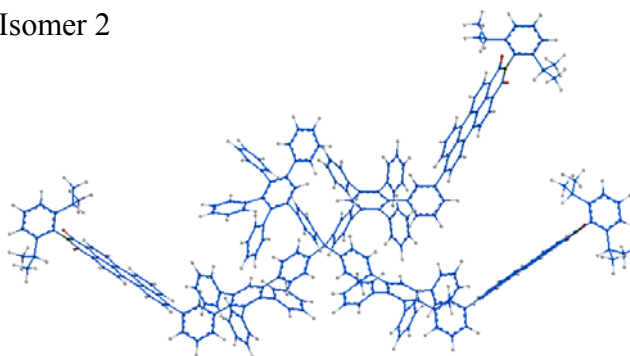


Abbildung 98: 3D- und 2D-Darstellung des hier willkürlich als *Isomer 1* bezeichneten Dendrimers **4-7**. Die Distanzen der Chromophorpaare betragen: 1-2: 2.9 nm, 1-3: 2.95 nm, 2-3: 2.73 nm. Winkel der Chromophorpaare: 1-2: 109°, 1-3: 69.1°, 2-3: 49.5°. Gesamte Kopplung zwischen den Chromophorpaaren [cm^{-1}] 1-2: 10.5, 1-3: -11.18, 2-3: -13.84. Coulombkopplung zwischen den Chromophorpaaren [cm^{-1}]: 1-2: 10.4, 1-3: -11.05, 2-3: -13.79. 3D- und 2D-Darstellung von dem hier willkürlich als *Isomer 2* bezeichneten Dendrimer. Distanzen der Chromophorpaare 1-2: 3.05 nm, 1-3: 3.35nm, 2-3: 1.52nm. Winkel der Chromophorpaare 1-2: 97.5°, 1-3: 118.4°, 2-3: 21.2°. Gesamte Kopplung zwischen den Chromophorpaaren [cm^{-1}] 1-2: 15.63, 1-3: 19.40, 2-3: 88.49. Coulombkopplung zwischen den Chromophorpaaren [cm^{-1}] 1-2: 15.61, 1-3: 19.40, 2-3: 92.37.

Die elektronischen Übergänge der beiden Isomere 1 und 2 von Verbindung **4-7** (TdG1m-PMI₃) können unter Verwendung der aus der Literatur bekannten CEO-INDO/S-Methode (Collective Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic⁷) berechnet werden.^[58-61] Eine detaillierte Beschreibung dieser Vorgehensweise kann ebenfalls der Literatur entnommen werden.^[62a]

Neben der Berechnung der elektronischen Übergänge können auch die relativen Kopplungskonstanten zwischen den Chromophoren ermittelt werden. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Moleküle im Vakuum bei einer Temperatur von 0 K. Die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Beispiel-Isomeren 1 und 2 sind deutlich: Bei Isomer 1 befinden sich die Chromophore mit einem maximalen Abstand von 2,86 nm räumlich separiert voneinander. Die Berechnungen deuten darauf hin, daß die drei Chromophore miteinander wechselwirken und daß drei neue Excitonzustände gebildet werden. Charakteristisch für Isomer 2 ist, daß sich die Abstände zwischen den drei Chromophoren unterscheiden. Der Abstand zwischen dem Chromophorpaar 2,3 beträgt 1,52 nm, während die Abstände zwischen den Paaren 1,3 und 1,2 jeweils 3,35 und 3,05 nm groß sind. Weiter werden immer positive Kopplungen zwischen den Chromophoren erhalten: Die Kopplung in dem Paar 2,3 (90 cm^{-1}) ist ca. zehnmal größer als in den Paaren 1,3 und 1,2. Die Übergangsdichtematrix zeigt deutlich die Anwesenheit dieser Chromophore, die durch sehr unterschiedliche Wechselwirkungen charakterisiert ist. Der energetisch günstigste und schwächste Übergang befindet sich auf einem stärker wechselwirkenden Chromophorpaar. Demgegenüber liegt der zweite, erlaubte Übergang auf einem isolierten Chromophor und ist hauptsächlich in x-Richtung polarisiert. Der dritte Übergang ist ein erlaubter Übergang eines stark interagierenden Chromophorpaares (mit nur geringen Beiträgen des isolierten Chromophors) und einer Polarisierung in y- und z-Richtung. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß verschiedene Isomere sich auch in ihren zugehörigen Übergängen und demzufolge auch in ihren photophysikalischen Eigenschaften unterscheiden sollten.

Im Unterschied zu *Ensemble*-Studien geben Einzelmolekülexperimente Informationen über Verteilungen und Zeittrajektorien von Observablen, die andernfalls nicht ins Gewicht fallen würden. Anhand dieser Methode können individuelle Mitglieder einer heterogenen Population untersucht werden und ihre Subpopulationen identifiziert, sortiert und qualitativ miteinander verglichen werden.^[25] Die Resultate der Rechnungen weisen darauf hin, daß verschiedene

⁷ Der ZINDO Code wurde verwendet, um den INDO/S Hamilton Code mittels Molekülmechanikrechnungen (Merck Kauffeld) zu erzeugen. Im nächsten Schritt wurde die Hartree-Fock Dichte-Matrix des Grundzustands berechnet, welche als Eingabe für die folgenden CEO Rechnungen diente. Die CEO Methode wurde

Isomere unterschiedliche Übergangsdichtematrizes aufweisen und somit ein voneinander abweichendes photophysikalisches Verhalten zeigen sollten. Bislang wurde noch keine Untersuchung an unterschiedlichen Isomeren mittels Einzelmolekülspektroskopie durchgeführt – obwohl eine derartige Untersuchung aufgrund der oben angeführten Gründe erfolgversprechend erscheint. Zu diesem Zweck wurde Molekül **4-7** (TdG1m-PMI₃, vgl. *Abbildung 97*) in einem dünnen Polymerfilm dispergiert und unter einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop bei Raumtemperatur beobachtet.

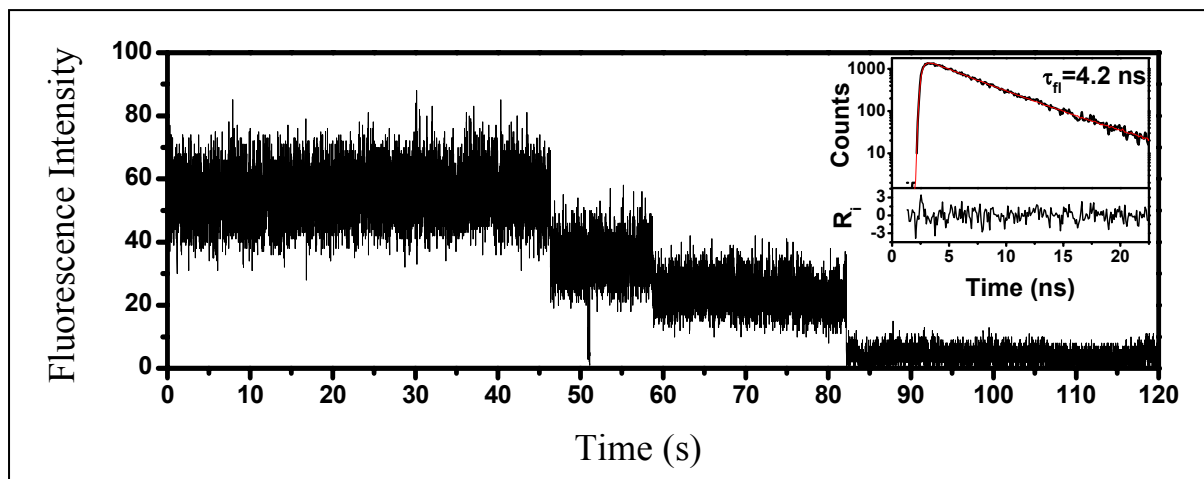


Abbildung 99: Trajektorie der Fluoreszenzintensität, Typ I (Anregung bei 488 nm). Der Inset zeigt einen Abfall, der der ersten Intensitätsstufe entspricht.

Es wurden die Trajektorien der Fluoreszenzintensität von hundertfünfzig individuellen Molekülen von **4-7** (TdG1m-PMI₃, vgl. *Abbildung 97*) aufgenommen. Hierbei können zwei deutlich unterschiedliche Arten von Übergängen (Typ 1 und 2) beobachtet werden. Die Trajektorien der Fluoreszenzintensität von Typ 1 weisen stabile Zustände auf (*Abbildung 99*), und die entsprechenden Emissionsspektren sind strukturiert und zeigen nur schmale Fluktuationen (Spektrale Sprünge) der Emissionsmaxima. Das Histogramm der Anzahl an detektierten Photonen resultiert in drei bestimmten und wohl separierten Peaks (und einem weiteren Hintergrundpeak bei 5 Einheiten). Die Emissionsspektren zeigen eine starke Übereinstimmung mit **4-5** (TdG1m-PMI₁, vgl. *Abbildung 83*) und der Referenz (Hexaphenylbenzolperyleneimide) in Toluol.

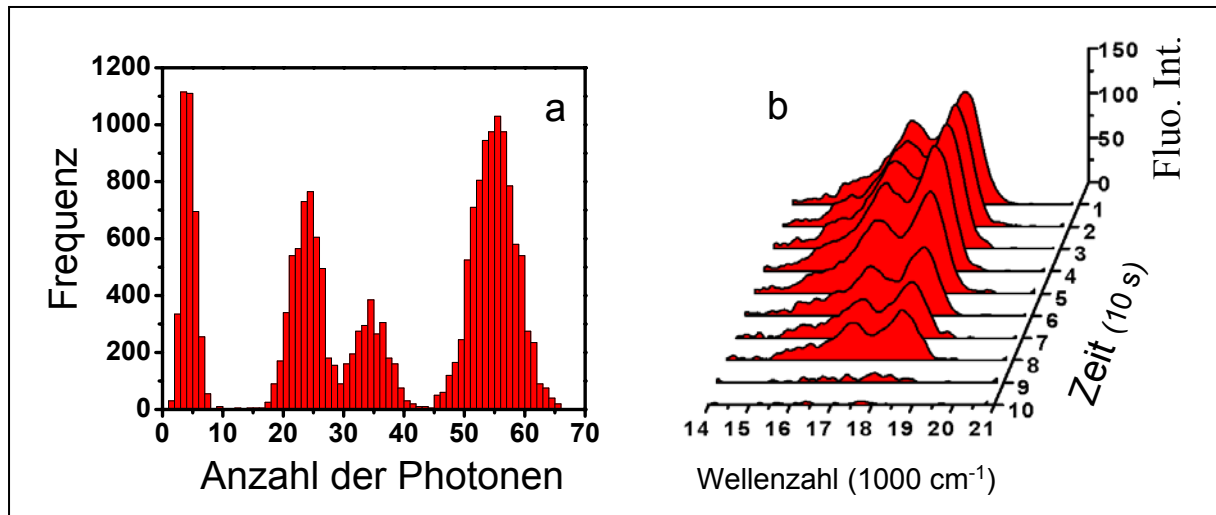


Abbildung 100: a) Frequenzhistogramm der Fluoreszenzintensitätstrajektorie. Von den vier Peaks entspricht einer der Hintergrundfluoreszenz und die drei übrigen der Fluoreszenz des Moleküls. b) Die Fluoreszenzspektren als Funktion der Zeit. Die Emissionsmaxima ändern sich nicht und gleichen somit den Emissionsspektren aus der Lösung.

Aus dem Abklingverhalten der Fluoreszenz konnten Abklingzeiten von 4.2 ± 0.5 ns ermittelt werden. Die schrittweisen Unterschiede in der Fluoreszenzintensität können mit einem stufenweise erfolgenden Bleichen der Chromophore erklärt werden. Um diesen Prozeß weiter zu verfolgen, wurden Übergänge aufgenommen, bei welchen die s- und p-Komponente (s = senkrechte und p = parallele Komponente) der Fluoreszenz durch zwei unabhängige Detektoren (polarisierter Übergang) gemessen wird. Auf diesem Weg kann über eine Trajektorie der Grad der Polarisation p nach Gleichung 10 berechnet werden (I_{para} = parallel, $I_{\text{perp.}}$ = senkrecht):

$$P = \frac{I_p - G \times I_s}{I_p + G \times I_s} \quad \text{Gleichung 10}$$

G entspricht hierbei einem Korrekturfaktor, der die unterschiedlichen Effizienzen bei der Detektion beider Kanäle berücksichtigt. Der p-Wert eines immobilisierten Einzelmoleküls kann extreme Werte aufweisen, die stark von „bulk“-Messungen abweichen. *Abbildung 101a* zeigt ein Beispiel, bei dem drei Zustände in polarisierten Fluoreszenzintensitätstrajektorien beobachtet werden können. Der p-Wert ändert sich nicht, was darauf hindeutet, daß sich auch die Polarisation der Emission über die gesamte Trajektorie hinweg nicht ändert. In diesem Fall bleicht der emittierende Chromophor als letzter aus. *Abbildung 101b* kann man hingegen p-Trajektorien entnehmen, bei denen drei bestimmte p-Werte unterschieden werden können.

Die Variation der p -Werte geht mit Änderungen der Fluoreszenzintensität auf der Trajektorie einher. In diesem Fall bleicht der zuerst emittierende Chromophor aus, und ein weiterer Chromophor dient nun als Fluoreszenzfalle. Es deutet somit alles darauf hin, daß die Emission immer nur von einem Chromophor ausgeht, der sich in diesem Moment im energetisch niedrigsten Zustand befindet. Somit fungiert ein Chromophor als Fluoreszenzfalle, während die übrigen Chromophore über einen *Förster*-Energietransfer miteinander kommunizieren.

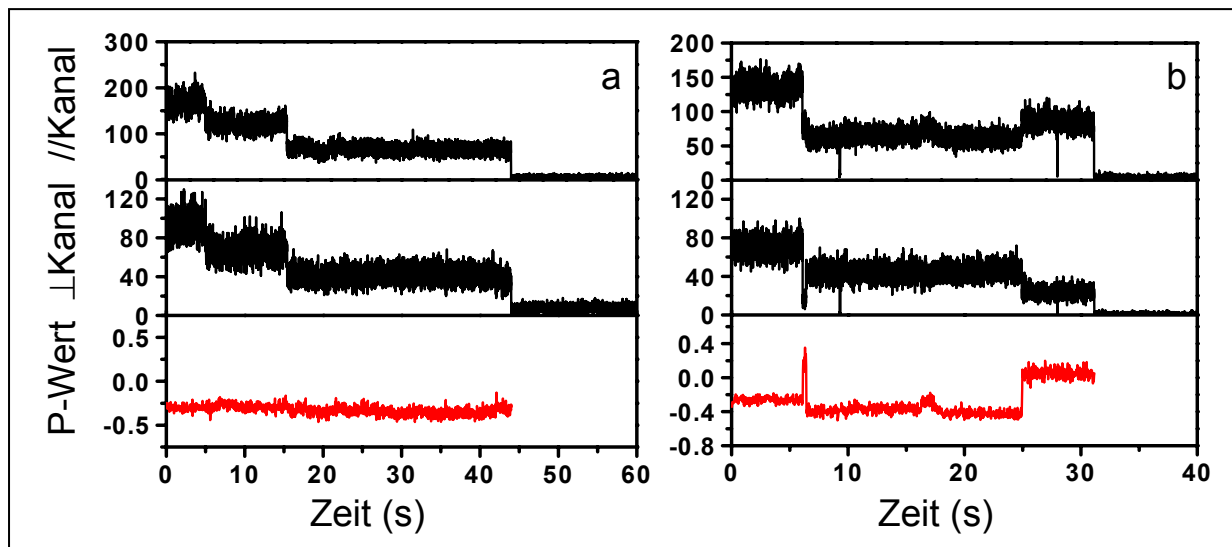


Abbildung 101: Zwei polarisierte Fluoreszenzintensitätstrajektorien. Das Fluoreszenzsignal wurde durch einen polarisierten Strahlungsteiler in zwei Kanäle aufgeteilt. Die obere Spur stellt einen parallelen Kanal, die mittlere hingegen stellt einen senkrechten Kanal dar. Die untere Spur entspricht der p -Trajektorie und somit einer Messung der Polarisation der Emission. In a) bleibt der p -Wert während der Messung konstant, während er sich in b) zeitabhängig verhält.

Ensemble-Messungen weisen einen biexponentiellen Abfall der Anisotropie von 100 ps und 1,2 ns auf. Die 1,2 ns Komponente entspricht einer Rotation der Chromophore, während die 100 ps Komponente durch einen Energietransfer zwischen den Chromophoren erklärt werden kann (vgl 4.2.1.4)^[30]. Kollektive an/aus-Sprünge können beobachtet werden, sind aber extrem selten im Vergleich zu dem bereits in der Einleitung beschriebenen dendritischen Multichromophor **3-12**, der acht PMI-Substituenten trägt. Die Spur in *Abbildung 101b* zeigt nur einen Sprung von der zweiten Stufe zum Hintergrund und wieder zurück. Die Spur in *Abbildung 101a* weist keine an/aus-Sprünge auf, während man in *Abbildung 101b* gleich drei Sprünge beobachtet (nach 7 sek., 10 sek. und 27 sek.).

Kollektive an/aus-Sprünge können dadurch erklärt werden, daß ein strahlungsloser Übergang von einem angeregten Singulettzustand zu einem Triplettzustand stattfindet (*Intersystem Crossing*). Die Lebensdauer des Triplettzustands bestimmt im allgemeinen die Dauer der

Dunkelperioden. Im vorliegenden System fungiert der Triplettzustand eines der Chromophore als strahlungslose Energiefalle und löscht somit die Fluoreszenz des gesamten Moleküls (vgl. *Abbildung 102*).

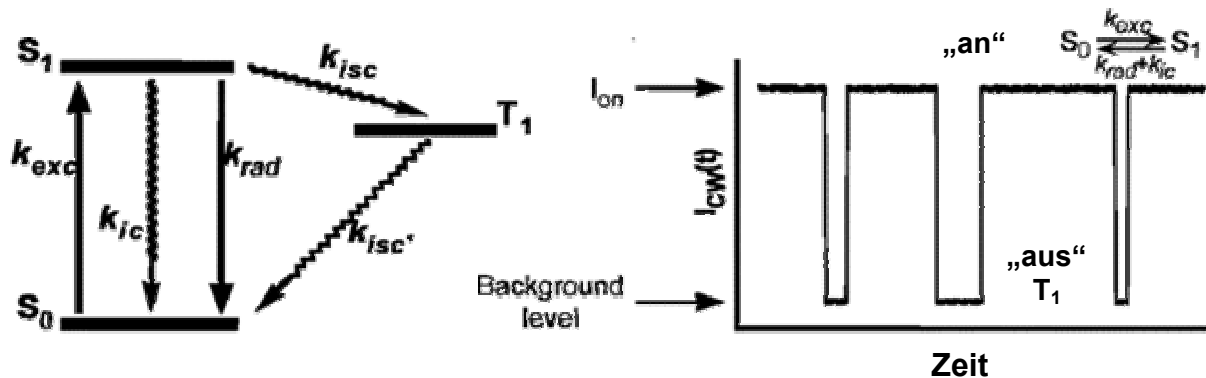


Abbildung 102: Erklärung der kollektiven an/aus-Zustände. Links: Darstellung verschiedener Möglichkeiten des Energietransfers zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen (S_0 = energetisch niedrigster Singulettzustand, S_1 = erster angeregter Singulettzustand, T_1 = Triplettzustand, exc = Anregung, k_{rad} = Prozeß unter Energieabgabe, k_{isc} = Intersystem crossing). Rechts: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen dem „an-Zustand“ und einem Gleichgewicht von verschiedenen Singulettzuständen S_0 , S_1 und dem „aus-Zustand“ mit dem Triplett-Zustand T_1 .

Das Fluoreszenzspektrum von *Abbildung 103* und die transiente Absorption (T_1 - T_n) überlappen tatsächlich zu einem großen Teil (vgl. Nebenbild, *Abbildung 103*) was darauf hinweist, daß ein Chromophor im S_1 - und ein Chromophor im T_1 -Zustand ein nahezu ideales Paar für den Resonanz-Energietransfer (RET) bilden. Die begrenzte Anzahl an kollektiven Sprüngen sind der sehr geringen *Intersystem Crossing Yield (ISY)* der PMI-Chromophore zuzuordnen. Wenn man jedoch die verwendete Anregungsstärke und die Detektionseffizienz des Aufbaus (12%) berücksichtigt, erhält man einen mittleren Wert von $Y_{ISC} = 2.1 \times 10^{-7}$ für den Typ I-Übergang von 4-7. Aufgrund der im Vorfeld beschriebenen Eigenschaften des Übergangs (spektralen Eigenschaften und gemessene Abklingzeiten) lassen sich die Typ I-Übergänge mit dem Isomer 1 in Beziehung setzen, bei dem alle Chromophore denselben räumlichen Abstand aufweisen und bei dem die Wechselwirkungen der einzelnen Chromophore eher gering ausfallen sollten (Isomer 1 in *Abbildung 98*). Rund 8 % der beobachteten Übergänge zeigen allerdings ein vollständig anderes Verhalten. Für diese Typ II-Übergänge werden unterschiedliche Intensitätslevel beobachtet, die sich aber weder so stabil noch so definiert wie die Typ I-Übergänge verhalten (*Abbildung 103*).

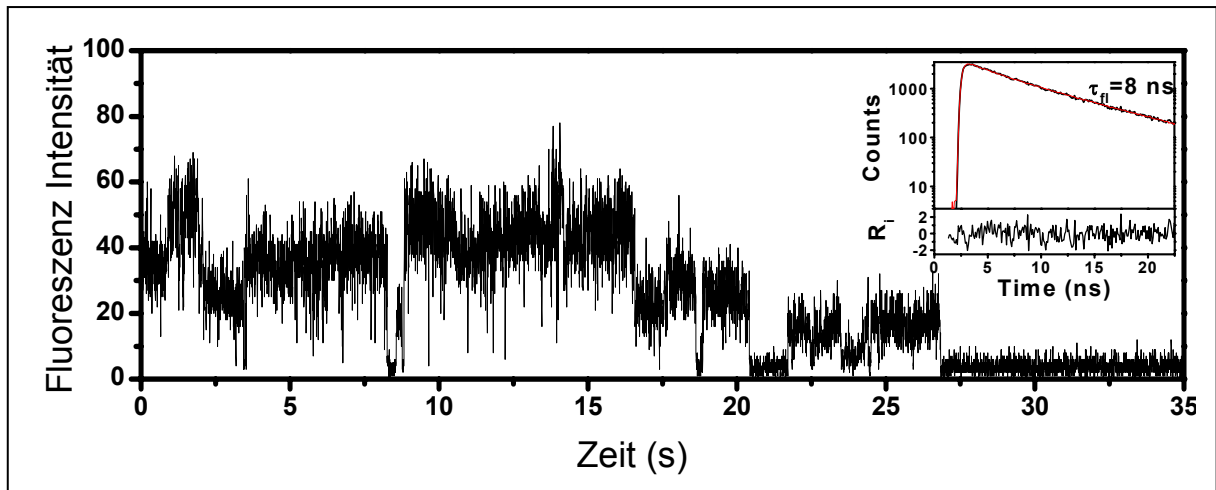


Abbildung 103: Trajektorie der Fluoreszenzintensität, Typ II. Das Nebenbild stellt das Abklingverhalten während der ersten 5 Sekunden dar.

Diesen Befund spiegelt auch das Frequenzhistogramm der Anzahl an beobachteten Photonen wider, das nun nicht mehr gut separierte Peaks aufweist. Kollektive aus/aus-Sprünge sind in diesem Fall weitaus häufiger, und das entsprechende Emissionsspektrum ist stark verbreitert, unstrukturiert und bathochrom verschoben (950 cm^{-1}). Die gleichzeitig erhaltenen Ergebnisse aus dem Abklingverhalten der Fluoreszenz ergeben Abklingzeiten von ungefähr 8 ns.

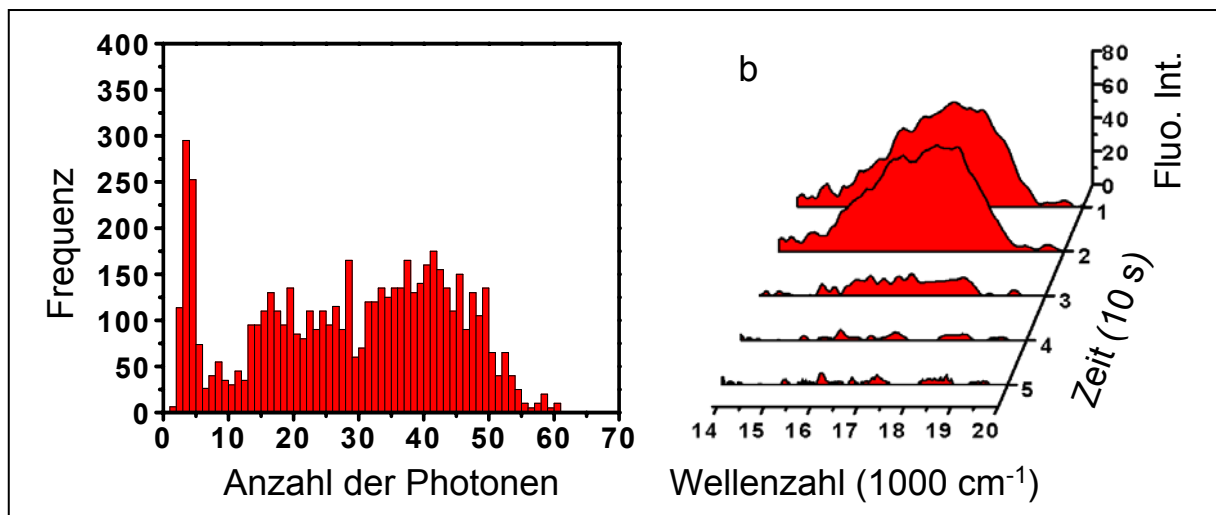


Abbildung 104: a) Frequenzhistogramm der Trajektorie von *Abbildung 103*. b) Die Emissionsspektren der Übergänge aus *Abbildung 103* sind, verglichen mit den Lösungsspektren von **4-7**, strukturlos und bathochrom verschoben.

Diese Typ II-Übergänge werden der Gruppe von Isomeren zugeordnet, bei der sich zwei Chromophore näher beieinander befinden und somit eine dimer- oder excimerähnliche Struktur ausbilden (Isomer 2 in *Abbildung 98*). Dieser dimerähnliche Zustand liefert ein unstrukturiertes Emissionsspektrum und längere Abklingzeiten. *Ensemble single photon*

timing-Messungen von **4-7** in Toluol können durch einen biexponentiellen Abfall beschrieben werden (mit Abklingzeiten von 4.2 ns und 7.4 ns), während die Modellverbindung mit nur einem PMI-Chromophor ein monoexponentielles Verhalten mit einer Lebenszeit von 4.2 ns aufweist. Die lange Abklingkomponente liefert einen Beitrag von nahezu 5 % (bei einer Emissionswellenlänge von 725 nm).

Die erstaunlichste Beobachtung ist die erhöhte Häufigkeit an kollektiven an/aus-Sprüngen, die bei allen Intensitäten erfolgt und nur bei dem Typ II-Übergang auftritt. Gesetzt den Fall, daß der Triplettzustand tatsächlich in den Prozess kollektiver Sprünge involviert ist, würde dieser Befund bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit des ISC für Isomere des Typs II höher als für die des Typ I ist. Eine entsprechende Rechnung, wie bereits für den Typ I-Übergang beschrieben (siehe oben), ergab einen mittleren Wert von $Y_{ISC} = 9.5 \times 10^{-6}$ für Typ II-Übergänge, der somit ungefähr zwei Größenordnungen höher liegt. Eine mögliche Erklärung für die gestiegene Anzahl an kollektiven an/aus-Sprüngen und die erhöhte Wahrscheinlichkeit des ISC ist in *Abbildung 105* dargestellt. Aufgrund der Wechselwirkung von zwei Chromophoren werden zwei neue Singlett-Excitonenzustände gebildet, wobei der niedrigste nun energetisch näher bei dem Triplettzustand als dem nicht-wechselwirkenden S_1 -Zustand liegt. Daraus folgt eine niedrigere Bandlücke zwischen dem Singlett- und dem Triplettzustand und somit eine höhere ICS-Rate.^[63] Dieser Effekt wurde bereits 1958 von *Kasha* et al. vorhergesagt, bis heute konnte er aber noch nicht experimentell nachgewiesen werden.^[51]

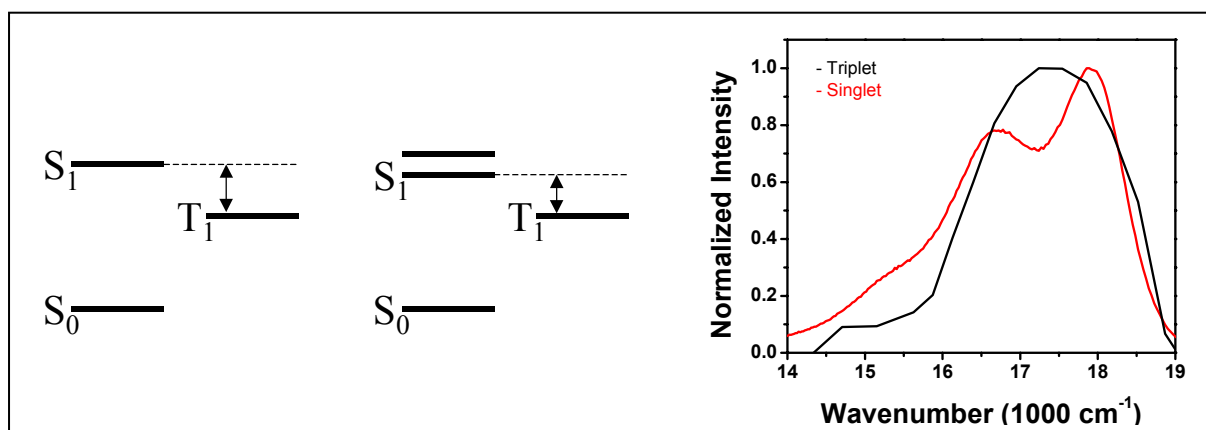


Abbildung 105: Links: Erklärung für die Chromophor-Wechselwirkung in Verbindung **4-7**. Hierbei kann es zu einer niedrigeren Energielücke zwischen S_1 and T_1 kommen. Rechts: Fluoreszenzspektrum und Übergangs-Absorptionsspektrum von **4-7** in Toluol.

Nach *Kasha* muß die Energie des S_1 -Zustands um ungefähr 1000 cm^{-1} erniedrigt werden, um einen erkennbaren Einfluß auf die ISC-Rate zu nehmen. Die Emissionsmaxima der

unstrukturierten Spektren sind tatsächlich, im Vergleich zu den strukturierten Spektren, um 950 cm^{-1} verschoben (vgl. *Abbildung 100b* und *Abbildung 104b*) und sollten genügen, um die erhöhte Anzahl von aus-Zuständen zu beschreiben. Es ist darüber hinaus möglich, die Geschwindigkeitskonstante des ISC für einen Typ I-Übergang durch Division von Y_{ISC} durch die Fluoreszenzlebenszeit (4.2 ns) zu berechnen. Diese Ergebnisse für Typ I-Übergänge vernachlässigen die strahlungslosen Abklingprozesse von 50 s^{-1} . Eine analoge Rechnung von k_{ISC} für Typ II-Übergänge ergibt einen Wert von 1187 s^{-1} für k_{ISC} unter Verwendung einer Abklingzeit von 8 ns. Die Unterschiede zwischen dem berechneten Wert von 90 cm^{-1} und dem aus der spektralen Verschiebung ermittelten Wert von 950 cm^{-1} lassen sich dadurch erklären, daß die relativ moderate Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand von 90 cm^{-1} im angeregten Zustand wieder ansteigen kann. Dieser Anstieg kann durch eine Reorientierung und Relaxation des anziehenden Anteils des Potentials zwischen den Chromophoren auf der S_1 -Hyperfläche hervorgerufen werden. Weiterhin sollte berücksichtigt werden, daß das Maximum des unstrukturierten Emissionsspektrums verwendet wurde, welches nicht mit dem wirklichen Maximum des ersten 0-0-Übergangs übereinstimmt.

Diese hier vorgestellten einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen haben wertvolle neue Erkenntnisse erbracht: Es konnte erstmals gezeigt werden, daß durch Untersuchungen am Einzelmolekül verschiedene Isomere eines dendritischen Multichromophors klassifiziert werden können. Abgesehen von den Auswirkungen einer cis/trans-Isomerisierung bei Carbocyaninfarbstoffen^[64a] und einer einzelmolekülspektroskopischen Studie, die Geometrien angeregter Zustände von Nil-Blau mit der Polarität der Matrix korreliert^[64b], findet man in der Literatur nur ein weiteres Beispiel, bei dem zwei verschiedene Konformere eines Chromophors am Einzelmolekül beobachtet werden konnten.^[64c] Bei dem hier studierten Multichromophor **4-7** handelte es sich nun erstmals um ein Molekül, das mehr als einen Chromophor aufweist und bei welchem trotz seiner wesentlich komplexeren photophysikalischen Eigenschaften unterschiedliche Isomergruppen nachgewiesen werden konnten. Das Besondere in diesem Multichromophor liegt in der Chromophorenzahl: Chromophorwechselwirkungen können bereits an einem Makromolekül untersucht werden, das mindestens zwei Chromophore trägt. Hingegen ermöglichen Studien an einem Multichromophor, der mehr als zwei Chromophoreinheiten trägt, bereits einen ersten Analogieschluß auf das Verhalten von komplexeren Multichromophoren (Polymere oder Antennensysteme), bei denen aufgrund einer sehr hohen Chromophorzahl eine Klassifizierung verschiedener Subgruppen nicht mehr möglich ist.^[100] Der hier studierte

Multichromophor **4-7** trägt drei PMI-Chromophore, und es konnten zwei Untergruppen von Isomeren identifiziert werden, die stark voneinander abweichende photophysikalische Eigenschaften aufwiesen, was sich in einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit für kollektive „an/aus-Zustände“ manifestierte. Aus dieser Beobachtung heraus wurde im Verlauf dieses Abschnitts die Hypothese aufgestellt, daß die erhöhte ISC-Rate ($ISC = \textit{Inter System Crossing}$) auf einer niedrigeren Energiedifferenz zwischen dem Singlett- und Triplettzustand bei dem Isomer beruht, das zwei Chromophore aufweist, die in einem dimerähnlichen Zustand miteinander wechselwirken können. Dieser Befund unterstützt das ebenfalls eingeführte Modell zur Erklärung kollektiver „an/aus-Zustände“, wonach ein Triplettzustand auf einem der Chromophore die gesamte Fluoreszenz der Multichromophoreinheit auslöscht. Ähnliche Effekte werden sehr wahrscheinlich auch die photophysikalischen Eigenschaften und Prozesse von biologischen Antennensystemen beeinflussen, bei denen sich eine hohe Anzahl von Chromophoren mit unterschiedlichen Abständen in direkter Umgebung zueinander befinden, und deren Chromophorsubstituenten ebenfalls nach dem hier präsentierten Modell miteinander in Wechselwirkung treten können.

Im Gegensatz zu diversen anderen, aus der Literatur bekannten, dendritischen Multichromophoren sind die in diesem Abschnitt präsentierten einzelmolekülspektroskopischen Studien ausschließlich an formstabilen Polyphenylen-Dendrimeren, die besonders photostabile Chromophore tragen, möglich. Eine Klassifikation unterschiedlicher Isomere unter Verwendung der Einzelmolekülspektroskopie und deren Zuordnung zu einer definierten, dreidimensionalen Struktur ist in der Dendrimerchemie einmalig. Ein detaillierter Vergleich zwischen den hier präsentierten Multichromophoren basierend auf einem Polyphenylen-Dendrimergerüst und anderen, bereits beschriebenen dendritischen Multichromophoren und Polymeren befindet sich am Ende von *Kapitel 4* in *Abschnitt 4.3.7*.

4.2.2 Asymmetrische, *para*-PMI-substituierte Dendrimere der 1. Generation

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß bei Polyphenylen-Dendrimern mit einem *meta*-PMI-Substitutionsmuster Konformere auftreten, die sowohl geringe als auch hohe Interchromophorabstände aufweisen können. Konformere mit einem minimalen Abstand zwischen den PMI-Substituenten zeigten sowohl Excimerfluoreszenz als auch ein Kollektivverhalten. In diesem Abschnitt sollen nun Dendrimere dargestellt und untersucht werden, die eine „definiertere“ Ausrichtung der PMI-Chromophore besitzen. Durch die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern, bei denen die PMI-Substituenten die *para*-Position einnehmen, wird die Anzahl möglicher Konformere gesenkt; besonders solche mit extrem unterschiedlichen Interchromophorabständen können nicht mehr ausgebildet werden. Hierdurch sollen zum einen die Schlußfolgerungen des vorherigen Abschnitts überprüft werden, und darüber hinaus können Energietransferprozesse an einem „definierteren“ Multichromophor studiert werden. Der Einfluß des Substitutionsmusters auf den Energietransfer nimmt eine zentrale Stelle ein, da hier eine Aussage möglich sein sollte, ob der Ort der Chromophore für photophysikalische Studien letztendlich bekannt sein muß.

4.2.2.1 Synthese der asymmetrischen, *para*-PMI-substituierten Dendrimere der ersten Generation

Die Synthese der Polyphenylen-Dendrimere, die PMI-Chromophore mit einem *para*-Substitutionsmuster auf der Oberfläche tragen, erfolgt in Anlehnung an die in dem vorhergehenden Kapitel beschriebene Synthese der *meta*-PMI-substituierten Dendrimerserie. Zur besseren Unterscheidung beider Dendrimerserien sei die *para*-Serie im folgenden als TdG1*p*-PMI₁₋₄ und die *meta*-Serie als TdG1*m*-PMI₁₋₄ abgekürzt. Analog der Dendrimerserie mit einem *meta*-PMI-Substitutionsmuster bedient man sich auch hier der asymmetrischen Tetraederkernbausteine **2-4**, **2-6**, **2-7** und **2-8**. Der Tetraederkern **2-7** reagiert, wie bereits in *Kapitel 4.2.1.1* beschrieben, mit einem Überschuß von 1.25 Äquivalenten eines Cyclopentadienonbausteins **2-33**, der den PMI-Chromophor in der *para*-Stellung trägt. Diese *Diels-Alder*-Cycloaddition findet bei 170°C, 12 Std Reaktionszeit und in *o*-Xylol als Lösungsmittel statt, wobei ein asymmetrisch gewachsenes Polyphenylen-Dendrimer **4-9a** der ersten Teilgeneration entsteht, das einen PMI-Chromophor trägt. Die Tips-geschützten Ethinylfunktionen nehmen hierbei nicht an der Cycloaddition teil. Die Aufarbeitung der ersten Dendrimerteilgeneration erfolgt durch chromatographische Trennung an Silikagel mit DCM als Eluens, um den Überschuß an Cyclopentadienon **2-33** abzutrennen. Man erhält das gewünschte Produkt **4-9a** als roten Feststoff in 94 % Ausbeute. Die verbleibenden drei Tips-Schutzgruppen können im Anschluß mit einer Mischung aus sechs Äquivalenten NH₄F und

katalytischen Mengen Bu_4NF in THF abgespalten werden. Hierbei löst man das geschützte Dendrimer **4-9a** in trockenem THF unter Argonatmosphäre und gibt die benötigte Menge an NH_4F hinzu. Dann spritzt man eine Lösung aus Bu_4NF , in 2 ml trockenem THF gelöst, zu der Reaktionsmischung. Diese nimmt augenblicklich eine dunkle Färbung an. Nach ca. 2-3 Std. ist die Reaktion beendet, deren Verlauf sich mittel Dünnschichtchromatographie (DC) oder FD-MS verfolgen läßt. Daran kann sich eine Säulenchromatographie mit einem DCM/PE-Gemisch anschließen, oder das Produkt wird zweimal aus Methanol ausgefällt, was allerdings i.d.R. zu geringeren Produktausbeuten führt.

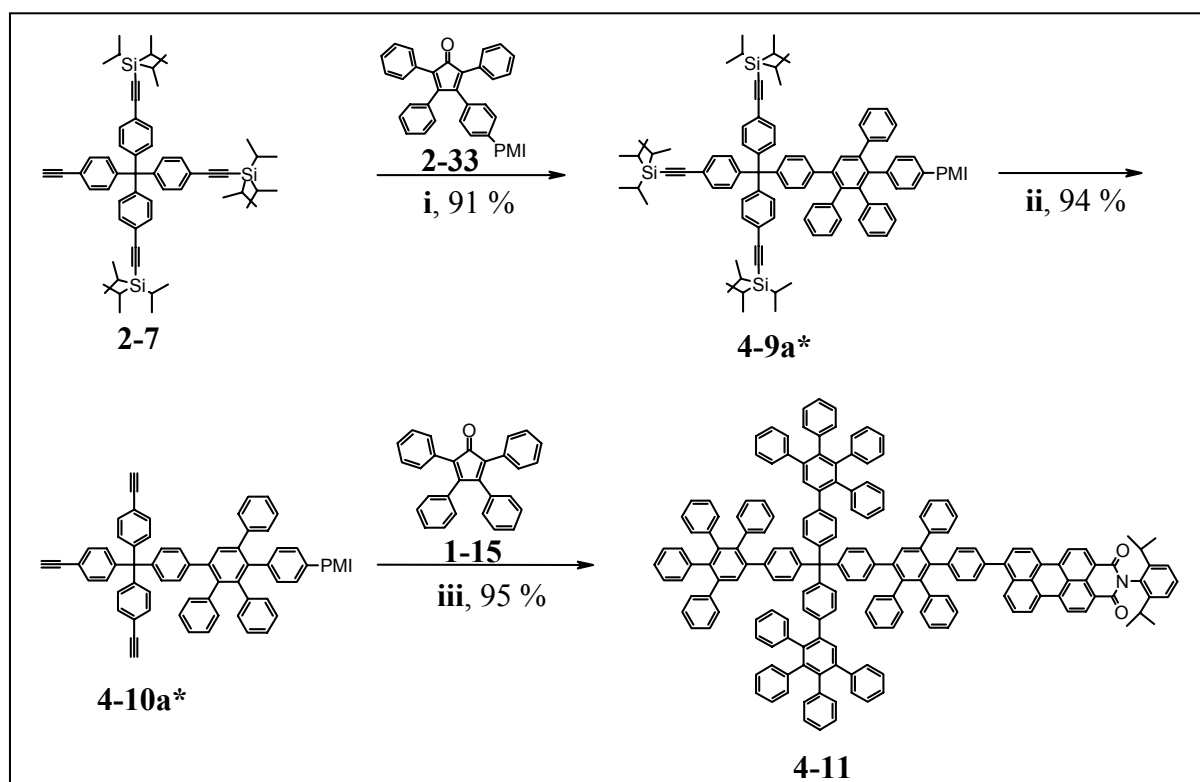


Abbildung 106: Synthese eines asymmetrischen Polyphenylen-Dendrimers mit einem *para*-PMI-Substituenten.*Der Buchstabe „a“ bezieht sich auf das erste Dendrimer einer Serie von strukturell ähnlichen Dendrimern (siehe *Experimenteller Teil*, Kapitel 6).

Die entschützte Teilgeneration des Dendrimers **4-10a** kann schließlich mit einem Überschuß eines unfunktionalisierten Cyclopentadienonbausteins **1-15** bei 170°C in o-Xylol über Nacht reagieren. Als Überschuß werden in der Regel 1.25 Äquivalente Cyclopentadienon für jede Ethinylbindung verwendet. Das erhaltene, strukturperfekte Dendrimer **4-11** muß nach erfolgter Reaktion säulenchromatographisch getrennt werden. Hier bietet sich in der Regel DCM als Eluens an, wobei $\text{TdG1}p\text{-PMI}_1$ mit einem R_f -Wert von 0.8 mit der Lösungsmittelfront eluiert wird. Die übrigen Dendrimere zeigen analog der Dendrimerreihe $\text{TdG1}m\text{-PMI}_{1-4}$ mit steigender Chromophorzahl sinkende R_f -Werte, was die zunehmende

Polarität dieser Verbindungen bei Erhöhung der Chromophorzahl widerspiegelt. Die Dendrimere **4-11**, **4-12**, **4-13** und das in Kapitel 3 bereits beschriebene Dendrimer **3-6** (Kapitel 3.2.2.1) werden als leuchtend rote Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten. *Abbildung 107* zeigt die in dieser Arbeit dargestellten Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation mit einem *para*-Substitutionsmuster, die ausgehend von den Kernbausteinen **2-4**, **2-7** und **2-8** analog der oben beschriebenen Synthesesequenz dargestellt werden konnten. Diese Reihe soll im Verlauf dieser Arbeit in Anlehnung an die bereits vorgestellte Bezeichnung der in meta-Stellung substituierten Polyphenylen-Dendrimere aus Kapitel 4.2.1.1 mit der Abkürzung TdG1*m*-PMI₁₋₄ bezeichnet werden. Hierbei bezieht sich „*p*“ auf das Substitutionsmuster des Perylendicarboximid-Chromophors am Dendrimer (*para*-Substitution).

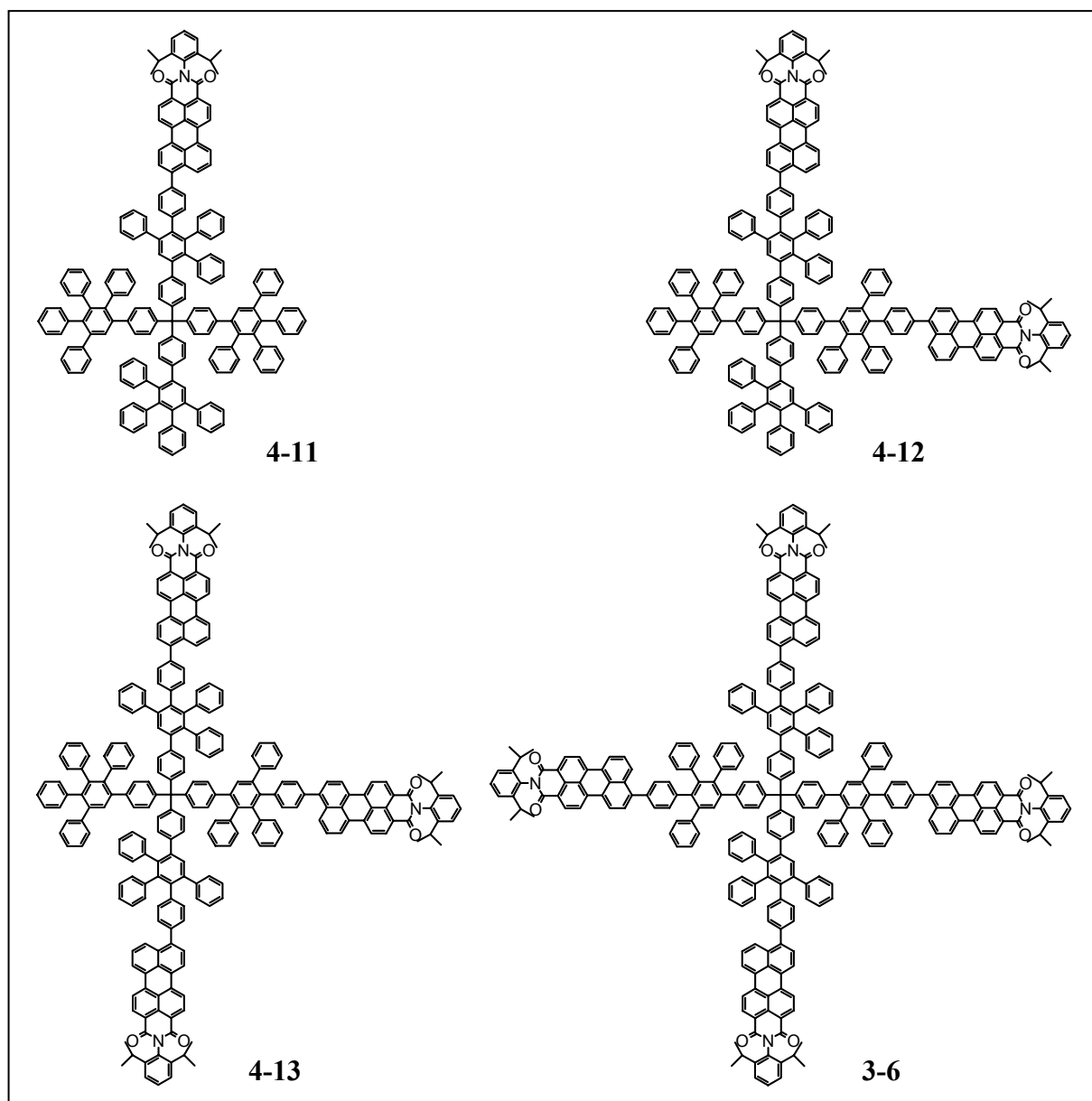


Abbildung 107: Serie der *para*-PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation (TdG1*p*-PMI₁₋₄).

4.2.2.2 Charakterisierung der Dendrimere

Die *para*-PMI-substituierten Dendrimere der ersten Generation zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol aus. Die Molekülmassen der ersten Dendrimergeneration liegen unabhängig von der PMI-Substituentenzahl unter 3500 g/mol, somit ist eine Charakterisierung mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie möglich. *Abbildung 108* zeigt die FD-Massenspektren des Dendrimers **4-12** (TdG1*p*-PMI₂). Außer dem einfach geladenen Molekülpeak mit 2801 g/mol ist ein weiteres Signal bei $m/z = 1401$ vorhanden, das dem zweifach geladenen Molekülion entspricht. Das Fehlen von Signalen bei $m/z = 1129$ und 1965 zeigt, daß keine Edukte mehr vorhanden sind und es sich um eine monodisperse Verbindung handelt.

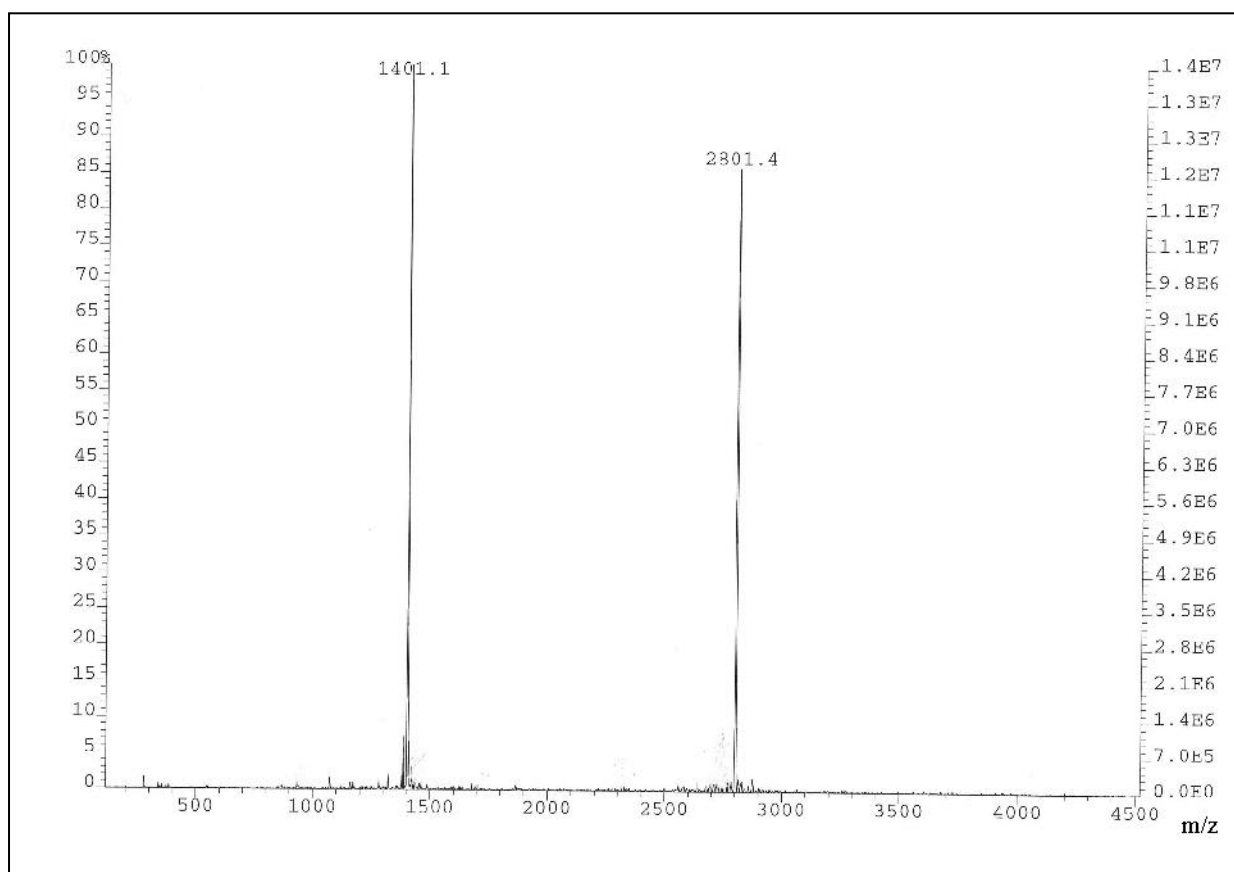


Abbildung 108: FD-Spektrum des Dendrimers **4-12**, das zwei PMI-Chromophore auf der Oberfläche trägt. Das Signal bei $m/z = 2801$ entspricht dem einfach und das Signal bei $m/z = 1401$ dem zweifach positiv geladenen Molekülion.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4-11** (TdG1*p*-PMI₁) ist in *Abbildung 109* dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Signalgruppen im aromatischen und zwei Signalgruppen im aliphatischen Bereich. Die erste Signalgruppe bei tiefem Feld von $\delta = 8.68$ ppm bis 8.59 ppm, welche eine Signalintensität von sechs Protonen aufweist, ist den sechs Perylenprotonen H-1

zuzuordnen. Die zweite Signalgruppe zwischen $\delta = 7.64$ ppm bis 6.70 ppm mit einem Integral von 105 Protonen gehört zu den restlichen PMI-Chromophorprotonen. Diese werden allerdings von den Protonen des Polyphenylen-Dendrimergerüsts überlagert, so daß keine genau Zuordnung der Signale möglich ist. Bei hohem Feld erkennt man weiterhin ein Septett bei 2.79 nm und ein verbreitertes Singulett bei 1.13 ppm. Diese Resonanzen werden den Isopropylgruppen der Imidstruktur des Chromophors zugeordnet. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums kann die Funktionalisierung des Polyphenylen-Dendrimers nachgewiesen werden.

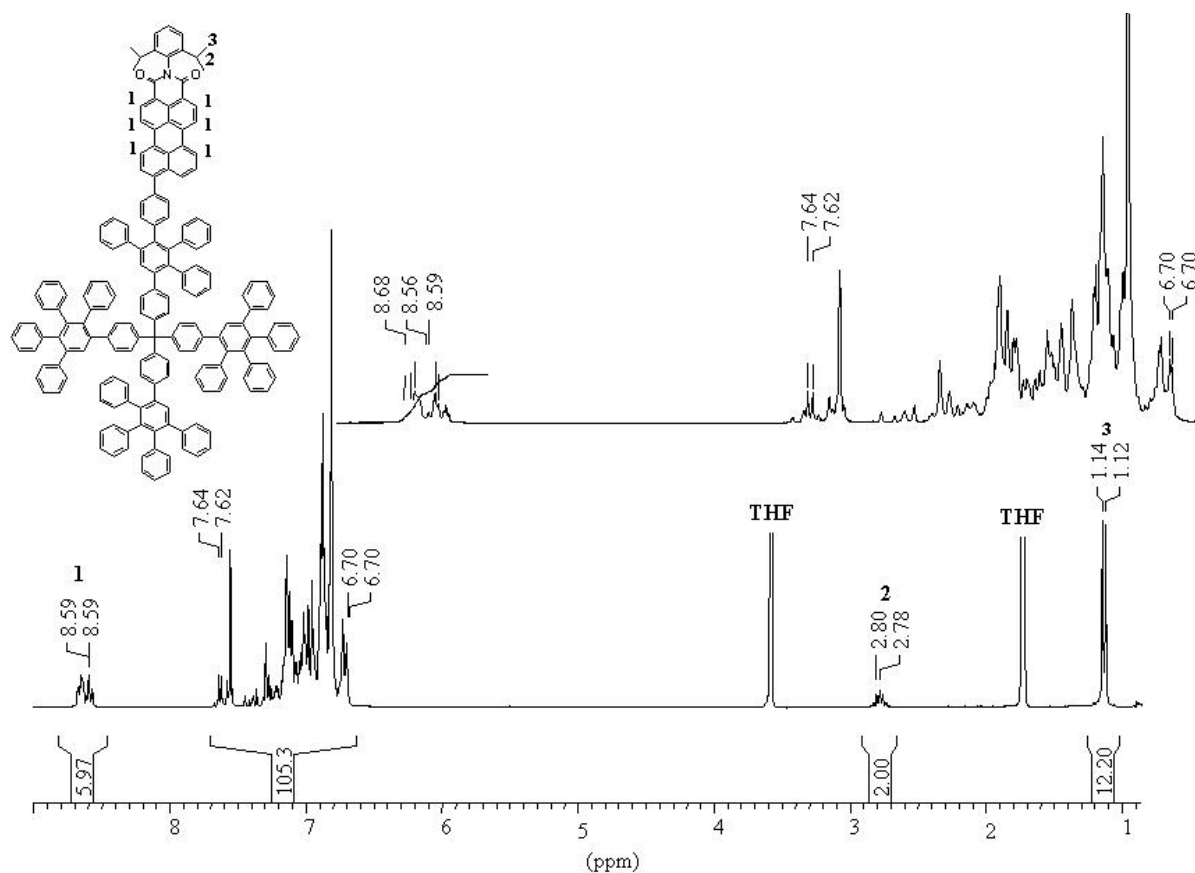


Abbildung 109: ^1H -NMR-Spektrum von **4-11** (TdG1p-PMI₁, CD₂Cl₂, 300 MHz)

4.2.2.3 Visualisierung der Dendrimere

Die dreidimensionale Struktur der Dendrimerserie TdG1p-PMI₁₋₄ (**4-11** bis **4-13**, **3-6**) wurde unter Verwendung des Programmpakets HyperChem 6.0 optimiert. Hierbei erfolgt die Energieminimierung analog der *meta*-substituierten Dendrimerserie, die unter Kapitel 4.2.1.3 bereits beschrieben wurde. Die geometrieoptimierte Serie ist in *Abbildung 110* dargestellt. Der längste und kürzeste Durchmesser dieser Dendrimerserie ist in *Tabelle 13* aufgeführt.

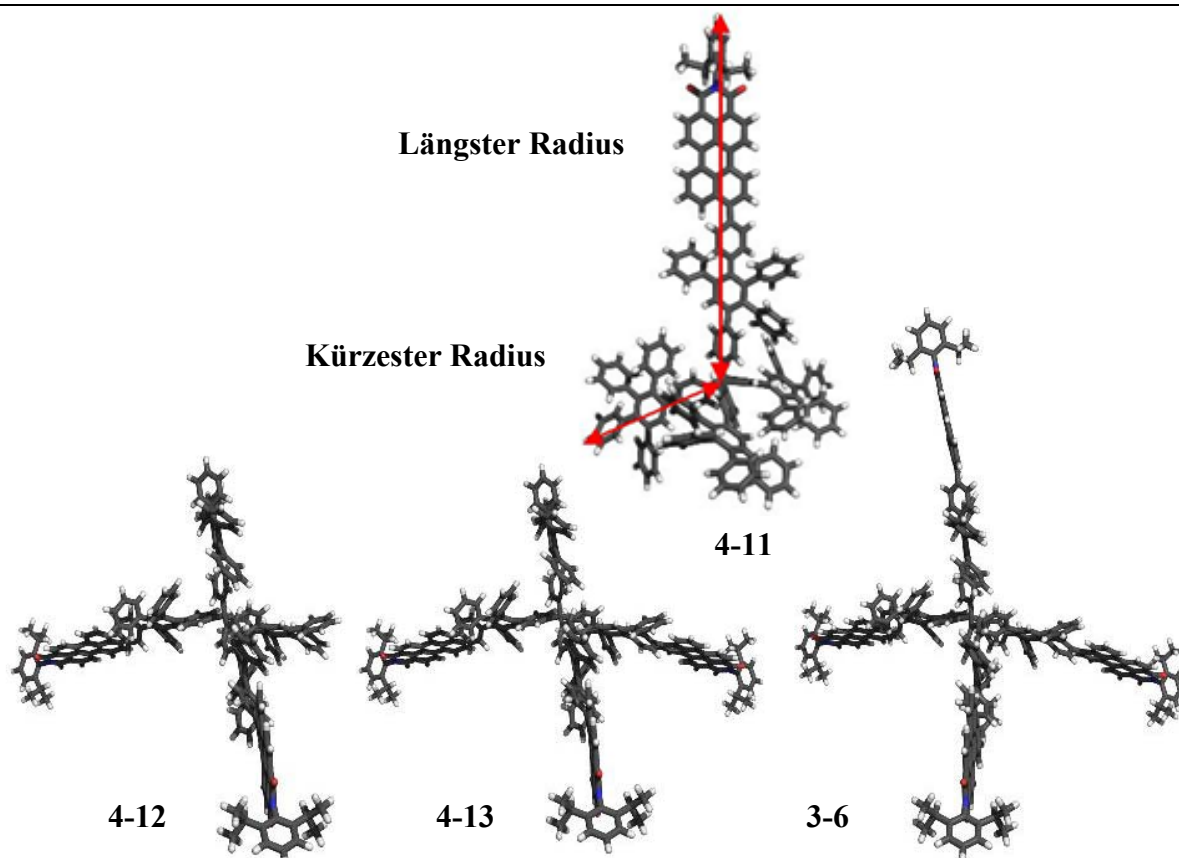


Abbildung 110: 3D-Darstellung der TdG1p-PMI₁₋₄-Serie.

Auch bei der *Diels-Alder*-Cycloaddition eines *para*-PMI-substituierten Cyclopentadienons entsteht dieselbe Anzahl an Konstitutionsisomeren, wie bereits für die *meta*-PMI-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere beschrieben wurde. Ein Dendrimer der ersten Generation, das nur einen PMI-Chromophor auf der Oberfläche trägt, kann somit als *strukturtreu* bezeichnet werden. Befinden sich zwei (drei oder vier) Chromophore auf der Dendrimeroberfläche, so entstehen drei (vier oder fünf) Konstitutionsisomere. Im Falle des *para*-Substitutionsmusters entstehen keine weiteren Rotationsisomere, und die Gesamtanzahl aller möglichen Isomere eines Multichromophors entspricht der Anzahl der Konstitutionsisomere (vgl. *Tabelle 13*).

Tabelle 13: Überblick über die Anzahl möglicher Isomere für die homologe Dendrimerreihe TdG1p-PMI₁₋₄

	TdG1p-PMI ₁	TdG1p-PMI ₂	TdG1p-PMI ₃	TdG1p-PMI ₄
Kürzester Radius [nm]	1.39			
Längster Radius [nm]	2.86			
Konstitutions- isomere	1	3	4	5

Durch die Bildung verschiedener Isomere einer Verbindung ändern sich auch hier die Abstände zwischen den Chromophoren, deren Kenntnis für das Verständnis der Chromophor-Wechselwirkungen erforderlich ist. *Abbildung 111* zeigt zwei extreme 3D-Geometrien des Multichromophors **3-6** mit vier Farbstoffeinheiten auf der Oberfläche. Bei dem Isomer 1 befinden sich die Chromophore räumlich separiert auf der Oberfläche des Dendrimers. Der Abstand zwischen den Chromophoren beträgt hierbei 3.17 nm. Bei Isomer 2 beträgt der Abstand zwischen den Chromophoren **A** und **B** 1.67 nm, während er für die Chromophorpaare **B/C** und **C/D** 3.30 nm beträgt.

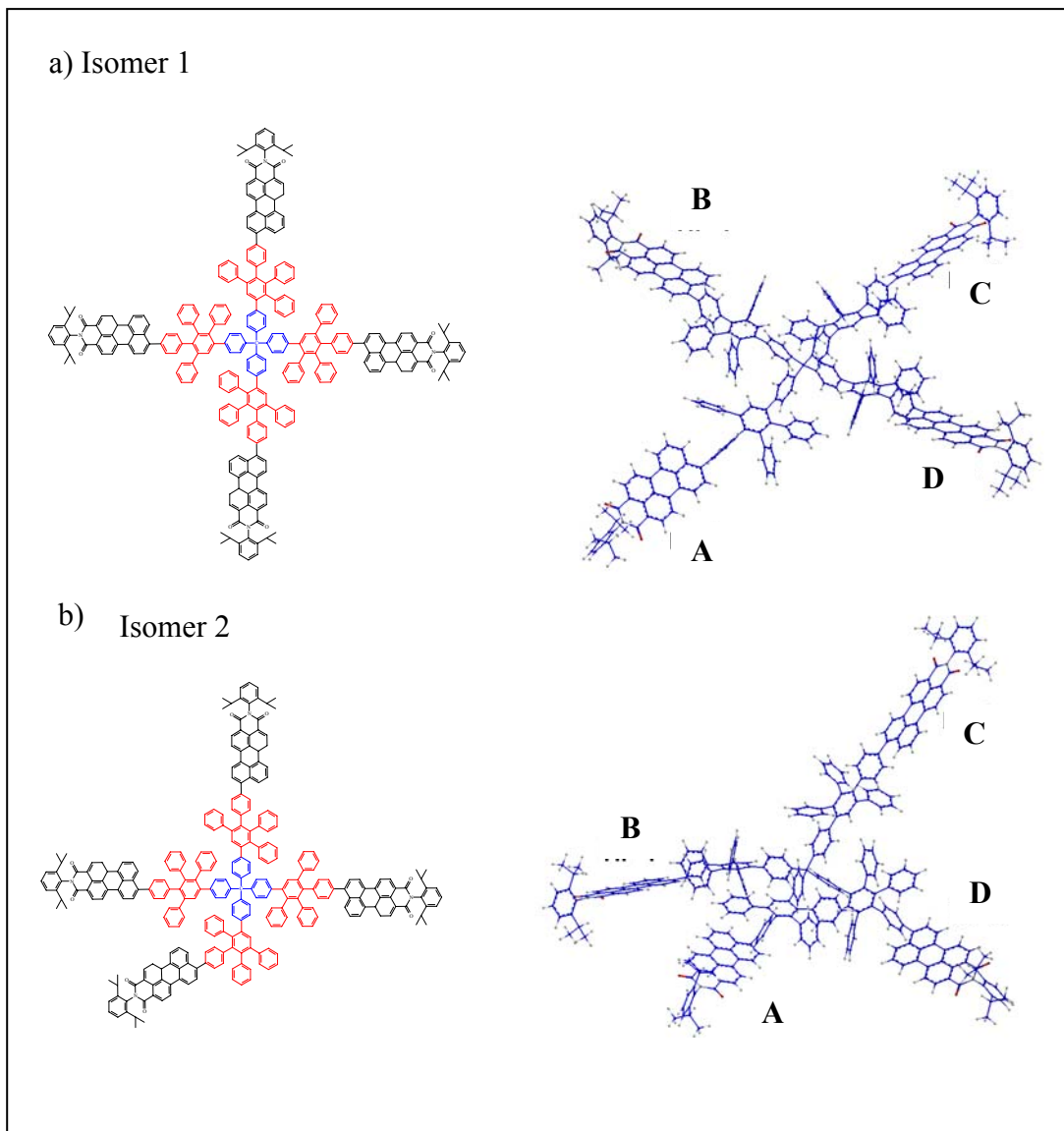


Abbildung 111: a) 2D- und 3D-Darstellung eines Isomers A von **3-6** (TdG1p-PMI₄) mit a) äquidistanten Chromophoren auf der Oberfläche b) mit unterschiedlich großen Chromophorabständen auf der Oberfläche.

Es ist also möglich, die Position der Chromophore zueinander auf ca. 1.5 nm genau anzugeben. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie für die bereits diskutierten *meta*-substituierten Polyphenylen-Dendrimere, so daß einzelne Isomere mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen auch in diesem Fall nicht unterscheidbar sein sollten. Die Bildung von Isomerengemischen führt aber letztendlich dazu, daß auch für die *para*-Substitution der Farbstoffeinheiten deren Ort auf dem Dendrimerträger nicht *exakt* bekannt ist.

4.2.2.4 Optische Charakterisierung

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der *para*-PMI-substituierten Dendrimere sehen identisch aus (*Abbildung 112*). Die Absorptionsspektren wurden in Toluol gemessen und zeigen zwei Schwingungsmaxima bei 495 und 520 nm; bei Aufnahme der Fluoreszenzspektren erhält man Emissionsmaxima bei 560 und 595 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt für alle Dendrimere der *para*-Serie $\phi_f = 0.98 \pm 0.05$ und liegt damit etwas höher im Vergleich zu der *meta*-PMI-Dendrimerreihe. Weiterhin fällt auf, daß die Form der Spektren, die Fluoreszenzmaxima und die Fluoreszenzquantenausbeuten im Bereich des experimentellen Fehlers alle identisch sind. Dieser Befund steht im Gegensatz zu der *meta*-Serie, bei der die spektralen Eigenschaften durch die Bildung von Excimerspezies beeinflusst werden.

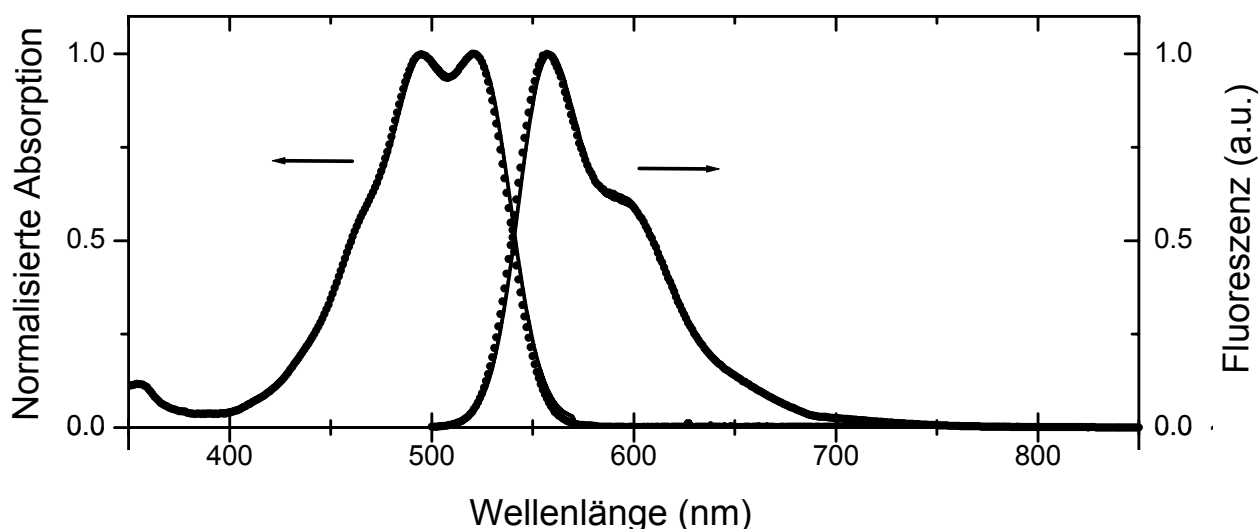


Abbildung 112: Absorptions- und Emissionsspekten von TdG1*p*-PMI₁₋₄ in Toluol gemessen.

In *Tabelle 14* sind die Lebenszeiten der TdG1*p*-PMI₁₋₄-Serie angegeben. Es fällt auf, daß im Gegensatz zur *meta*-Serie keine lange Abklingkomponente bei 7.4 ns auftritt. Diese wurde zuvor bereits für das *meta*-Substitutionsmuster identifiziert und als ein im angeregten Zustand

gebildetes Dimer charakterisiert, das nur bei einer direkten Nähe der Chromophore gebildet werden kann. Die Abwesenheit der langen Abklingkomponente kann also in einen direkten Zusammenhang mit dem Substitutionsmuster der Chromophore auf dem Dendrimer gesetzt werden. Wie auch aus den Molekülmechanikrechnungen hervorgeht, führt das *para*-Substitutionsmuster zu einer besseren räumlichen Trennung der einzelnen Chromophore.

Tabelle 14: Fluoreszenzabklingzeiten (τ_i) und relative Amplituden (α_i) der TdG1p-PMI₁₋₄ Serie in Toluol, bei RT und $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm aufgenommen.

Verbindung	τ_1 (ns)	α_1 ($\lambda_{\text{fluor}} = 600$ nm) (%)
4-11 (TdG1p-PMI ₁)	4.0	100
4-13 (TdG1p-PMI ₃)	4.0	100
3-6 (TdG1p-PMI ₄)	4.0	100

Größe der Dendrimere

Die Messung der Fluoreszenzanisotropie des Monochromophors **4-11** (TdG1p-PMI₁) ergibt eine einzige Abklingzeit (τ_1) von 4 ns (vgl. *Tabelle 14*). Diese kann mit der Rotations-Relaxationszeit (θ_{rot}) des gesamten Dendrimers in Beziehung gesetzt werden. Wie bereits in *Kapitel 4.2.2.4* hergeleitet, erlaubt die Kenntnis von θ_{rot} die Berechnung des Durchmessers des sphärischen Rotors (des Dendrimers). Gemäß den Ergebnissen der Molekülmechanikrechnungen aus *Kapitel 4.2.2.3* erhält man aus *Gleichung 5* einen ansteigenden Zahlenwert für den Durchmesser der Dendrimerreihe TdG1p-PMI₁₋₄, ausgehend von **4-11** (TdG1p-PMI₁) mit 26.2 nm bis **3-6** (TdG1p-PMI₄) mit 29.3 nm. Der Anstieg des Durchmessers reflektiert somit auch hier gut die erwartete Erhöhung des hydrodynamischen Volumens bei der Einführung mehrerer Chromophore in die dendritische Struktur.

Intramolekularer Energietransfer

Die Wechselwirkungen der einzelnen PMI-Chromophore auf der Dendrimeroberfläche können wiederum mittels zeitaufgelöster Anisotropiemessungen ermittelt werden. Der relativ große Wert der limitierenden Anisotropie (β_0) für **4-11** (TdG1p-PMI₁) deutet auf eine vorwiegend parallele Orientierung der Absorptions- und Emissions-Übergangsdipolmomente eines einzelnen Chromophors hin. Im Gegensatz zur monoexponentiellen Anisotropiespur

von **4-11** (TdG1p-PMI₁) zeigen die Multichromophorsysteme eine zweite, schnelle Anisotropie-Abklingkomponente im Größenbereich von 50 bis 80 ps.

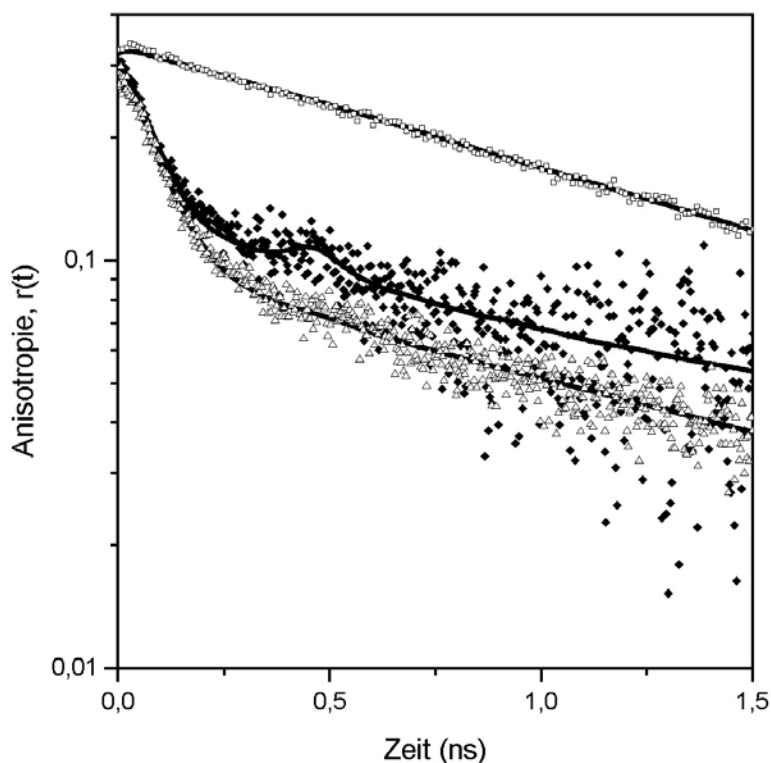


Abbildung 113: Zeitaufgelöste Abklingkurven der Anisotropie und Korrelationsfunktionen (durchgezogene Linien) für TdG1p-PMI₁₋₄. Als Anregungs- und Emissionswellenlängen wurden 488 nm und 600 nm verwendet.

Dieser schnelle Depolarisationsprozeß rührt wahrscheinlich daher, daß ein PMI-Chromophor seine Anregungsenergie an einen weiteren identischen PMI-Chromophor überträgt. Der Zeitrahmen dieses Prozesses deutet darauf hin, daß die Energieweitergabe, analog wie es bereits für die *meta*-Serie beschrieben wurde, nach dem *Förster*-Mechanismus abläuft. Weiter läßt sich nach *Förster* aus den Spektren und der Fluoreszenzquantenausbeute des Donor-Chromophors anhand von *Gleichung 6* der effektive Wechselwirkungsradius (R_0) berechnen. Für κ^2 setzt man einen Wert von $2/3$ ein, der gewöhnlich als eine Näherung für eine willkürliche, räumliche Orientierung der Chromophore angenommen wird, ϕ_D bezeichnet die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors, n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels (1.496 für Toluol) und J das sphärische Überlappungsintegral. Dieses kann ebenfalls nach *Gleichung 7* ermittelt werden ($\epsilon_A(\lambda)$ entspricht dem molaren Extinktionskoeffizienten des Akzeptors und $F_D(\lambda)$ bezeichnet das Fluoreszenzspektrum des Donors bei der Wellenlänge λ). Unter Verwendung der spektroskopischen Daten ($\epsilon_{\max}/3 = 38300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\phi_f = 98\%$) für **4-13**

(TdG1p-PMI₃) läßt sich für den Försterradius R_0 ein Zahlenwert von 38 Å bei einem Überlappungsintegral $J = 2.5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$ berechnen.

Darüber hinaus läßt sich die Rate der Energiesprünge nach FRET aus der schnellen Anisotropieabklingzeit θ_2 unter Verwendung von *Gleichung 8* ableiten. Bei Multichromophorsystemen, die aus identischen Chromophoren bestehen, zwischen denen effiziente Dipol-Dipol-Wechselwirkungen herrschen, muß jedoch berücksichtigt werden, daß es mehrere Kanäle für die Weitergabe der Anregungsenergie gibt. Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Abklingzeit θ_2 und k_{hopp} kann *Gleichung 8* entnommen werden. Hieraus erhält man für TdG1p-PMI₃ und TdG1p-PMI₄ einen Wert von 4.6 ns^{-1} für k_{hopp} . Dieses Ergebnis liegt unerwartet hoch, vergleicht man es mit dem Zahlenwert, der für die *meta*-Serie erhalten wurde (2 ns^{-1}). Verwendet man tatsächlich die Lebenszeit des angeregten Zustands ($\tau_D = 4 \text{ ns}$) und die oben abgeleiteten Werte für $R_0 = 38 \text{ Å}$ und $k_{\text{fret}} = k_{\text{hopp}}$ für die Berechnung der Entfernung zwischen zwei Chromophoren anhand *Gleichung 9*, so erhält man mit $d_{\text{FRET}} = 23 \text{ Å}$ (nach *Gleichung 9*) einen viel zu geringen Wert für den Abstand zwischen zwei PMI-Farbstoffen (Nach Molekülmechanik-Simulationen wäre ein Abstand von 28 Å zu erwarten gewesen). Der einzige Grund für den falschen Wert für R_0 kann nur in der viel zu vereinfachten Näherung des Dipol-Dipol-Orientierungsfaktor κ^2 von $2/3$ liegen. Dieser hat nur für Systeme mit willkürlicher Orientierung der Chromophore Gültigkeit. In dem vorliegenden Fall befinden sich die PMI-Chromophore ortsdefiniert mit einer festgelegten Orientierung zueinander auf der Dendrimeroberfläche. Aufgrund dieser definierten Anordnung der Farbstoffe führt die Verwendung einer Näherung des Dipol-Dipol-Orientierungsfaktors zu einem falschen Ergebnis. Somit muß der Wert von κ^2 den 3D-Geometrien der unter *Abschnitt 4.2.2.3* simulierten Strukturen unter Anwendung von *Gleichung 11* berechnet werden.

$$\kappa = \sin(\delta_D) \sin(\delta_A) \cos(\varphi_{DA}) - 2 \cos(\delta_D) \cos(\delta_A) \quad \text{Gleichung 11}$$

φ_{DA} beschreibt den azimuthalen Winkel zwischen den Richtungen der Übergangsdipolmomente des Energiedonors D und des Akzeptors A. δ_D und δ_A beschreiben die Winkel zwischen den korrespondierenden Richtungen der Dipole von D und A mit der internuklearen Achse D-A.

Nach *Gleichung 11* erhält man für κ einen mittleren Wert von 0.8 für die *meta*-substituierte Dendrimerreihe. Dieser Wert steht in Einklang mit der Näherung von $2/3$ für κ^2 . Im Falle der *para*-substituierten Dendrimere ist dieser Wert deutlich zu niedrig angesetzt; der aus *Gleichung 11* errechnete Wert liegt bei 2.1. Das Verhältnis der berechneten κ^2 -Werte für die

para- im Vergleich zur *meta*-Serie ergibt einen numerischen Wert von 2.6, der in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Energietransferkonstanten von 2.3 liegt, oder von 3.5, wenn die geringfügig unterschiedlichen Abstände zwischen den Chromophoren ($d \cong 26 \text{ \AA}$ für *meta*- und $d \cong 28 \text{ \AA}$ für *para*-Substitution) berücksichtigt werden.

$$\frac{\kappa_{\text{hopp}}(\textit{para})}{\kappa_{\text{hopp}}(\textit{meta})} = 2.3 \text{ oder } \frac{\kappa_{\text{hopp}} d^6(\textit{para})}{\kappa_{\text{hopp}} d^6(\textit{meta})} = 3.5 \quad \text{Gleichung 12}$$

Die schnellere Kinetik der Energiesprünge in der *para*-Serie kann auf eine bessere Orientierung der PMI-Farbstoffe zueinander zurückgeführt werden. Daraus folgt ein wesentlich größerer Förster-Radius R_0 von $44 \text{ \AA}$ im Vergleich zur *meta*-Serie. Setzt man diesen Wert für R_0 in Gleichung 9 ein, so erhält man für die Größe der Dendrimere einen Wert von $d_{\text{fret}} = 27\text{-}28 \text{ \AA}$, der sich in exzellenter Übereinstimmung mit den durchschnittlichen Abständen der Farbstoffmoleküle auf dem Dendrimer, die aus Molekülmechanikrechnungen ermittelt wurden, befindet. In Tabelle 15 sind noch einmal die in diesem Abschnitt neu ermittelten charakteristischen Parameter der *para*-substituierten Dendrimerserie zusammengefaßt.

Tabelle 15: Korrelationsparameter der Fluoreszenzanisotropie in Toluol ($\lambda_{\text{exc.}} = 530$ and 600 nm) und mittlere Interchromophorabstände d_{FRET} .

Verbindung	r_0	$\theta_1 \text{ (ns)}$	$\theta_2 \text{ (ns)}$	β_1	β_2	β_2 / r_0	$d_{\text{rot}} (\text{\AA})^a$	$d_{\text{FRET}} (\text{\AA})^b$
TdG1 <i>p</i> -PMI	0.34	1.4	0.34	-		0	26.2	
TdG1 <i>p</i> -PMI ₃	0.31	1.6	0.07	0.09	0.22	71	27.7	27.3
TdG1 <i>p</i> -PMI ₄	0.34	2.0	0.05	0.07	0.27	79	29.3	27.4

Dieser Abschnitt soll ein vertieftes theoretisches Verständnis für Wechselwirkungen zwischen mehreren Chromophoren vermitteln, die eine definierte räumliche Ausrichtung zueinander besitzen und nach dem Förster-Mechanismus ablaufen. Erstmals werden hier dendritische Multichromophore, die eine im Vergleich zur *meta*-Position deutlich festgelegtere Ausrichtung zueinander aufweisen (*para*-Substitutionsmuster, keine Ausbildung von Rotationsisomeren, vgl. Kapitel 4.2.2.3) mit solchen Multichromophoren verglichen, die strukturell identisch sind, aber deren Chromophore stärker variierende Orientierungen zueinander einnehmen können (*meta*-Substitutionsmuster). Die vorliegenden allgemeingültigen Ergebnisse führen zu einem neuen Verständnis des Orientierungsfaktors κ . In der Literatur wird dieser für die Beschreibung von Energietransferprozessen nach dem

Förster-Mechanismus unabdingbare Faktor häufig durch den Wert $2/3$ ersetzt. In dieser Arbeit konnte nun gezeigt werden, daß diese Näherung nur dann zulässig ist, wenn die Orientierung der Chromophore nicht definiert ist. Bei einer bekannten Anordnung der Chromophore führt diese Näherung zu einer fehlerhaften physikalischen Beschreibung des Energietransfers. Weiterhin wird deutlich, daß die Geschwindigkeit des Energietransfers und die maximale Distanz (repräsentiert durch den *Förster*radius R_0), über die dieser hinweg erfolgen kann, wesentlich größer sind als bei den chemisch analogen, aber „undefinierten“ Systemen. Diese wichtigen Resultate vermitteln schließlich ein tieferes Verständnis dafür, warum beispielsweise die Chromophore in biologischen Pigment-Proteinkomplexen von *natürlichen* Antennenapparaten durch die umgebende Proteinmatrix optimal ausgerichtet erscheinen: Je besser die Orientierung der Chromophore zueinander ist und je weniger interne „Bewegungsfreiheit“ das System ermöglicht, desto schneller und über um so weitere Distanzen hinweg kann letztendlich der Energietransfer erfolgen und um so effektiver kann ein Photosyntheseapparat die Sonnenenergie nutzen.

Photophysikalischen Studien an dendritischen Multichromophoren wurden anhand einiger weniger Beispiele bereits in der Literatur beschrieben. Hierbei handelte es sich zumeist um chromophorsubstituierte Dendrimere basierend auf einem flexiblen Dendrimergerüst unter Verwendung verschiedener Chromophortypen. Als ein wesentlicher Nachteil bei diesen photophysikalischen Studien an flexiblen, dendritischen Multichromophoren erwies sich die Mobilität und das bereits eingeführte Phänomen des „Rückfaltens“ der Dendrimeräste (vgl. *Einleitung, Kapitel 1.2.3*). Hierdurch können eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen eingenommen werden, die sich allerdings i.d.R. nicht näher klassifizieren lassen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieses Abschnitts, die deutlich gezeigt haben, wie wichtig die Kenntnis des Abstands und der Orientierung der Chromophore für das Verständnis von Energietransferphänomenen ist, werden die Probleme deutlich, die bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse von inhärent flexiblen Systemen auftreten. Ein detaillierter Vergleich mit besonderem Augenmerk auf photophysikalische Studien zwischen den hier präsentierten Multichromophoren basierend auf einem Polyphenylen-Dendrimergerüst und anderen, literaturbekannten dendritischen Multichromophoren und Polymeren befindet sich am Ende von *Kapitel 4* in *Abschnitt 4.3.7*.

Zusammenfassung der photophysikalischen Ergebnisse

- Die Energiesprünge für die Multichromophore erfolgen aufgrund des hohen Überlappungsintegrals ($J = 2.5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-4}$) in Zusammenhang mit einem hohen Förster-Radius von 4.4 nm (3.8 bei einem *meta*-Substitutionsmuster).
- Die Abwesenheit der langen Abklingkomponente bei 7.4 ns weist darauf hin, daß im Gegensatz zur *meta*-Serie keine Excimerfluoreszenz auftritt
- Der Orientierungsfaktor κ muß anhand der 3D-Geometrien berechnet werden und liegt wesentlich höher im Vergleich zu Dendrimeren mit einem *meta*-Substitutionsmuster ($\kappa_{para} = 2.1$, $\kappa_{meta} = 0.8$).
- Die Geschwindigkeitskonstante der Energieweitergabe k_{hopp} ist bei der *para*-Dendrimererserie ungefähr **doppelt** so hoch im Vergleich zur *meta*-Dendrimererserie.
- Energietransfer nach dem Förster-Mechanismus mit $d_{fret} = 27\text{-}28 \text{ \AA}$.

4.2.2.5 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Energietransfer der *para*-Serie beleuchtet, und es wurden einige wesentliche Unterschiede im Vergleich zur *meta*-Serie herausgearbeitet. Man darf aber nicht vergessen, daß es sich hierbei nur um eine gemittelte Beschreibung des photophysikalischen Verhaltens verschiedener Isomere handelt. Im folgenden sollen unterschiedliche Isomere eines Polyphenylen-Dendrimers **3-6**, das vier PMI-Substituenten in *para*-Position auf der Oberfläche trägt, mittels der Einzelmolekülspektroskopie untersucht werden, wobei ein Hauptaugenmerk auf dem Vergleich mit Polyphenylen-Dendrimeren liegt, die den PMI-Substituenten in der *meta*-Position aufweisen (vgl. Kapitel 4.2.1.5). Die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit vier PMI-Substituenten auf der Oberfläche führt zur Bildung von fünf unterschiedlichen Isomeren (vgl. 4.2.2.3). Zwei Isomere mit „extrem“ unterschiedlichem PMI-Substitutionsmuster sind in *Abbildung 111b* in *Abschnitt 4.2.2.3* sowohl in der zweidimensionalen als auch dreidimensionalen Darstellungsform wiedergegeben. Bei Isomer 1 befinden sich die Chromophorsubstituenten räumlich separiert

auf der Dendrimeroberfläche und weisen einen mittleren Abstand von ca. 3.17 nm auf. Bei Isomer 2 werden signifikant unterschiedliche Chromophorabstände deutlich: Ein geringer Abstand von 1.67 nm zwischen den Chromophore **A/D** und des weiteren einen mittleren Abstand von 3.30 nm für die restlichen Chromophore. Eine Berechnung der elektronischen Übergänge dieser beiden Isomere unter Verwendung der CEO-INDO/S-Methode (Collective Electronic Oscillators-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic, vgl. *Kapitel 4.2.1.5*) liefert die theoretischen Kopplungskonstanten zwischen den Dipolmomenten der einzelnen Chromophore. Die CEO-Berechnung deutet darauf hin, das bei Isomer 1 alle vier Chromophore miteinander wechselwirken und die mittlere Kopplungskonstante 22.58 cm^{-1} beträgt (vgl. *Abbildung 114*).

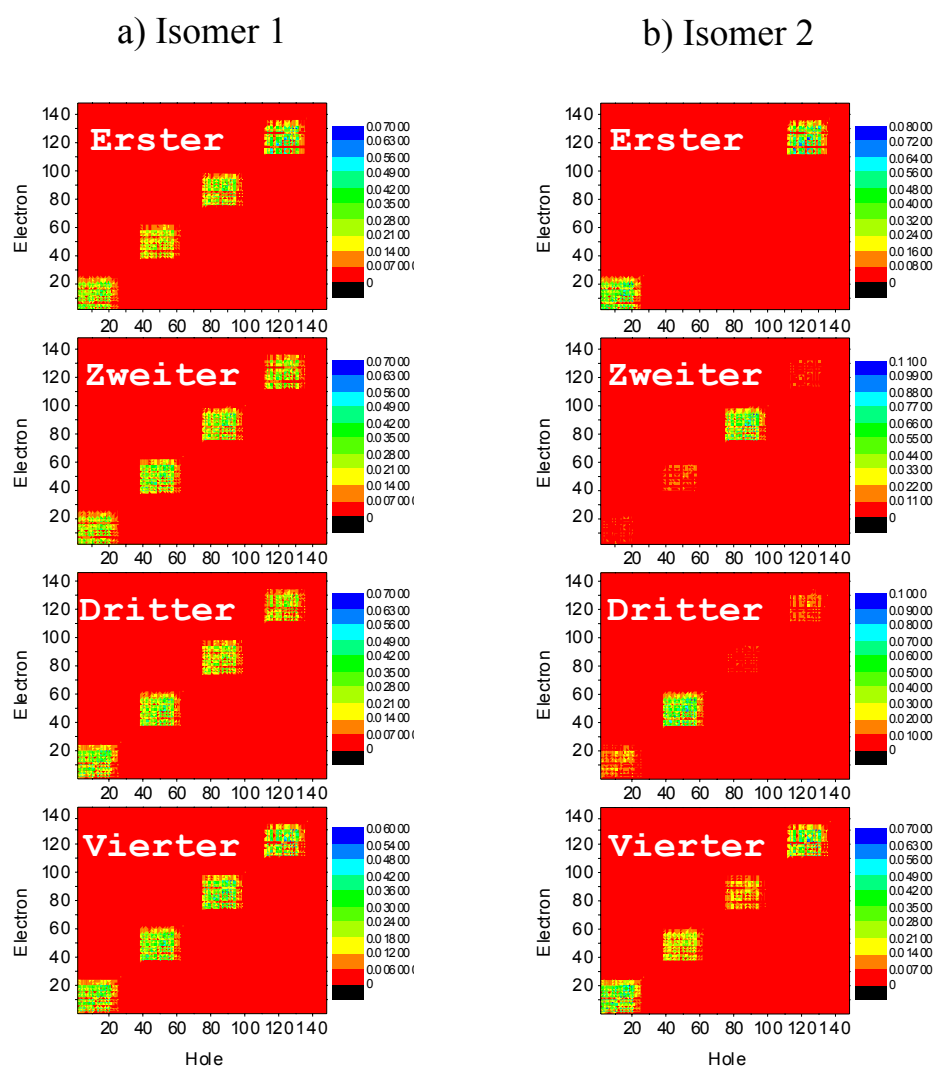


Abbildung 114: a) Darstellung der vier niedrigsten Übergangsdichtematrizes des Isomers 1 (Energie: Zustand 1: 19021.46, Zustand 2: 19023.94, Zustand 3: 19042.44 und Zustand 4: 19123.10 cm^{-1}) b) die vier niedrigsten Übergangsdichtematrizes des Isomers 2: Energie: Zustand 1: 19021.46, Zustand 2: 19023.94, Zustand 3: 19042.44 und Zustand 4: 19123.10 cm^{-1}) von **3-6** (TdG1p-PMI₄).

Für Isomer 2 zeigt sich erwartungsgemäß ein abweichendes Verhalten: Die vier Excitonenzustände des ersten S_0 bis S_1 -Zustands sind nicht über alle vier Chromophore verteilt, sondern befinden sich auf einzelnen Chromophoren lokalisiert. In der ersten Übergangsdichtematrix befindet sich der Übergang auf den Chromophoren **A** und **D**, die sich nach *Abbildung 114* auch näher beieinander befinden sollten. Dasselbe Verhalten zeigt auch die vierte Übergangsmatrix, während sich in der zweiten und dritten die Übergänge auf dem Chromophorpaar **B/C** befinden. Die mittlere Kopplungskonstante beträgt 21.22 cm^{-1} , nur für das Chromophorpaar **A/D** (vgl. *Abbildung 114*) erhält man einen relativ hohen Wert von 62.58 cm^{-1} , der auf eine stärkere Kopplung der beiden Chromophore deutet. Die Berechnung der Übergangsdichtematrixes wurde in *Kapitel 4.2.1.5* bereits eingeführt, weitere Details sind der Literatur zu entnehmen.^[62b] Diese Resultate deuten darauf hin, das man mittels Einzelmolekülspektroskopie in der Lage sein sollte, ein unterschiedliches photophysikalisches Verhalten der Isomere zu detektieren, was mittels zeitaufgelöster Fluoreszenztechniken nicht erfolgreich war.

Im Rahmen der Experimente wurden die Fluoreszenzintensitätstrajektorien von einhundert einzelnen Molekülen von Verbindung **4-12** aufgenommen. Man beobachtet zwei gut unterscheidbare Übergänge (*Typ1* und *Typ2*). Der *Typ1*-Übergang weist stabile Übergänge auf, die zugehörigen Emissionsspektren sind strukturiert und zeigen Fluktuationen der Emissionsmaxima (spektrale Diffusion) in einer Größenordnung von 200 cm^{-1} (*Abbildung 115*).

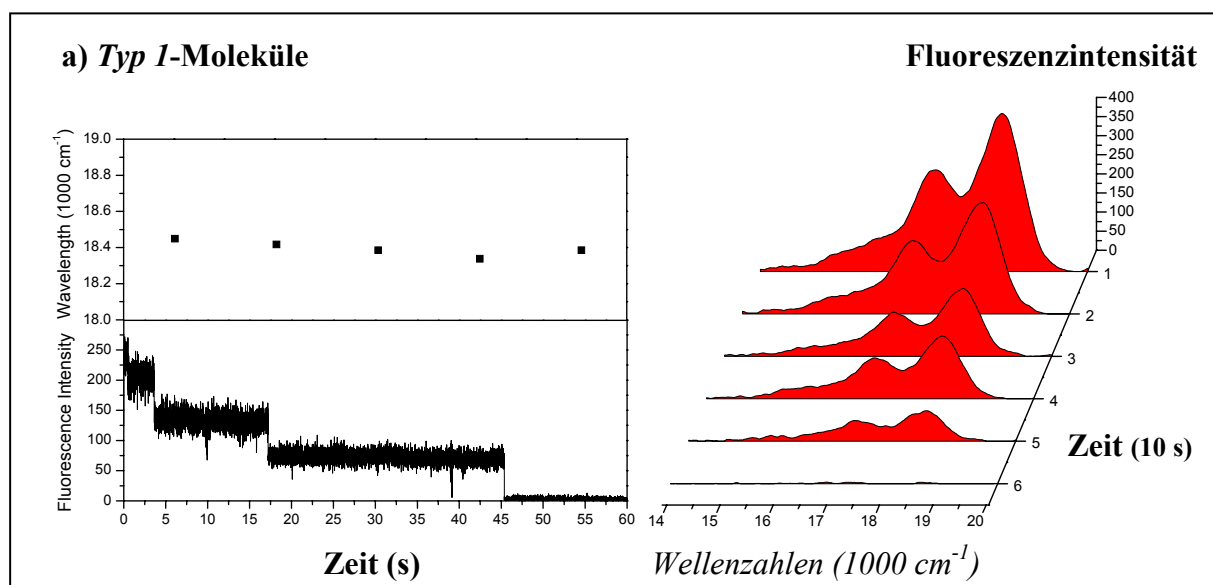


Abbildung 115: Trajektorie der Fluoreszenzintensität vom *Typ1* und die zugehörigen Fluoreszenzspektren als Funktion der Zeit (10 s Integration).

Den *Typ 2*-Übergängen kann man mehrere kollektive an/aus-Zustände entnehmen (*Abbildung 116*), und es finden größere spektrale Übergänge statt (höher als 200 cm^{-1}). Ein Unterschied zu dem *meta*-substituierten Multichromophor **4-7** (TdG1*m*-PMI₃) zeigt sich allerdings, wenn man die zeitaufgelösten Emissionsspektren betrachtet: Diese sind nicht breit und unstrukturiert, wie es bei der *meta*-Serie der Fall war, sondern ähneln den Emissionsspektren von **3-6** (TdG1*p*-PMI₄) in Lösung (*Abbildung 112b*).

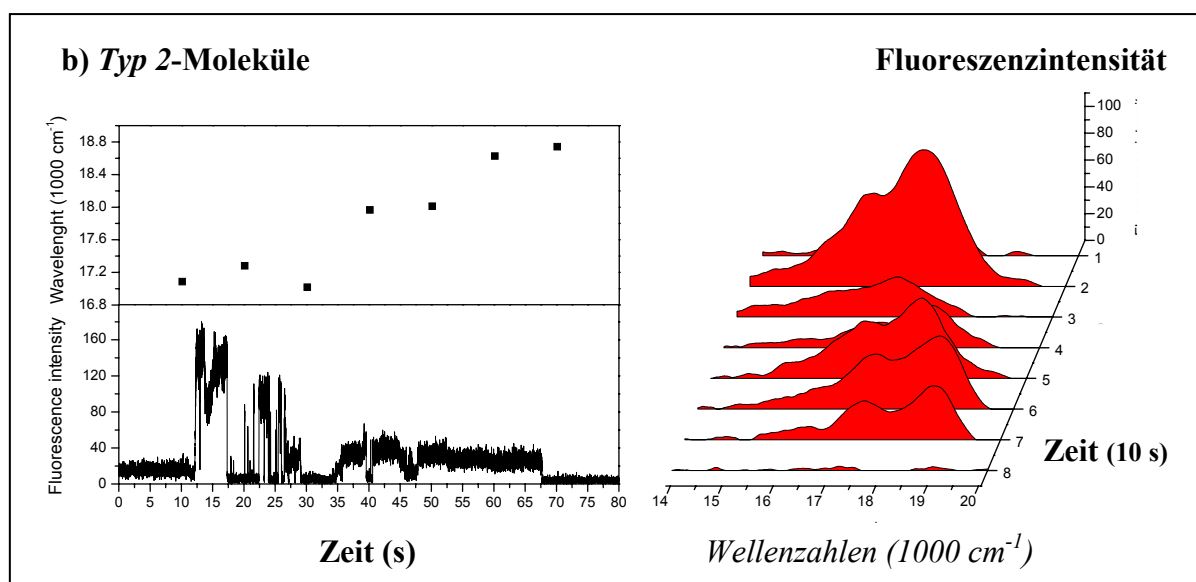


Abbildung 116: Trajektorie der Fluoreszenzintensität vom *Typ2* und die zugehörigen Fluoreszenzspektren als Funktion der Zeit (10 s Integration) von **3-6** (TdG1*p*-PMI₄).

Der Beitrag beider Isomergruppen beträgt ungefähr 1:1. Der größere Spektralbereich und die beobachteten „Energiesprünge“ bei *Typ2*-Übergängen können auf eine Interaktion zwischen zwei Chromophoren zurückgeführt werden, die ebenfalls zu dem beobachteten, bathochromen Verschiebung des Emissionsspektrums führen sollte. Die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums in Abhängigkeit der Beobachtungsdauer (*Abbildung 116* rechts) resultiert aus einem zeitabhängigen Ausbleichen der Chromophore. Am Ende zeigt das Emissionsmaximum vom *Typ2* einen vergleichbaren Wert wie für den *Typ1*-Übergang, da genügend Farbstoffe ausgebleichen sind, so daß keine, auf geringem Raum erfolgende Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung mehr stattfinden kann.

Abbildung 117 zeigt die Histogramme der Maxima aller Emissionsspektren von einhundert Molekülen, die mit zirkularem Anregungslicht aufgenommen wurden. Die blaue Verteilung der Emissionsmaxima entspricht *Typ1*- und die rote Verteilung *Typ 2*-Übergängen. Die rote Verteilung ist etwas breiter als die blaue, und für beide Übergänge werden kollektive an/aus-Zustände beobachtet. Diese lassen sich allerdings in zwei Gruppen einteilen: In kurze an/aus-Sprünge auf einer Zeitskala von 1-100 ms, die auf der Ausbildung eines Triplett-Zustands

beruhen, welcher als Energiefalle fungiert. Lange an/aus-Zustände beruhen auf einem anderen Prozeß, der bislang noch nicht verstanden ist.

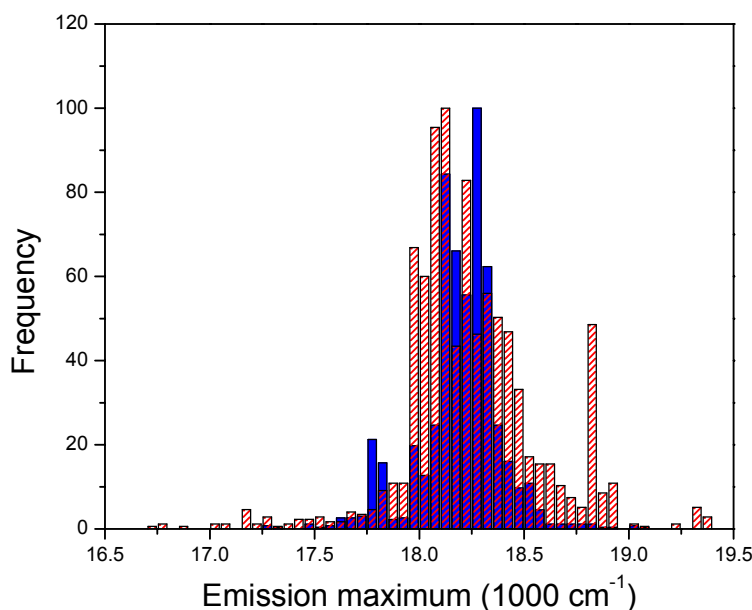


Abbildung 117: Histogramme der Emissionsmaxima von Typ1- (blau) und Typ2-Übergängen (rot), die mit zirkularpolarisiertem Licht aufgenommen wurden von **3-6** (TdG1p-PMI₄).

Um diesem langen Prozeß auf die Spur zu kommen, sind tiefergehende Untersuchungen erforderlich. Als erstes wurde die Zeitskala der Beobachtung von 10 Sekunden auf eine Sekunde verkürzt. In dieser Zeitskala beobachtet man, daß nach Rückkehr in einen „an“-Zustand 50% der Moleküle dem Typ2 entsprechen. Dies kann mit einem spektralen Übergang in einen energetisch höheren Zustand und somit einer Änderung der Fluoreszenzintensität erklärt werden. Daraus könnte man schließen, daß die Energiefalle während des an/aus-Prozesses photochemisch zerstört wird und der Energietransfer von einer neuen Energiefalle, die energetisch höher liegt als die alte, fortgesetzt wird. Weiterhin wurden Messungen mit zwei Detektoren und einem polarisierenden Strahlenteiler vorgenommen, durch die eine Trajektorie des Polarisationsgrads berechnet werden kann (vgl. *Kapitel 4.2.1.5, Gleichung 10*). *Abbildung 118* kann man entnehmen, daß vier bestimmte Werte für die Polarisation auftreten. Eine Änderung der Polarisation als Funktion der Zeit geht mit Unterschieden in der Fluoreszenzintensität einher, was darauf hindeutet, daß ein schrittweise erfolgreiches Bleichen der Chromophore und ein Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren zu einer „Fluoreszenzfalle“ stattfinden. Es kann immer nur ein Chromophor als Fluoreszenzfalle wirken, wobei aus der *Abbildung 118* deutlich wird, daß ein einmal ausgebleicher Chromophor im nächsten Schritt nicht wieder als Fluoreszenzfalle agieren kann.

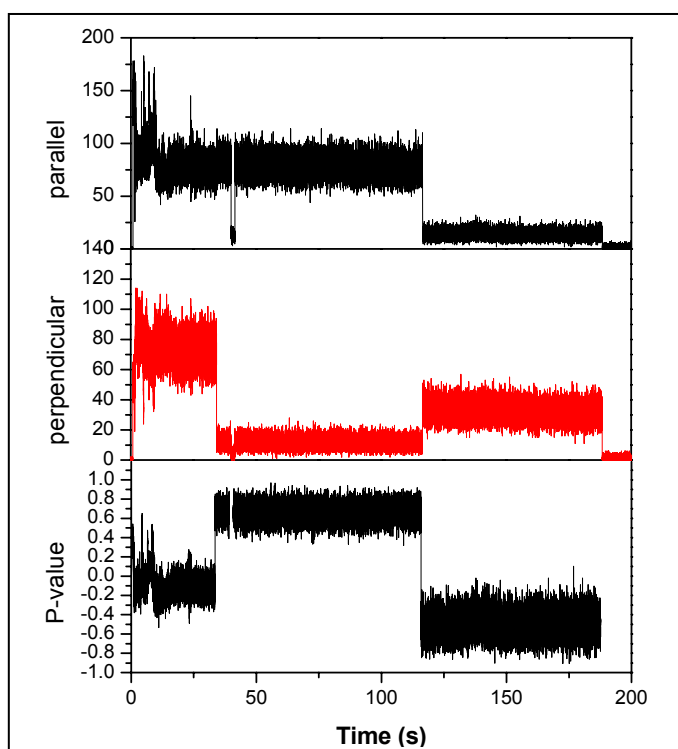


Abbildung 118: Beispiel eines Vorgangs, bei dem parallele und senkrechte Komponenten separat detektiert werden können. Der Zahlenwert der Polarisation kann dem untersten Graphen entnommen werden.

Weiterhin wurde die ISC-Rate für den Übergang von einem S_1 - in einen T_1 -Zustand berechnet. Für Typ 1-Übergänge beträgt diese 35 s^{-1} , und für Typ 2-Übergänge erhält man einen Zahlenwert von 300 s^{-1} . Vergleicht man diese Zahlenwerte mit denen der *meta*-Serie, so fällt auf, daß hier die Rate für einen ISC signifikant höher war (50 s^{-1} und 1187 s^{-1}). Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei der *meta*-Substitution die Chromophore stärker miteinander wechselwirken können, was einen direkten Einfluß auf das dynamische Verhalten des Multichromophors, d.h. die Anzahl der an/aus-Zustände, nehmen sollte. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die numerischen Werte der Kopplung der Chromophore bei beiden Systemen (*meta*- und *para*-Substitution) in derselben Größenordnung liegen, es bei einer *para*-Substitution aber zu keiner räumlichen Überlappung der Chromophore kommen kann. Dies äußert sich darin, daß sich hier keine excimerähnliche Spezies ausbildet. Somit war der Anstieg der ISC-Rate bei der *meta*-Serie von einem breiten, unstrukturierten Emissionsspektrum begleitet, während sich das Spektrum bei der *para*-Serie nur wenig von dem des räumlich separierten Isomers unterschied. Insgesamt findet man bei beiden Substitutionsmustern ähnliche Effekte wieder, die sich aber in ihrer Stärke z.T. drastisch unterscheiden. So wird deutlich, warum bei der *para*-Substitution ein geringeres Kollektivverhalten auftritt.

4.2.3 Unsymmetrische, *para*-PMI-substituierte Dendrimere der 2. Generation

In den vorangegangenen zwei Abschnitten wurde die Einflußnahme des Substitutionsmusters auf den Energietransfer untersucht und diskutiert. In diesem Kapitel sollen nun die Auswirkungen einer Vergrößerung des Interchromophorabstands auf den Energietransfer studiert werden. So sollen Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation mit ein bis vier PMI-Substituenten auf der Oberfläche dargestellt werden. Die Synthese unsymmetrisch substituierter Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation verläuft konvergent unter Verwendung von PMI-substituierten Dendrimerrästen (Dendronen), deren Synthese bereits in *Kapitel 2* vorgestellt wurde.

4.2.3.1 Synthese der unsymmetrischen, *para*-PMI-substituierten Dendrimere der zweiten Generation

Die Synthese der unsymmetrisch substituierten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation erfolgt analog dem Ansatz, der bereits für die erste Generation beschrieben wurde; anstelle der PMI-funktionalisierten Cyclopentadienonbausteine werden allerdings PMI-substituierte Dendrone eingesetzt. Die Synthese beginnt mit einer *Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen dem teilgeschützten Tetraederkern **2-4** und einem unsubstituierten Dendron **1-28** in siedenden *o*-Xylol und unter Argonatmosphäre. Die Abspaltung der Schutzgruppe verläuft nach den bereits beschriebenen Bedingungen und kann mittels FD-MS oder anhand von DC verfolgt werden. Sie ist in der Regel jedoch nach 3 bis 5 Std. abgeschlossen. Der letzte Schritt ist wiederum eine *Diels-Alder*-Reaktion zwischen dem entschützten Teildendrimer **4-15a** und einem Dendron **2-49**, das einen PMI-Chromophor in *para*-Position trägt. Bei diesem Schritt verlängert sich die Reaktionszeit unter den gleichen Bedingungen, wie bereits für die erste Cycloaddition beschrieben, auf 2-3 Tage. Aufgrund der hohen Molekulargewichte der Dendrimere kann der erfolgreiche Abschluß dieser Reaktion nur mittels MALDI-ToF-Spektrometrie oder DC ermittelt werden. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt, und es schließt sich die säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel mit DCM als Laufmittel an. Man erhält das Dendrimer **4-16** als roten Feststoff in 88 % Ausbeute. Bei der Darstellung von Polyphenylen-Dendrimern, die mehrere PMI-Substituenten auf der Oberfläche tragen, sinkt der R_f -Wert in DCM, analog den PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimern der ersten Generation, mit steigender Chromophorzahl, so daß das vierfach PMI-substituierte Dendrimer nach erfolgreicher Abtrennung des Dendrons mit THF eluiert werden muß. Einzig für die Aufreinigung des zweifach PMI-substituierten Dendrimers ist „Fingerspitzengefühl“ nötig, da dieses in den gängigen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen ein sehr ähnliches Laufverhalten wie das PMI-Dendron **2-49** zeigt.

Alle Dendrimere der TdG2*p*-PMI₁₋₄ konnten in guten Ausbeute als leuchtend rote Feststoffe erhalten werden, die eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise DCM, Chloroform, THF, Toluol zeigen.

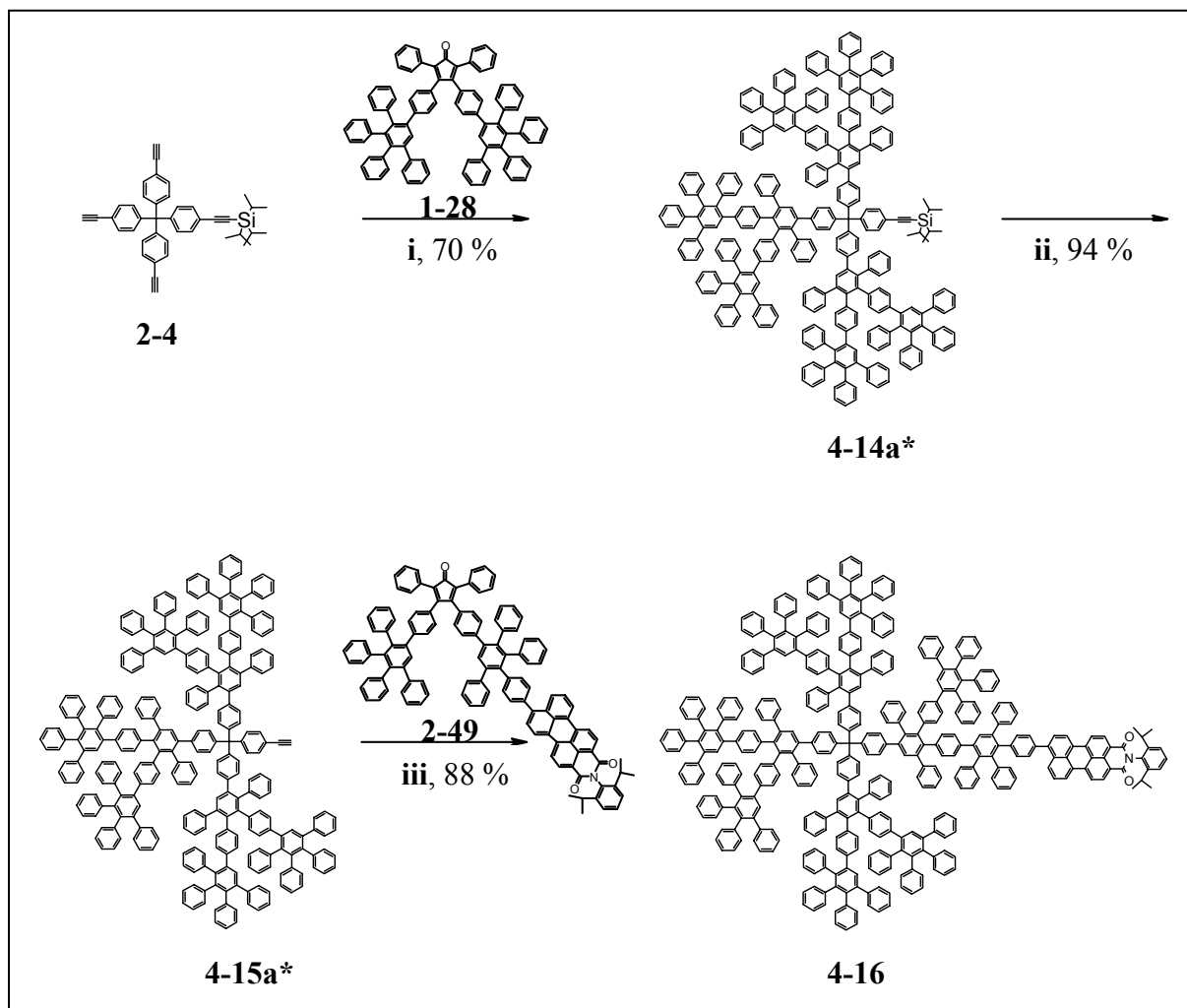


Abbildung 119: Synthese eines asymmetrischen Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation mit einem *para*-PMI-Substituenten auf der Oberfläche

i) 6 Äquivalente **1-28**, *o*-Xylol, 170°C, 12 Std. ii) 2 Äquivalente NH₄F, Bu₄NF (kat.), THF iii) 1.5 Äquivalente **2-49**, 3d, *o*-Xylol/Diphenylether (1:1), 190°C. * Der Buchstabe „a“ bezieht sich auf das erste Dendrimer einer Serie von strukturell ähnlichen Dendrimern (siehe *Experimenteller Teil*, Kapitel 6).

Abbildung 120 zeigt die in dieser Arbeit dargestellten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation mit einem *para*-PMI-Substitutionsmuster, die ausgehend von den Kernbausteinen **2-4**, **2-7** und **2-8** analog der oben beschriebenen Synthesesequenz dargestellt werden konnten.

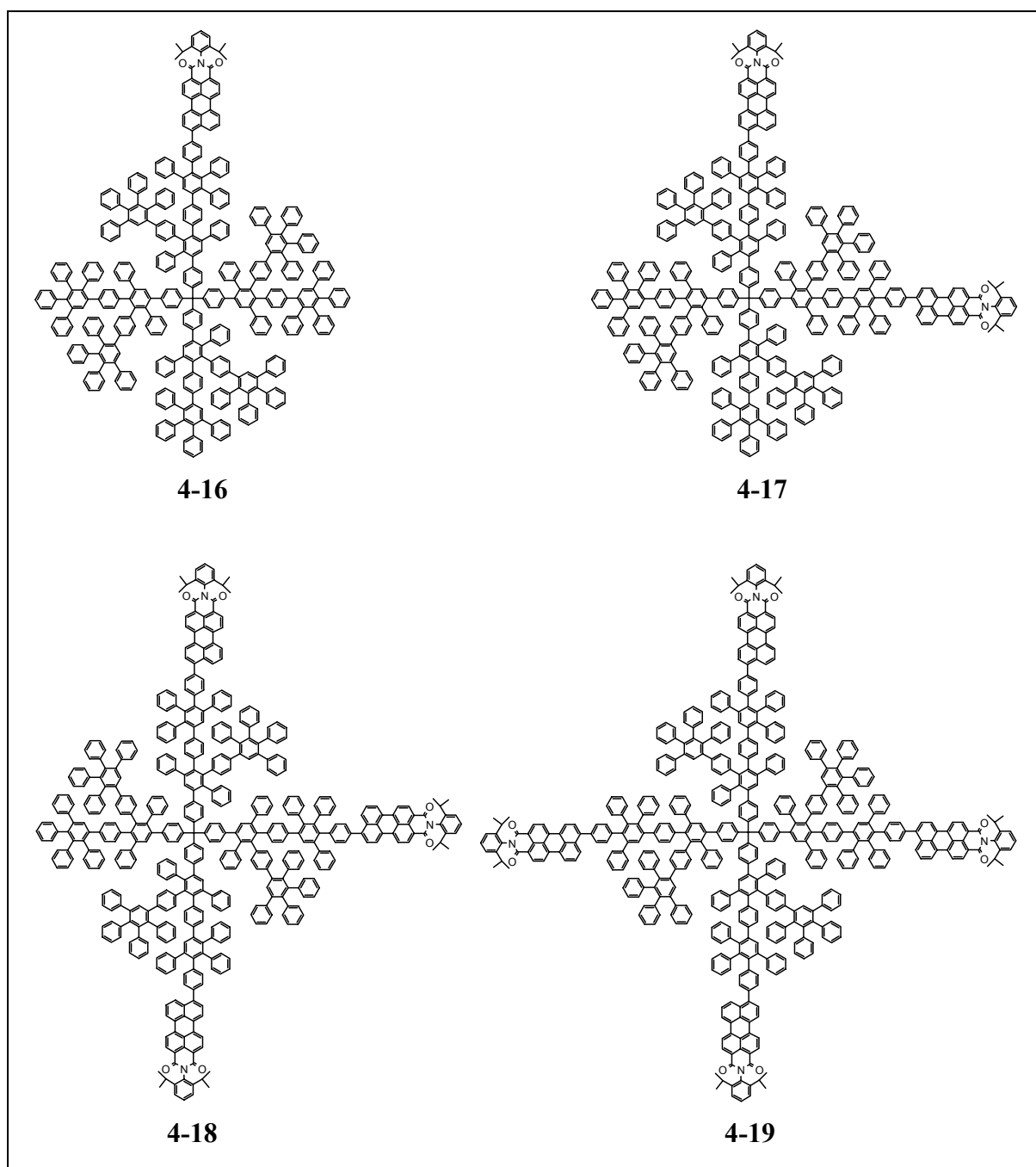


Abbildung 120: Serie der *para*-PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation (TdG2*p*-PMI₁₋₄).

4.2.3.2 Charakterisierung der *para*-PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation

Die Monodispersität dieser Dendrimere lässt sich sehr gut mit Hilfe der MALDI-ToF-Massenspektrometrie belegen. Die Massenspektren wurden mit Dithranol als Matrix ohne Zugabe eines Salzes aufgenommen. *Abbildung 121* zeigt als Beispiel das Massenspektrum des Polyphenylen-Dendrimers **4-16** mit einem PMI-Chromophor auf der Oberfläche. Man erkennt nur ein einziges Signal, das exakt dem Molekulargewicht von **4-16** entspricht. Auch hier erhält man eine perfekte Übereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentell gemessenem Molekulargewicht; somit können eine unvollständige Reaktion oder eine Überreaktion ausgeschlossen werden.

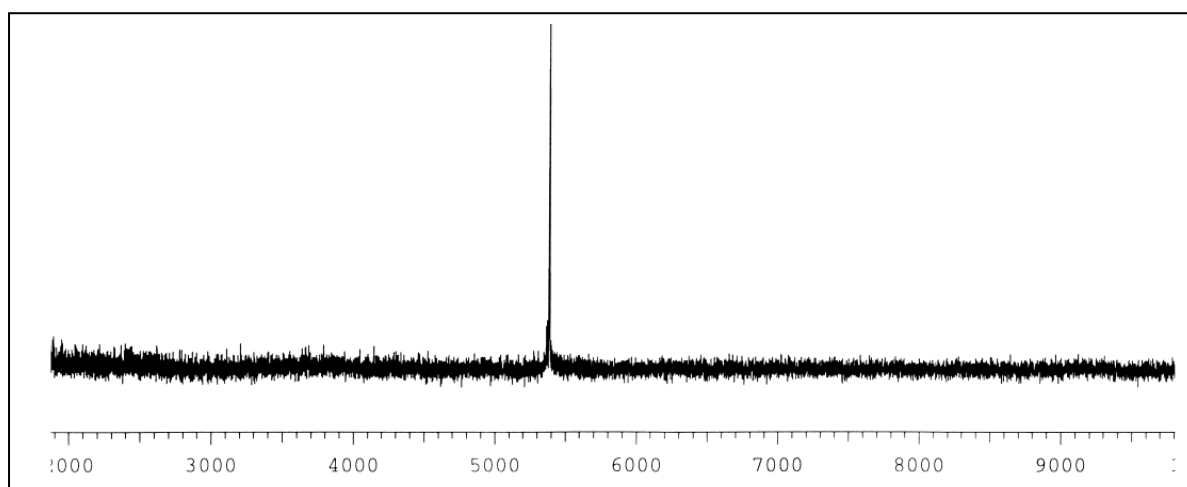


Abbildung 121: MALDI-ToF-Massenspektrum von **4-16** (TdG_{2p}-PMI₁) ($M_{\text{berechnet}} = 5365 \text{ g/mol}$).

Die Reinheit der PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere lässt sich, wie bereits erwähnt, unter Anwendung der NMR-Spektroskopie gut ermitteln. Exemplarisch soll dies am Beispiel des ¹H-NMR-Spektrums des TdG_{2p}-PMI₁-Dendrimers verdeutlicht werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4-16** mit einem PMI-Chromophor in der Peripherie zeigt wieder die zwei charakteristischen Signalgruppen im aromatischen und aliphatischen Bereich. Die erste Signalgruppe bei tiefem Feld von $\delta = 8.65$ bis 8.58 weist eine Signalintensität von 6 Protonen auf und entspricht den PMI-Protonen H-1 und (vgl. *Abbildung 122*). Die drei Singulets bei 7.51 ppm , 7.46 ppm und 7.40 ppm entsprechen den Protonen H-2 und H-3/4, welche sich an den zentralen Phenylringen der Pentaphenyleinheiten befinden. Das am weitesten zu tiefen Feld verschobene Signal des Protons H-2 repräsentiert die erste und die beiden anderen Singulets die zweite Dendrimerschale. Die zweite Signalgruppe zwischen $\delta = 7.5$ und 6.5 ppm zeigt ein Integral von 328 Protonen, welche den restlichen aromatischen Protonen des

PMI-Chromophors und den Protonen des Polyphenylen-Dendrimers zuzuordnen sind. Bei hohem Feld erkennt man ein Septett bei 7.29 ppm, das den CH-Gruppen der Isopropylsubstituenten aus der Imidstruktur des Chromophors entspricht. Weiterhin tritt eine Resonanz bei 1.14 ppm auf, die den CH₃-Gruppen in der Imidstruktur des PMI-Chromophors zugeordnet werden kann. Das ¹H-NMR-Spektrum belegt aufgrund der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Signalgruppen, daß es sich bei dem Makromolekül um ein Polyphenylen-Dendrimer handelt, das einen PMI-Substituenten auf seiner Oberfläche trägt. Analoge ¹H-NMR-Spektren ergeben sich für die restlichen Dendrimere dieser Serie, auf deren Darstellung hier aber verzichtet werden soll.

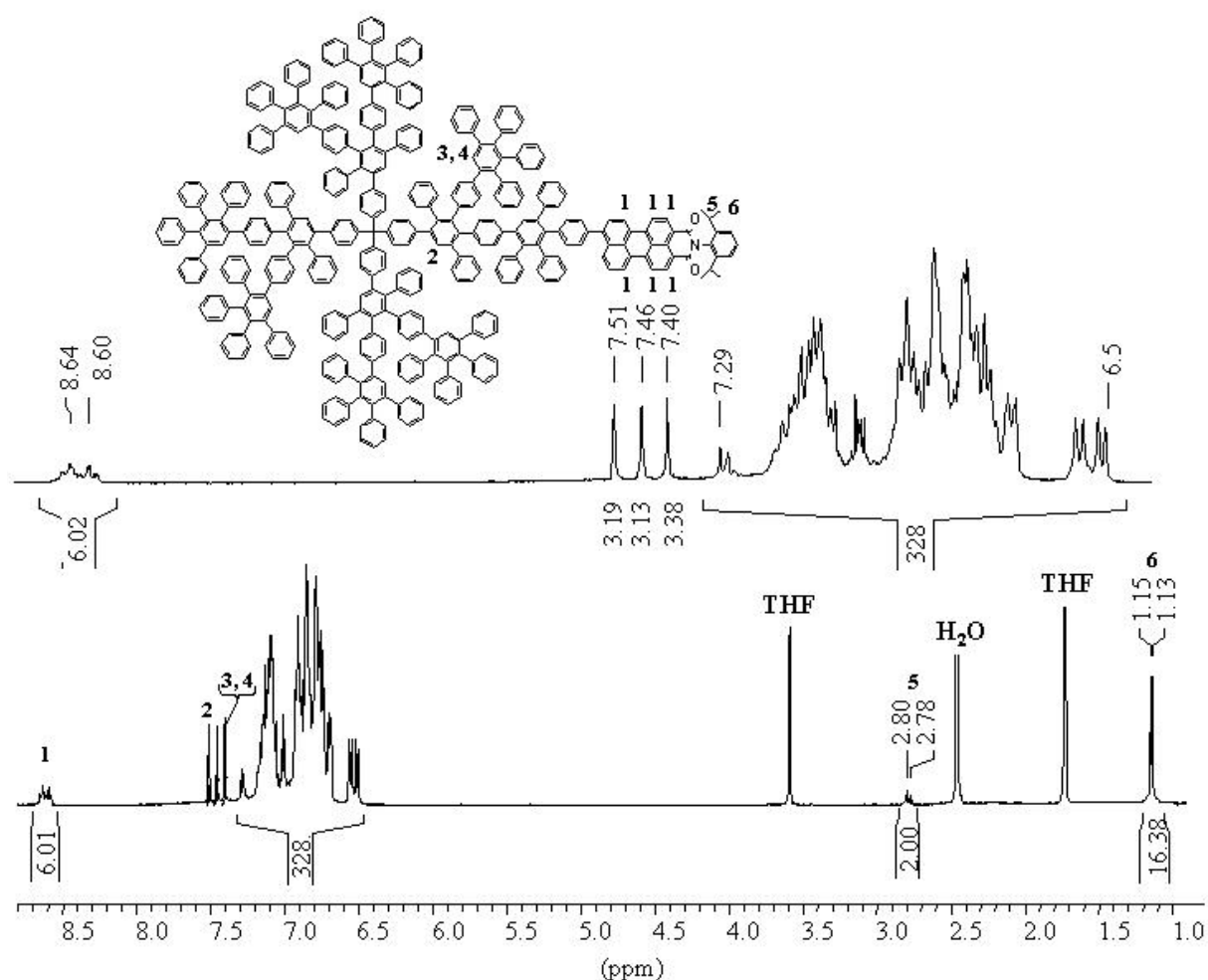


Abbildung 122: ¹H-NMR-Spektrum eines Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation **4-16** mit einem PMI-Chromophor auf der Oberfläche. (298 K, DCM, 500 MHz).

4.2.3.3 Visualisierung der *para*-PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation

Die dreidimensionale Struktur der Dendrimerserie **4-16** bis **4-19** wird unter Verwendung des Programmpakets HyperChem 6.0 optimiert. Hierbei erfolgt die Energieminimierung analog der *meta*-substituierten Dendrimerserie, die unter *Kapitel 4.2.1.3* bereits beschrieben wurde. Aufgrund der sehr flachen Energiehyperfläche, die bei diesen Marmoleküle viele lokale Energieminima aufweist, lässt sich kein globales Minimum bestimmen. Die geometrieoptimierte Serie ist in *Abbildung 123* dargestellt. Der Radius und die Anzahl der Konstitutionsisomere sind in *Tabelle 16* aufgeführt. Der minimale Radius beträgt 2.22 nm und der maximale Radius 3.68 nm (vgl. *Abbildung 123*)

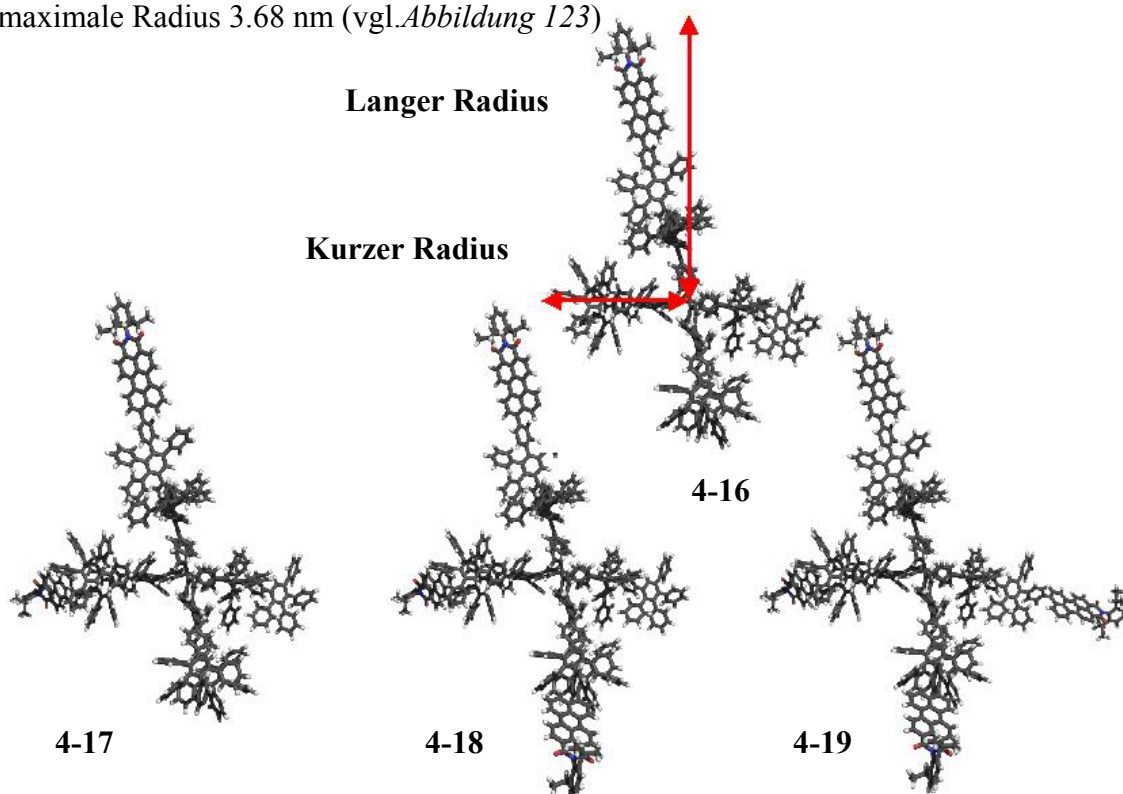


Abbildung 123: 3D-Darstellung der TdG2p-PMI₁₋₄-Serie

Tabelle 16: Überblick über die Anzahl möglicher Isomere für die homologe Dendrimerserie TdG2p-PMI₁₋₄.

	4-16	4-17	4-18	4-19
	(TdG2p-PMI ₁)	(TdG2p-PMI ₂)	(TdG2p-PMI ₃)	(TdG2p-PMI ₄)
Kurzer Radius [nm]	3.68			
Langer Radius [nm]	2.22			
Konstitutions- isomere	1	3	4	5

Im folgenden soll die Bildung von Isomeren besprochen werden. Der Nanoemitter **4-17** stellt ein Polyphenylen-Dendrimer der zweiten Generation dar, das zwei PMI-Substituenten auf der Oberfläche trägt. Im Prinzip kann der Chromophor vier verschiedene Positionen auf einem Dendrimerast einnehmen, woraus 16 verschiedene Isomere resultieren. Bei genauer Betrachtung der dreidimensionalen Struktur des Dendrimers **4-17** wird deutlich, daß die unterschiedlichen räumlichen Anknüpfungspunkte zur Bildung von zwei „extremen“ Isomerengruppen führen (Isomere mit geringem und hohem Interchromophorabstand), die sich im Hinblick auf den Abstand zwischen zwei PMI-Substituenten deutlich unterscheiden (vgl. *Abbildung 120*).

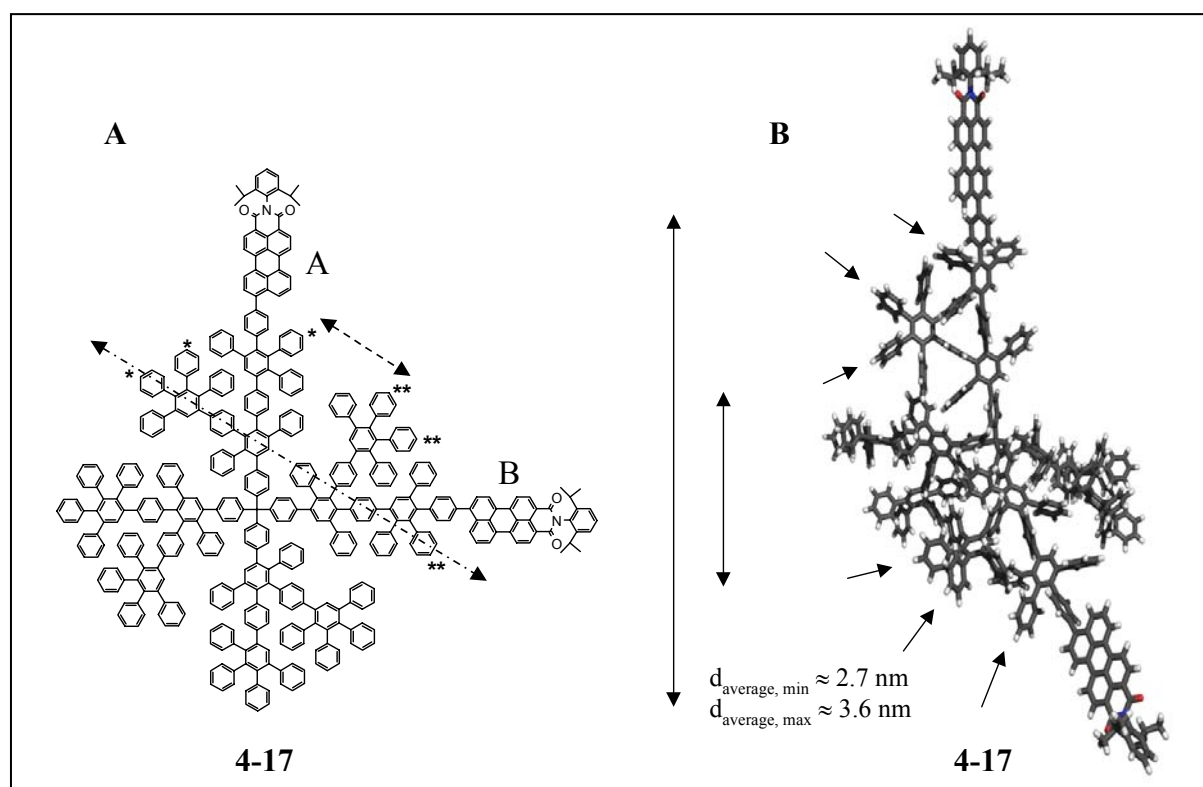


Abbildung 124A: Zweidimensionale Darstellung des Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation **4-17**, das zwei PMI-Substituenten auf der Oberfläche trägt. Beide Chromophore A und B können unterschiedliche Positionen auf der Dendrimeroberfläche einnehmen, die mit * und ** bezeichnet sind. **124B** zeigt die geometrieoptimierte⁸, dreidimensionale Struktur von **4-17**. Der mittlere Minimalabstand (Maximalabstand) zwischen den Chromophoren konnte durch Berechnung des Interchromophorabstands jedes einzelnen Konformers mit geringem

⁸ Die geometrieoptimierte Struktur wurde unter Verwendung des MMFF Kraftfelds des Spartan 1.05 Packets erhalten.

oder hohem Chromophorabstand und anschließender Mittelwertbildung erhalten werden. Schwellenwert ist hierbei der gesamte mittlere Abstand. Für den Minimalabstand konnte ein Wert von 2.7 nm (3.6 nm für den Maximalabstand) gefunden werden.

4.2.3.4 Optische Charakterisierung

Aus den Absorptions- und Emissionsspektren der homologen Dendrimerserie der zweiten Generation erkennt man deutlich, daß eine Erhöhung der Chromophorzahl keinen sichtbaren Einfluß auf die Spektren hat. Repräsentative Beispiele, die Modellverbindung mit einem Chromophor und für das Dendrimer mit vier Chromophoren auf der Oberfläche, sind in *Abbildung 125* dargestellt. Die Absorptionsspektren zeigen zwei Schwingungsmaxima bei 495 nm und 520 nm, und die Emissionsspektren weisen zwei Schwingungsmaxima bei 560 nm und 600 nm auf. Man erkennt keine spektralen Unterschiede im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Dendrimere der ersten Generation mit einem *para*-Substitutionsmuster.

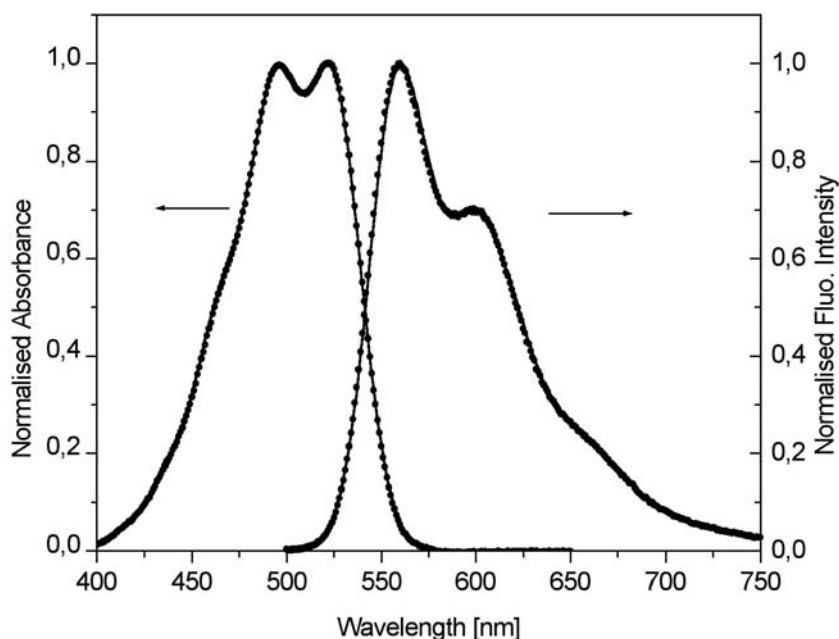


Abbildung 125: Absorptions- und Emissionsspektren der Modellverbindung **4-16** (TdG2p-PMI₁, durchgezogene Linie) und von **4-19** (TdG2p-PMI₄, Punkte).

Zeitaufgelöste Fluoreszenz

Das Abklingverhalten der Fluoreszenz wird für unterschiedliche Emissionswellenlängen aufgezeichnet und global analysiert. *Tabelle 17* zeigt, daß die Abklingspuren der Dendrimere

der zweiten Generation gut mit einer monoexponentiellen Korrelationsfunktion beschrieben werden können. Im Gegensatz zu den Dendrimern der ersten Generation mit *meta*-Substitutionsmuster oder denen der zweiten Generation beruhend auf dem Biphenylkern beobachtet man keine langsame Abklingkomponente bei 7.4 ns. Daraus folgt, daß analog den Dendrimern der ersten Generation mit *para*-Substitutionsmuster keine Isomere vorhanden sind, bei denen sich zwei Chromophore räumlich so nahe kommen, daß sie einen excimerähnlichen Zustand ausbilden können.

Tabelle 17: Fluoreszenzabklingzeit (τ_1) und relative Amplitude (α_1) der TdG2p-PMI₁₋₄ in Toluol, bei RT und $\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm aufgenommen.

Verbindung	τ_1 (ns)	α_1 (%)
4-16 (TdG2p-PMI ₁)	3.9	100
4-17 (TdG2p-PMI ₂)	3.9	100
4-18 (TdG2p-PMI ₃)	3.9	100
4-19 (TdG2p-PMI ₄)	3.9	100

Größe der Dendrimere

Die Kenntnis der Abklingzeit τ_1 von 3.9 ns erlaubt die Berechnung des Durchmessers der Dendrimere (mit $R_0 = 45$ Å). Dieser steigt gemäß den Ergebnissen der Molekülmechanik-rechnungen von 36 Å auf 39 Å für **4-19** (TdG2p-PMI₄) an (vgl. *Tabelle 17*).

Intramolekularer Energietransfer

Die durchgeführten zeitaufgelöste Fluoreszenz-Polarisationsexperimente weisen die typischen Merkmale für das Vorhandensein von Energietransferphänomenen zwischen den Chromophoren auf: So ist für Dendrimere mit mehr als einem Chromophor auf der Oberfläche eine biexponentielle Funktion notwendig, um eine Korrelation mit den experimentell ermittelten Anisotropieabklingspuren zu erzielen. An dieser Stelle erkennt man bereits einen deutlichen Unterschied zu den analogen Dendrimern der ersten Generation, für die an dieser Stelle nur eine monoexponentielle Korrelationsfunktion benötigt wurde.

Aus der biexponentiellen Funktion erhält man eine langsame und eine schnelle Depolarisationszeitkonstante. Die langsame Konstante liegt bei ca. 3.0 ns und bleibt annähernd unverändert. Sie bezieht sich auf eine Rotation des gesamten Moleküls, während die kurze Depolarisationskonstante (410 ps bis 280 ps) mit steigender Chromophorzahl von

410 ps auf 280 ps abnimmt und einen Energietransfer zwischen identischen Chromophoren beschreibt (*Tabelle 18*). Dieser Vorgang läßt sich, wie bereits beschrieben, im Rahmen der *Förster*-Theorie erklären.

Tabelle 18: Korrelationsparameter der Fluoreszenzanisotropie in Toluol ($\lambda_{\text{exc}} = 530$ und $\lambda_{\text{flu}} = 600$ nm) und mittlere Interchromophorabstände d_{FRET} .

Verbindung	r_0	Θ_1 (ns)	Θ_2 (ns)	β_1	β_2	β_2/r_0 (%)	d_{FRET} (Å)
4-17 (TdG2p-PMI ₂)	0.36	3.1	0.41	0.18	0.18	0.5	36
4-18 (TdG2p-PMI ₃)	0.36	2.7	0.31	0.14	0.22	0.61	37
4-19 (TdG2p-PMI ₄)	0.35	3.0	0.28	0.08	0.27	0.77	38

Aus *Gleichung 6 und 7* läßt sich der effektive Interaktionsradius (R_0) aus den optischen Spektren und der Fluoreszenzquantenausbeute des Donor-Chromophors (ϕ_D) ermitteln. Mit $\varepsilon_{\text{max}}/3 = 38300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_F = 98 \%$ und einem Brechungsindex $n = 1.496$ für Toluol erhält man ein Überlappungsintegral von $2.5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{nm}^4$. Die Berechnung des *Förster*-Radius (R_0) erfordert die Kenntnis des Orientierungsfaktors κ^2 , der hier nicht, wie für eine statistische Verteilung der Chromophore üblich, mit dem Wert $\kappa^2 = 2/3$ angenähert werden kann. Aus diesem Grund wurde der Orientierungsfaktor κ den 3D-Molekülstrukturen nach *Gleichung 11* entnommen. Hier muß allerdings in Betracht gezogen werden, daß bei der *Diels-Alder*-Cycloaddition Isomere mit unterschiedlichen Interchromophorabständen gebildet werden (vgl. *Kapitel 4.2.3.3*). Wie bereits beschrieben, können zwei verschiedene Gruppen von Isomeren unterschieden werden: Solche mit einem größeren Interchromophorabstand und solche mit einem geringen Abstand der Substituenten. Aus diesem Grund lassen sich auch zwei unterschiedliche Werte für κ^2 berechnen: Für ein Chromophorpaar, das einen großen Abstand voneinander aufweist, wird ein mittlerer Wert für κ^2 von 2.0 erhalten, während für die Gruppen von Farbstoffen, die einen geringen mittleren Abstand voneinander aufweisen, ein mittlerer Wert für κ^2 von 1.5

berechnet werden konnte. Für letztere Orientierung nehmen zwei Chromophore einen Winkel von ca. 87° zueinander ein, und es sollte ein schnellerer Transfer der Anregungsenergie stattfinden. Aus diesem Grund kann die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers k_{hopp} als ein mittlerer Wert für die Energieweitergabe der verschiedenen Isomere betrachtet werden. Diese mittlere Geschwindigkeitskonstante k_{hopp} kann nach *Gleichung 12* für das bereits diskutierte Modell des Energietransfers aus *Kapitel 4.2.2.4* berechnet werden. Man erhält einen Wert von 0.85 ns^{-1} , der im Vergleich zur ersten Dendrimer-Generation ungefähr fünfmal kleiner ist. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten k_{hopp} in Abhängigkeit vom ansteigenden Interchromophorabstand d_{FRET} bei Vergleich der ersten mit der zweiten Dendrimergeneration läßt sich gut anhand des *Förster*-Mechanismus beschreiben, da sie, wie theoretisch vorhergesagt, mit der sechsten Potenz des Abstands abfällt.

Weiter wurde untersucht, ob alle Chromophore zu gleichen Teilen miteinander in Wechselwirkung stehen. Dies kann anhand des Beitrags der Anisotropie β_2/r_0 überprüft werden, der nach *Gleichung 8* $(i-1)/i$ entsprechen sollte. Die Werte von β_2/r_0 für TdG2p-PMI₃ (61%) und TdG2p-PMI₄ (77%) stimmen gut mit den theoretisch erwarteten Werten (66% und 75%) überein, was auf eine vollständige Wechselwirkung zwischen allen vier Chromophoren hinweist.

Singlet-Singlet-Auslöschung der Fluoreszenz in der TdG2p-PMI₁₋₄-Reihe

„*Fluorescence-Upconversion*“-Messungen ermöglichen einen Einblick in die Dynamik des Energietransfers auf der femtosekundenauflösenden Zeitskala. Derartige Messungen wurden bereits in *Kapitel 4.2.1.4* detailliert beschrieben. Hier soll der Einfluß der Generation durch Vergleich von Dendrimeren der ersten und zweiten Generation mit jeweils einem oder vier Farbstoffen auf der Oberfläche studiert werden. Wie bei den PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimeren der ersten Generation konnten bei der zweiten Dendrimergeneration vier unterschiedliche, kinetische Prozesse detektiert werden, deren Zeitkonstanten in *Tabelle 19* zusammengefaßt sind.

Tabelle 19: Fluoreszenzabklingzeiten für Polyphenylen-Dendrimere der ersten und zweiten Generation mit jeweils einem und vier Farbstoffsubstituenten auf der Oberfläche (*Konstantgehaltener Wert während des Korrelationsvorgangs, **Variation mit der Fluoreszenzdetektionswellenlänge)

Verbindung	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	τ_4 (ps)*
4-11 (TdG1p-PMI ₁)	0.5...2**	6.3	110	4000
3-6 (TdG1p-PMI ₄)	0.5...2**	4.0	45	4000
4-16 (TdG2p-PMI ₁)	0.5...2**	6.0	50	4000
4-19 (TdG2p-PMI ₄)	0.5...2**	5.8	40	4000

Die erste Abklingzeit τ_1 verhält sich analog der ersten Abklingkomponente der Dendrimerserie der ersten Generation; sie variiert zwischen 500 fs bei kurzen Detektionswellenlängen bis zu 2 ps bei längeren Detektionswellenlängen und konnte somit nicht global untersucht werden. Bei den Dendrimern der ersten Generation wurde diese Komponente bereits einem *intramolekularen Schwingungs-Umverteilungsprozeß* (IVR) des elektronisch angeregten Zustands eines PMI-Chromophors zugeordnet^[34, 63]. Dieser findet nur in einem Chromophor statt und verhält sich dementsprechend unabhängig von der Generationszahl (vgl. 4.3.2.3, „Optische Eigenschaften von TdG1p-PMI₁₋₄“). Die vierte Abklingzeit wurde durch *Single Photon Counting*-Messungen bestimmt und liegt, wie bereits beschrieben, bei 3.9 ns; ihre Amplitude trägt wiederum den größten Teil zur Gesamtamplitude bei. Um Energietransferphänomene aufzuspüren, sollen im folgenden die Abklingzeiten τ_2 und τ_3 näher untersucht werden.

Die zweite Komponente τ_2 weist sowohl für den Monomhromophor TdG2p-PMI₁ **4-16** als auch für den Multichromophor TdG2p-PMI₄ **4-19** eine Zeitkonstante von ungefähr 6 ps auf. Ihre Amplitude repräsentiert 10 % bis 40 % der Gesamtamplitude. Die Zeitkonstante der dritten Komponente liegt für TdG2p-PMI₁ in der Größenordnung von 40 ps und trägt zu 10 % zur gesamten Amplitude bei (abhängig von der Detektionswellenlänge), während sie für TdG2p-PMI₄ 50 ps aufweist und zwischen 20 % und 35 % (wiederum abhängig von der Detektionswellenlänge) der Gesamtamplitude darstellt. In *Abbildung 126* sind die partiellen Amplituden α_i der Abklingzeiten τ_i des Monochromophors TdG2p-PMI₁ (**A**) und des Multichromophors TdG2p-PMI₄ (**B**) als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Man erkennt

bereits, daß sich die Amplituden α_2 und α_3 des Multichromophors deutlich von denen des Monochromophors unterscheiden. Die partiellen Amplituden α_2 und α_3 des Multichromophors steigen an und im Fall von α_3 wird sogar eine Änderung der Form der Funktion deutlich.

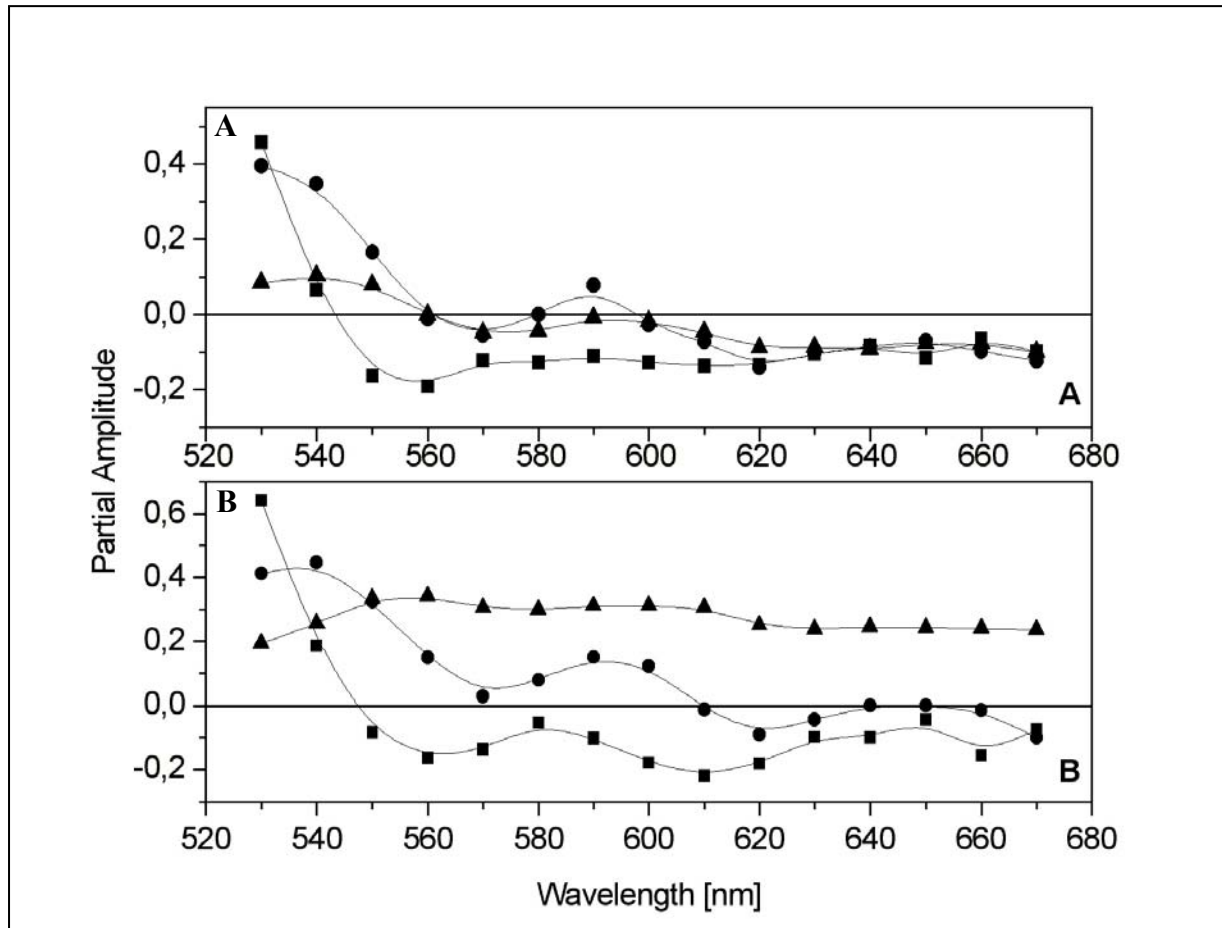


Abbildung 126: Abhängigkeit der partiellen Amplituden (α_1 , α_2 , α_3) der Abklingzeiten (τ_1 [■], τ_2 [●], τ_3 [▲]) der Dendrimere der zweiten Generation von der Wellenlänge. (A) Monochromophor der zweiten Generation TdG2p-PMI₁ und (B) Multichromophor der zweiten Generation TdG2p-PMI₄

Um zu verstehen, von welchen Faktoren die Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 abhängen, soll im folgenden der Einfluß der Detektionswellenlänge, der Generationszahl und der Einfluß vieler bzw. nur eines Chromophors auf ihre Amplituden α_2 und α_3 diskutiert werden.

Abbildung 127 zeigt die partielle Amplitude α_2 der Dendrimere der ersten und zweiten Generation mit einem bzw. vier Chromophoren auf der Oberfläche als Funktion der Wellenlänge. Die beiden Monochromophore der ersten und zweiten Generation weisen eine fast identische Kurvenform und Steigung auf. Demgegenüber zeigt der Multichromophor der

ersten Generation eine ausgeprägte Steigung der partiellen Amplitude α_2 . Dieses Verhalten wurde in *Kapitel 4.2.1.4* damit begründet, daß die Komponente τ_2 aus zwei Prozessen besteht: τ_{2A} wurde nach weiterführenden Experimenten einer Schwingungsrelaxation zugeordnet, während die Komponente τ_{2B} auf einer Wechselwirkung zwischen zwei Excitonen beruhte, die sich zur selben Zeit im Molekül befinden.

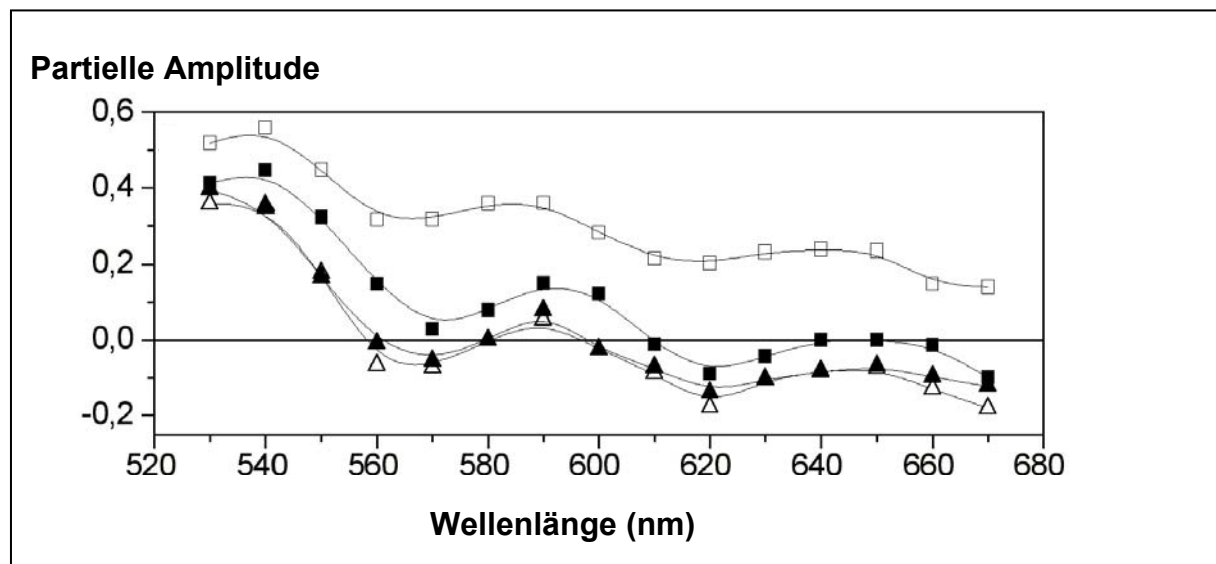


Abbildung 127: (A) Wellenlängenabhängigkeit der Amplitude α_2 der zweiten Komponente τ_2 für TdG1p-PMI₁[Δ], TdG1p-PMI₄[□], TdG2p-PMI₁[▲], TdG2p-PMI₄[■].

Dieser Prozeß führte zu einer Singulett-Singulett-Auslöschung dieser zwei angeregten Zustände, wobei ein erster angeregter Zustand und ein Grundzustand resultierten. Je mehr Chromophore das Dendrimer besitzt, desto höher ist der relative Beitrag der Auslöschung verglichen mit der Schwingungsrelaxation. Ob es sich bei dem hier beobachteten Effekt wirklich um denselben Auslöschungsprozeß wie bei den Dendrimeren der ersten Generation handelt, soll im folgenden überprüft werden.

Eine Variation der Anregungsenergie von ca. 20 nJ auf 200 nJ führt zu einer deutlichen Änderung der 6 ps Zeitkomponente τ_2 beim Multichromophor, während die zeitaufgelöste Fluoreszenz beim Monochromophor gleich bleibt (*Abbildung 128*). Bei niedriger Anregungsenergie nimmt die Fluoreszenzintensität des Multichromophors ungefähr den Zahlenwert des Monochromophors ein, während bei höherer Energie die Fluoreszenz des Multichromophors wesentlich schneller abklingt. Dieser Befund deutet darauf hin, daß es sich hier tatsächlich um einen Singlett-Singlett-Auslöschungsprozeß handelt, da die relative Bedeutung dieses Prozesses mit abnehmender Anregungsenergie ebenfalls sinken sollte.

Eine Singlett-Singlett-Auslöschung der Fluoreszenz läßt sich demnach sowohl bei Dendrimeren der ersten als auch der zweiten Generation nachweisen, nur ist dieser Prozeß bei Dendrimeren der zweiten Generation wesentlich schwächer ausgeprägt. In beiden Fällen kann dem Auslöschungsprozeß eine Zeitkonstante von ca. 6 ps zugeordnet werden. Die Tatsache, daß man diesen Effekt bei dem Dendrimer höherer Generation überhaupt wiederfindet, ist erstaunlich, da die Interchromophorabstände des Dendrimers der zweiten Generation sich eigentlich deutlich von denen der ersten Generation unterscheiden sollten.

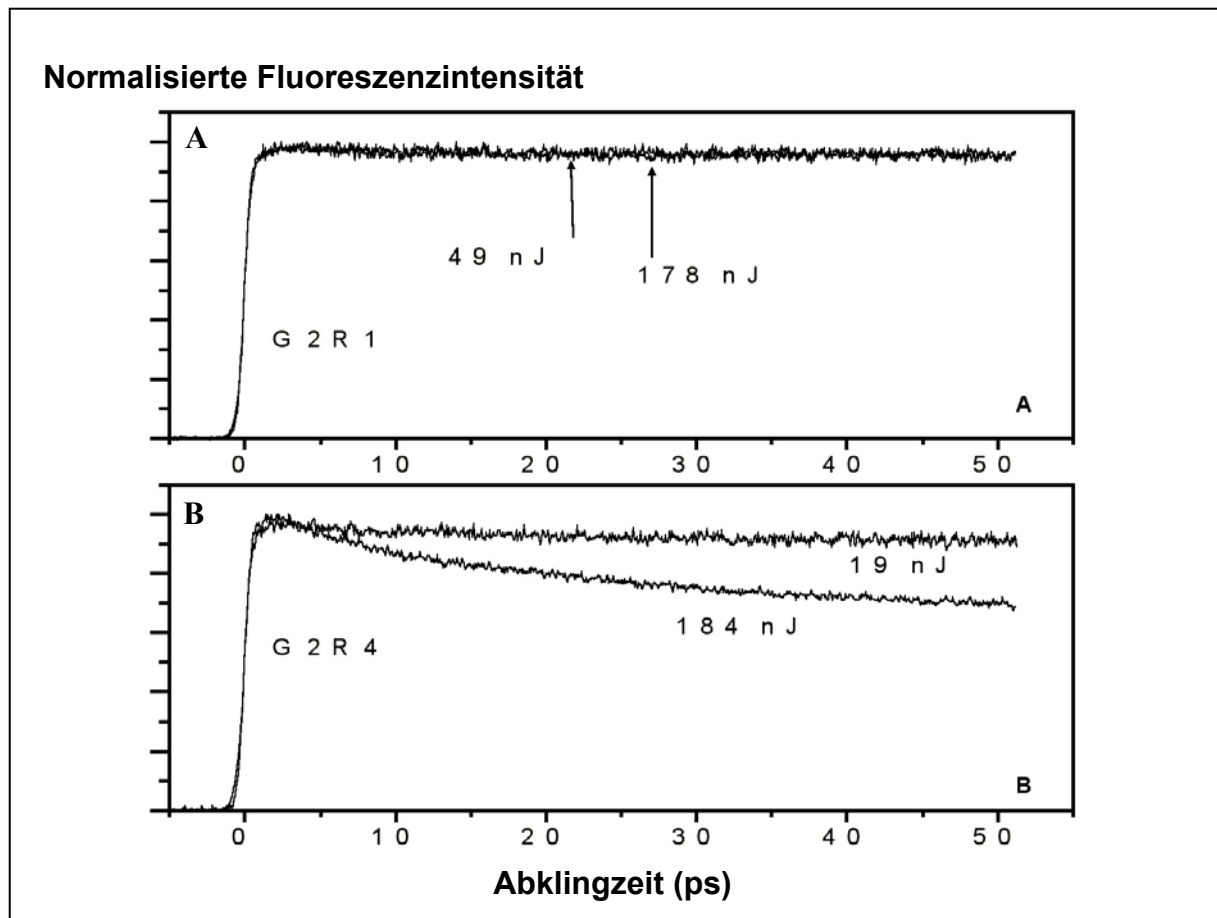


Abbildung 128: Vergleich der zeitaufgelösten Fluoreszenzintensität der Komponente τ_3 , aufgenommen für niedrige und hohe Anregungsenergie (wie bezeichnet).

(A) Monochromophor TdG2p-PMI₁ bei 590 nm

(B) Multichromophor TdG2p-PMI₄ bei 590 nm.

Abbildung 129 zeigt die partielle Amplitude α_3 als Funktion der Detektionswellenlänge. Die Form der Amplitudenspektren von TdG1p-PMI₁, TdG2p-PMI₁ und TdG1p-PMI₄ sind nahezu identisch, TdG2p-PMI₄ hingegen weist eine ähnliche Form, aber eine wesentlich größere Amplitude auf. Dieser Effekt scheint somit nur bei Multichromophoren der zweiten

Generation aufzutreten und muß demnach in einen direkten Zusammenhang mit dem vergrößerten Abstand zwischen den Chromophoren stehen.

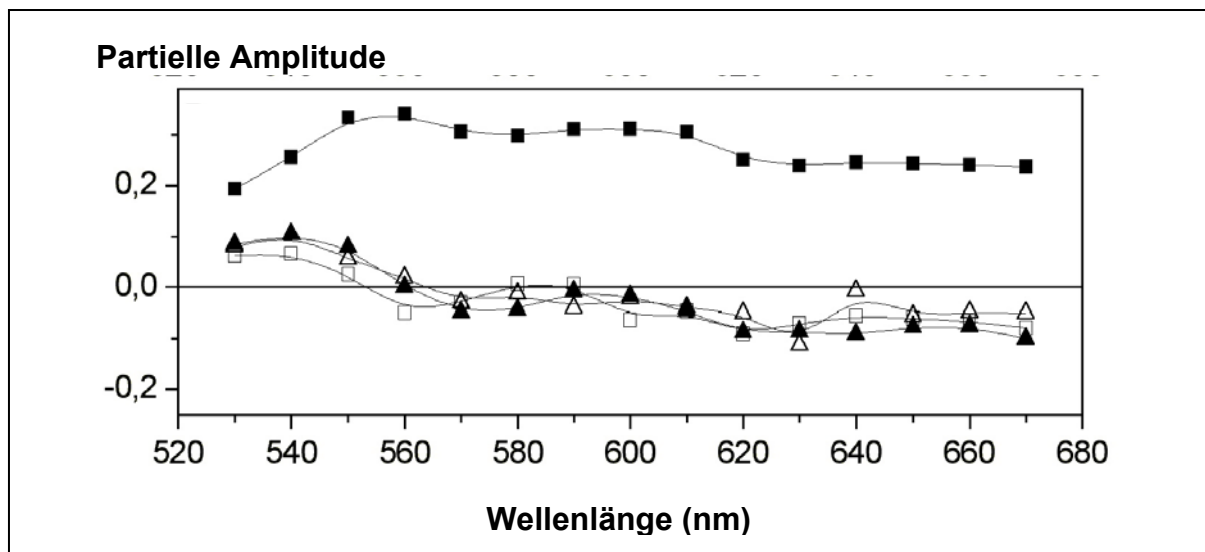


Abbildung 129: Wellenlängenabhängigkeit der Amplitude a_3 der dritten Komponente τ_3 für TdG1p-PMI₁[Δ], TdG1p-PMI₄[□], TdG2p-PMI₁[▲], TdG2p-PMI₄ [■].

Abbildung 130 zeigt die Abhängigkeit der partiellen Amplitude als Funktion der Anregungsenergie für die Wellenlänge 590 nm (Abbildung 130A) und 630 nm (Abbildung 130B). Im Gegensatz zu den partiellen Amplituden α_3 der Monochromophore der ersten und zweiten Generation verhält sich die partielle Amplitude der 40 ps Komponente τ_3 von TdG2p-PMI₄ abhängig von der Anregungsenergie. Aufgrund dieser Abhängigkeit kann diese Komponente einem zweiten, unabhängigen Auslöschungsprozeß zugeordnet werden. Dieses photophysikalische Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem, das für die Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation (mit meta- und para-Substitutionsmuster) bereits berichtet wurde, da bei den Dendrimern der ersten Generation immer nur ein Fluoreszenzauslöschungsprozeß beobachtet werden konnte. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten eines zweiten Auslöschungsprozesses in TdG2p-PMI₄ besteht in der Bildung unterschiedlicher Isomere. Die möglichen Isomere des Dendrimers der zweiten Generation unterscheiden sich wesentlich „extremer“ in Bezug auf den Abstand ihrer Chromophorsubstituenten als dies für Dendrimere der ersten Generation der Fall ist, für die nur ein Auslöschungsprozeß beobachtet wurde.

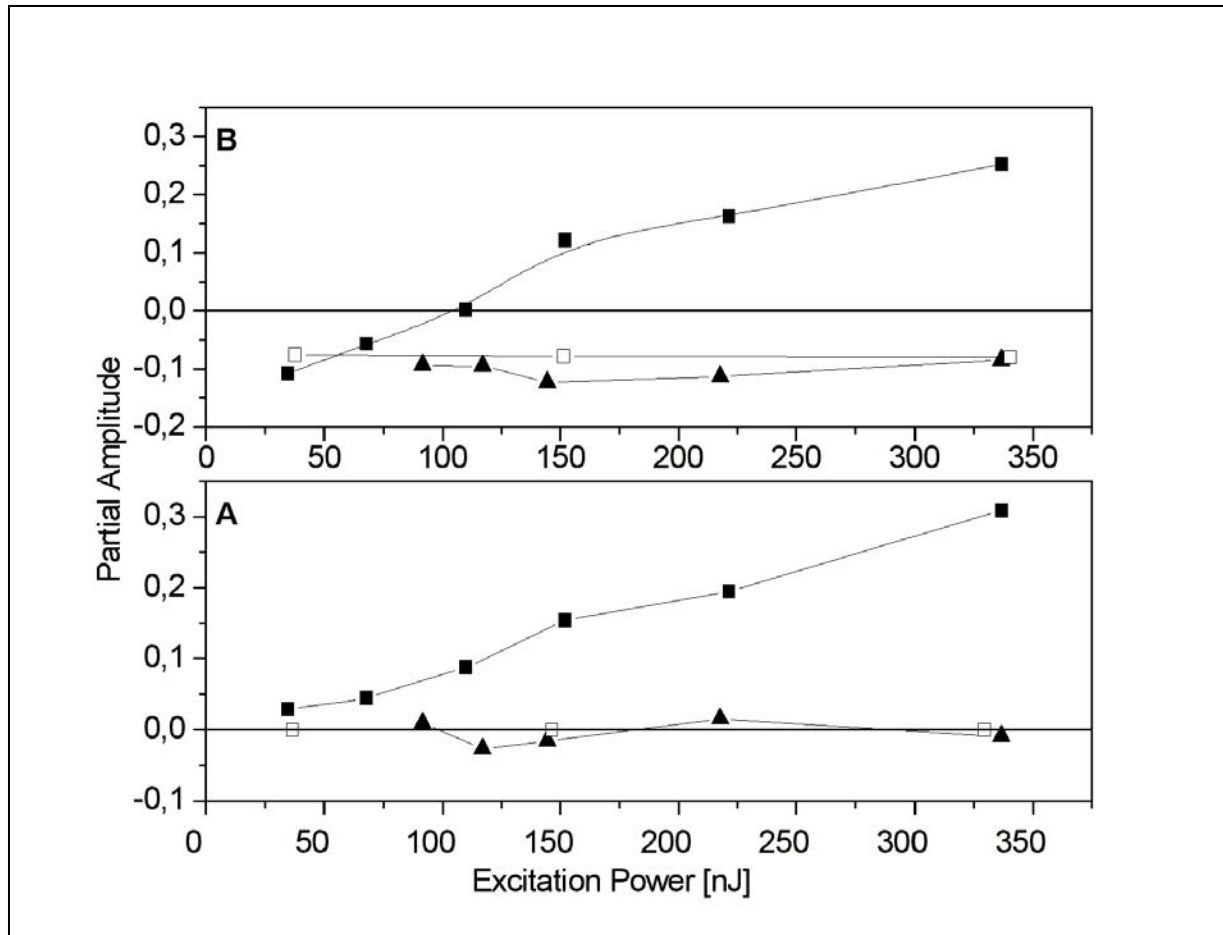


Abbildung 130: Die partielle Amplitude a_3 der dritten Komponente als Funktion der Laseranregungsenergie für TdG2p-PMI₄ [■], TdG2p-PMI₁ [▲], TdG1p-PMI₄ [□] und TdG1p-PMI₁ [△] bei einer Beobachtungswellenlänge von (A) 590 nm und (B) 630 nm.

Dendritische Multichromophore der zweiten Generation weisen somit einen schnellen (ca. 5 ps) und einen langsamen (ca. 50 ps) Auslöschungsprozeß auf. Der schnelle Auslöschungsprozeß besitzt dieselbe Größenordnung wie der Auslöschungsprozeß, welcher für die Multichromophore der ersten Generation gefunden wurde und kann somit einer Chromophor-Wechselwirkung auf kurzem Abstand zugeordnet werden. Der langsame Auslöschungsprozeß beruht demnach auf einer Wechselwirkung eines Chromophorpaars mit einem langen Interchromophorabstand. *Abbildung 124* zeigt die dreidimensionalen Darstellungen von zwei willkürlich gewählten, „extremen“ Isomeren, die einen langen und einem kurzen Interchromophorabstand aufweisen.

Durch die Synthese von dendritischen Multichromophoren der zweiten Generation ist es erstmals gelungen, zwei verschiedene Gruppen von Isomeren mittels photophysikalischer Analysemethoden am *Ensemble* zu untersuchen, zu klassifizieren und möglichen dreidimensionalen Strukturen zuzuordnen. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß es sich bei den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten i.d.R. „nur“ um numerische Mittelwerte eines Isomerengemisches handelt. Allerdings lassen sich die Isomere anhand der Meßergebnisse klassifizieren und ermöglichen somit ebenfalls einen Einblick in das physikalische Verhalten unterschiedlicher Isomerengruppen. Weiterhin wird ersichtlich, daß es sich bei den bereits diskutierten Dendrimeren der ersten Generation ebenfalls um Isomerengemische handelt, die gemittelte physikalische Zahlenwerte liefern. Die einzelnen Isomere der Dendrimere der ersten Generation unterscheiden sich in Bezug auf ihre zeitaufgelösten Spektren von den Dendrimeren der zweiten Generation nicht, so daß man besonders bei den *para*-substituierten Dendrimeren der ersten Generation letztendlich von einer räumlich wesentlich *besser definierten* Anordnung der Chromophore sprechen kann. Ein detaillierter Vergleich zwischen den hier präsentierten Multichromophoren basierend auf einem Polyphenylen-Dendrimergerüst und anderen, bereits beschriebenen dendritischen Multichromophoren und Polymeren befindet sich am Ende von *Kapitel 4* in *Abschnitt 4.3.7*. In *Abschnitt 4.3.6.3* werden ferner die Schwierigkeiten bei der Interpretation photophysikalischer Ergebnisse aufgrund des Vorhandenseins von statistischen Isomerengemischen bei *Polyphenylen-Dendrimeren* der Auswertung photophysikalischer Studien an *flexiblen dendritischen Multichromophoren* kritisch gegenübergestellt.

Zusammenfassung

- Die Geschwindigkeitskonstante der Energieweitergabe ist bei den Dendrimern der zweiten Generation ungefähr *fünfmal* niedriger als bei den Dendrimern der ersten Generation
- Der Energietransfer kann nach der *Förster*-Theorie erklärt werden
- Zwei unterschiedliche Gruppen von Isomeren konnten photophysikalisch unterschieden werden: Solche mit einem kleinen und solche mit einem großen Interchromophorabstand.
- Für beide Isomergruppen von TdG2p-PMI₄ konnten zwei verschiedene Orientierungsfaktoren κ^2 bestimmt werden: $\kappa^2(1) = 1.5$ und $\kappa^2(2) = 2.0$

Für die para-PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation wurden fünf unterschiedliche, kinetische Prozesse detektiert:

- 1) Eine interne Schwingungsrelaxation
- 2) Eine Schwingungs- und Lösungsmittelrelaxation
- 3) Intermolekulare Wechselwirkungen
- 4) Fluoreszenz
- 5) Zwei Singulett-Singulett-Auslöschungsprozesse, die nur bei Dendrimern mit mehr als einem Chromophor auf der Oberfläche detektiert werden können:
 - a) Der erste, schnelle Auslöschungsprozeß tritt sowohl bei Dendrimern der ersten Generation als auch der zweiten Generation auf und kann der Isomerengruppe mit geringem Interchromophorabstand zugeordnet werden.
 - b) Ein zweiter, langsamerer Auslöschungsprozeß kann nur für Dendrimere der zweiten Generation beobachtet werden und findet zwischen einem Chromophorpaar statt, das einen großen Abstand voneinander aufweist.

4.3 Dendritische Lichtsammler

4.3.1 Einleitung

In den vergangenen Jahren wuchs das Interesse, die Schlüsselschritte des Photosyntheseprozesses nachzuahmen und zu verstehen.^[65, 66] Wie in der Einleitung zu *Kapitel 4* bereits diskutiert, werden dabei einzelne Lichtquanten von den Pigmenten in der Peripherie eines solchen Proteinkomplexes absorbiert und zum Reaktionszentrum im Inneren weitergeleitet, so daß man in diesem Zusammenhang auch von Lichtsammlerproteinen spricht, deren Aufgabe der effiziente Transfer von Lichtenergie ist. Eine komplizierte Abfolge von Elektronentransferprozessen führt schließlich zu einer Ladungstrennung in der photosynthetisch aktiven Membran und damit zum Aufbau eines elektrochemischen Potentials, also zur Umwandlung von Sonnen- in elektrische Energie.

Dabei verdienen der entscheidende Begriff des Energietransfers sowie seine Effektivität und Kinetik eingehendere Betrachtung. Als *Energietransfer* bezeichnet man die strahlungslose Übertragung von elektronischer Anregungsenergie von einem angeregten Donor auf einen Akzeptor, der sich im Grundzustand befindet. Die beiden möglichen Mechanismen nach *Förster* und nach *Dexter* wurden bereits in *Kapitel 4.1.2* eingehend behandelt. Die *Effektivität* oder *Ausbeute* eines derartigen Transfers bezeichnet das Verhältnis aus vom angeregten Donor zum Akzeptor überführte Energie zur Gesamtenergie, die vom Donor absorbiert wurde. Notwendige Bedingung für einen *Energietransfer* ist dabei die Resonanzbedingung, also die spektrale Überlappung zwischen der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors. Besonders hohe *Effektivitäten* werden für einen *gerichteten* oder *vektoriellen Energietransfer* beobachtet. Dieser kommt zustande, wenn sich zwischen der Peripherie und dem Zentrum ein Energiegradient befindet, so daß energiereiches Licht in der Peripherie absorbiert wird und an Chromophore, die energieärmeres Licht absorbieren, weitergeleitet werden kann. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die theoretische Studien von *Klafter* et al. zu nennen, die vorhersagten, daß ein Energietransfer von der Peripherie zu dem Zentrum, der auf einem willkürlichen, nicht zielgerichteten Weg erfolgt, weniger produktiv sein sollte als ein gerichteter und aus mehreren Transferschritten bestehender Prozeß.^[80-82] Ebenso steigern eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, ein geringer Abstand zwischen Energiedonor und –akzeptor, eine optimale geometrische Orientierung sowie eine vorteilhafte Architektur (siehe *Abschnitt 4.3.2*) der einzelnen Chromophore die Ausbeute des Energietransfers. Die Kinetik eines solchen Energietransfers wird am besten durch die *Energietransferrate* k , einer Geschwindigkeitskonstante, charakterisiert, die signifikant von der intrinsischen Lebensdauer des angeregten Zustand des Energiedonnors abhängt. Die hier

kurz vorgestellten Begriffe sollen im folgenden anhand von synthetischen Lichtsammlern eingehender erläutert werden, da inzwischen zahlreiche makromolekulare Systeme verwirklicht wurden, die in der Lage sind, Lichtenergie zu sammeln und weiterzuleiten, um beispielsweise chemische Reaktionen auszuführen. So konnten von *Guillet* et al. sogenannte *Photozyme* (*photochemical enzymes*) dargestellt werden, die aus einer Mischung hydrophober und hydrophiler Komonomere bestehen.^[67] Das typische Strukturmotiv bestand hierbei aus Polyelektrolyten mit integrierten Chromophoren, welche die Anregungsenergie für weitere Reaktionen an organische Substrate weiterleiteten. Obwohl sich letztere tief unter der Oberfläche des makromolekularen Knäuls befanden, konnte ein Energietransfer beobachtet werden. *Gust* et al. synthetisierten eine Reihe von Carotinoidporphyrin-Diaden, um Energietransferprozesse der Photosyntheseapparate „vereinfacht“ darzustellen und zu untersuchen.^[68] Weiterhin wurde versucht, Polymere mit geeigneten Chromophoren auszustatten, die dann als Sammler für Solarenergie fungieren sollten.^[69, 70] *Watkins* und *Fox* berichteten zum Beispiel über die Lichtsammeleigenschaften eines wohldefinierten Blockkopolymers, das Dimethylanilin und Naphthyl- oder Phenanthrylchromophore enthält.^[71] Die berechnete Ausbeute des Energietransfers wurde für das Naphthylsystem mit einem maximalen Wert von $\phi_{ET} \approx 39\%$ angegeben. Interessante Systeme sind auch die Polypyridinbausteine in Polypyridin- $Ru(bpy)_2$ -Komplexen von *Yamamoto* et al.; leider wurden hier weder Quantenausbeuten des Energietransfers noch Geschwindigkeitskonstanten angegeben, so daß eine Abschätzung der Effizienz derartiger Systeme nicht möglich ist.^[72] Es stellte sich allerdings schnell heraus, daß Polymere, die aus linearen Ketten bestehen, keine geeignete Architektur aufweisen, um als effiziente Lichtsammler zu wirken. Zum einen erwies es sich als schwierig, Polymere mit einem Energiegradienten auszustatten, und zum anderen bestehen die meisten Polymere aus flexiblen Ketten, wodurch leicht Excimere gebildet werden können, die dann ebenfalls als Energiefälle dienen können.

Aus diesen Gründen wurde in letzter Zeit verstärkt versucht, definierte und globulare Makromoleküle für die Synthese effizienter Lichtsammler heranzuziehen. So ist es nicht verwunderlich, daß sich in diesem Zusammenhang ein Augenmerk auf Dendrimere richtete. Allein die äußere Erscheinungsform dieser sphärischen und strukturperfekten Makromoleküle suggeriert ihre mögliche Verwendung als Antennensysteme, bei denen die Anregungsenergie von der Peripherie zu einem fokalen Punkt weitergeleitet werden kann. *Balzani* et al. veröffentlichten 1992 die ersten dendritischen Multichromophore, die einen intramolekularen Energietransfer aufzeigten.^[73, 74] Sie waren in der Lage, selektiv unterschiedliche Metall- und Ligandenkombinationen in das Gerüst von Dendrimern einzuführen. Die Energien der

Bandlücken dieser Metallkomplexe, die sich auf verschiedenen Positionen des Dendrimers befanden, wurden sowohl durch das Metall selbst als auch durch den verwendeten Liganden beeinflusst. Diese, aus Metallkomplexen aufgebauten Dendrimere boten erstmals die Möglichkeit eines kontrollierten Energietransfers von den inneren Einheiten in Richtung Peripherie, welcher ausschließlich nach dem *Dexter*-Mechanismus beschrieben werden konnte. Der umgekehrte Weg erwies sich allerdings als wesentlich schwieriger zugänglich.^{[74,}

^{75]} In diesen wegweisenden Arbeiten konnte das Konzept des intramolekularen Energietransfers eindrucksvoll demonstriert werden, wenngleich die synthetisierten Dendrimerarchitekturen nicht als Analoga der Lichtsammelsysteme betrachtet werden können, da hier kein unidirektionaler Energietransfer vom Dendrimergerüst zu einem einzelnen, zentralen Akzeptor erfolgt.

Moore et al. konnten als erste einen unidirektionalen Energietransfer von einem dendritischen Gerüst zu einem Farbstoffkern nachweisen, indem sie ein Dendrimer mit zwei, bei unterschiedlicher Wellenlänge absorbierenden Funktionalitäten darstellten.^[76] Sie verwendeten für den Dendrimeraufbau einen unsubstituierten Perylenkern, von dem ausgehend das Dendrimerwachstum erfolgte. Als Gerüst wählten sie Poly(phenylacetylen)-Dendrone, die als weitere „Chromophoreinheiten“ bezeichnet wurden. Somit können derart synthetisierte Dendrimere nicht nur als Kaskadenmoleküle mit einem isolierten Farbstoffkern, sondern auch als Multichromophore mit einer Farbstoffperipherie und einem Farbstoffzentrum betrachtet werden. Nach einer Anregung der äußeren Acetyleneinheiten bei 312 nm wurde ein sehr effizienter Energietransfer von der Peripherie zum Zentrum beobachtet, was sich darin äußerte, daß ausschließlich die Emission des Perylenfarbstoffs beobachtet werden konnte, während die der Dendrimeräste nahezu quantitativ unterdrückt wurde.^[77] Der hier beobachtete Energietransfer begründet sich auf einen Energiegradienten, der zwischen den Außenbereichen und dem Zentrum des Dendrimers auftritt. Weiterhin war es möglich, ein Dendrimer zu synthetisieren, das aufgrund einer stetig ansteigenden Konjugationslänge in jedem Teilsegment des Dendrimergerüsts einen gerichteten Energiegradienten ausbildet (*Abbildung 131b*), der einen starken Einfluß auf die Energietransferrate hat.^[78, 79] Durch die Synthese dieses Moleküls konnten insbesondere theoretischen Studien von *Klafter* et al. experimentell verifiziert und erweitert.^[80-82] Den theoretischen Studien entsprechend konnten *Moore* et al. eine stark erhöhte Energietransferrate für das Dendrimer **4-20** beobachten. Eine genauere Betrachtung des Energietransfermechanismus erwies sich allerdings als sehr komplex, da aufgrund des kreuzkonjugierten Dendrimergerüsts die spektrale Überlappung der optischen Spektren der

„Chromophoreinheiten“ nicht bestimmt werden konnte, wodurch keine Aussage getroffen werden konnte, nach welchem Mechanismus der Energietransfer stattfindet.

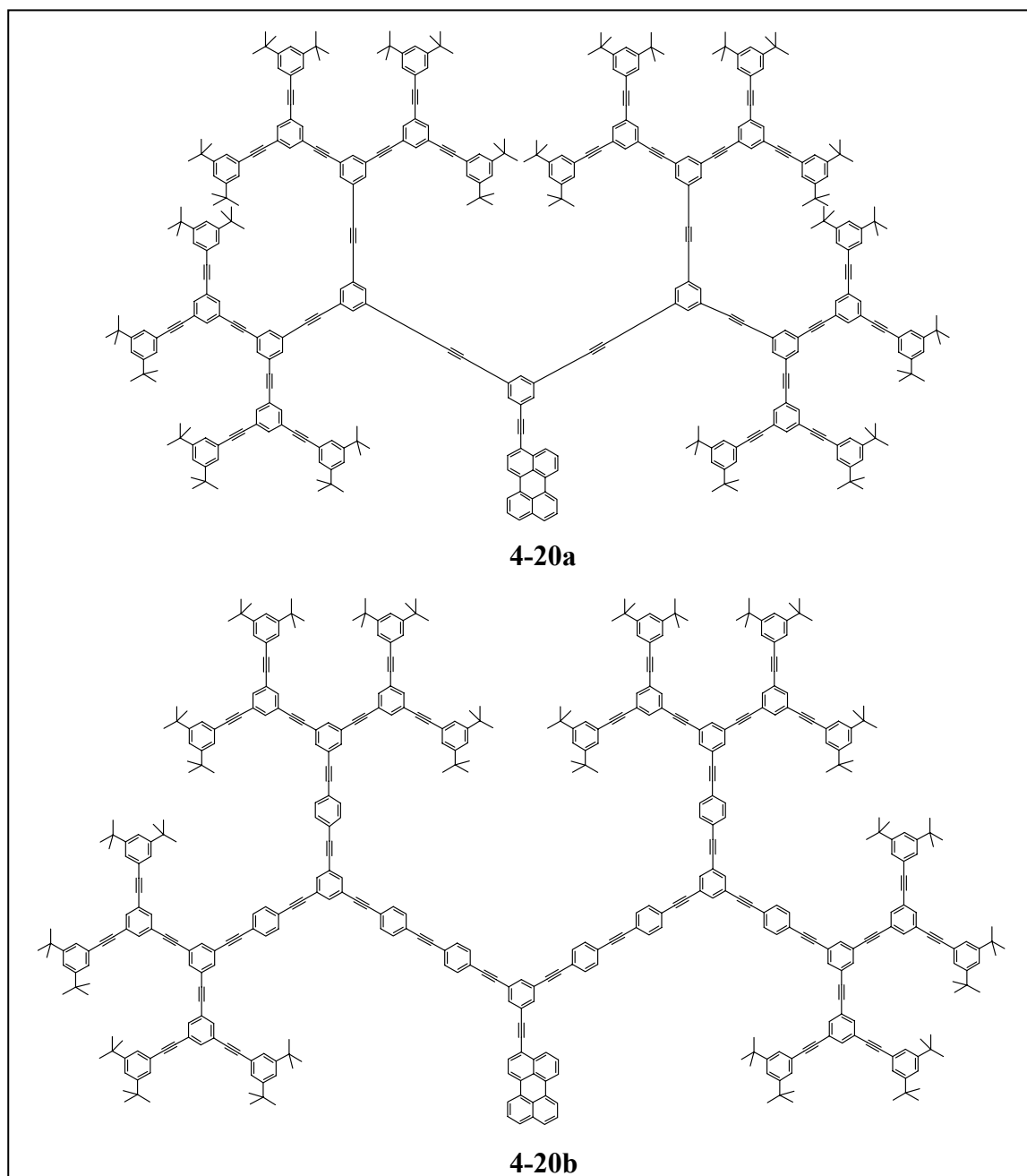


Abbildung 131: Chemische Strukturen der Phenylacetylen-Dendrimere mit einem Perylenkern **4-20a**) ohne Energiegradienten **4-20b**) mit Energiegradienten.

Die Synthese von Dendrimern, die zwei unterschiedliche Chromophortypen auf der Oberfläche tragen, wurde bisher nur rudimentär untersucht. Wenn man von zahlreichen metallhaltigen Dendrimern absieht, auf die in diesem Kapitel nicht näher eingegangen werden soll, dann sind die von *Fréchet* et al. veröffentlichten dendritischen Multichromophore die einzigen Beispiele für Dendrimere, bei denen der Energietransfer

unabhängig vom Dendrimergerüst untersucht werden konnte.^[83] Es gelang ihnen, attraktive Lichtsammler der Generation eins bis vier zu synthetisieren, die nicht nur einen Chromophor im Kern, sondern auch weitere Chromophore in der Peripherie aufwiesen.^[84] Sie verwendeten Aryletherstrukturen als Dendrimergerüst, in das zwei verschiedene, käufliche Coumarinfarbstoffe eingeführt werden konnten, welche in der Vergangenheit auch häufig als Laserfarbstoffe verwendet wurden. Das Chromophorpaar wurde so ausgewählt, daß die Emission der äußeren Donoren mit der Absorption des inneren Akzeptors stark überlappt (Resonanzbedingung). Die Effizienz des Energietransfers, der wahrscheinlich nach dem *Förster*-Mechanismus abläuft, wurde für das G1- bis G3-Dendrimer mit nahezu 100% angegeben; ein leichter Abfall war nur für das G4-Dendrimer zu verzeichnen.^[85, 86] Detaillierte photophysikalische Studien zu diesen Systemen wurden bereits veröffentlicht, doch sind die neuen physikalischen Erkenntnisse aufgrund der Komplexität dieses flexiblen Systems nur äußerst begrenzt (vgl. Diskussion in *Kapitel 4.1.6.2*), da für die Interpretation des Energietransfers nach dem *Förster*-Mechanismus die gegenseitige Orientierung der Chromophore und ihre Abstände voneinander unbedingt bekannt sein müssen.^[87] Dies gilt im besonderen für die, ebenfalls von *Fréchet* publizierten, lichtsammelnden, selbstorganisierten Monolagen, die eine noch wesentlich undefinierte, dreidimensionale Struktur aufweisen und sich somit physikalischen Betrachtungen vollständig entziehen.^[88]

Abbildung 132 zeigt die chemische Struktur eines dendritischen Multichromophors bestehend aus zwei verschiedenen Coumarinchromophoren und die eines Dendrimers, das sowohl Coumarineinheiten als auch ein Oligothiophen in sich vereint. Bei letzterem kann durch Variation des Oligomerisierungsgrades die Emissionswellenlänge des Makromoleküls justiert werden.^[89] Derartige Dendrimere konnten bereits erfolgreich für den Aufbau von *Light Emitting Diodes* (LEDs) herangezogen werden.^[90, 91]

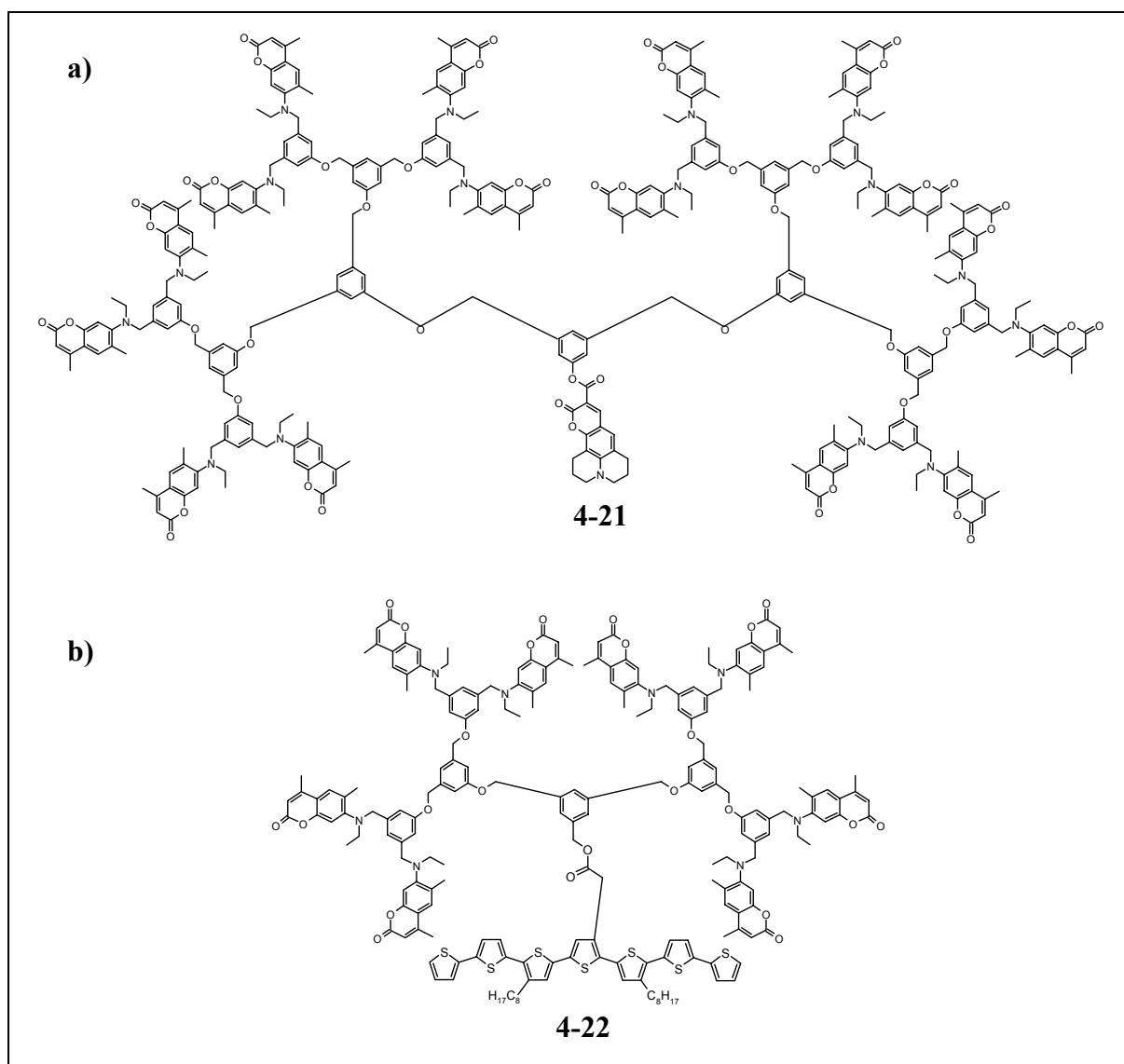


Abbildung 132: Multichromophorsysteme von *Fréchet* et al. **a)** Dendrimer der vierten Generation, das 16 Coumarindonoren in der Peripherie und einen Coumarinakzeptor am fokalen Punkt trägt. **b)** Dendrimer der dritten Generation mit acht Coumarindonoren auf der Oberfläche und einem Heptathiophen im Fokus.

Im folgenden sollen einiger wichtige Kriterien für das Design effizienter maromolekularer Lichtsammlerarchitekturen resümiert werden, bevor die Zielsetzung dieses Kapitels motiviert wird.

4.3.2 Rationales Design eines optimalen Lichtsammlers

Die Synthese makromolekularer Architekturen, wie beispielsweise der in diesem Kapitel thematisierten Lichtsammler und molekularen Antennen, ist ein synthetisch aufwendiges Unterfangen. Für einen effizienten Energietransfer mit einer hohen Quanteneffizienz ist die „richtige“ geometrische Anordnung der Chromophore genauso entscheidend wie die Auswahl der geeigneten Farbstoffsubstituenten selbst. Damit ein Donorchromophor seine Energie an einen Akzeptorchromophor weiterleiten kann, muß neben anderen wichtigen Kriterien (vgl. *Kapitel 4.3.1*) das Emissionsspektrum des Donors einen ausreichende spektrale Überlappung mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors aufweisen. Aus diesem Grund lassen sich geeignete Donor-Akzeptorpaare in einer ersten Näherung bereits aus bekannten, optischen Spektren der einzelnen Chromophore abschätzen. Weniger offensichtlich ist die Entscheidung, in welcher geometrischen Anordnung sich die Chromophore zueinander befinden sollten.

4.3.2.1 Verschiedene Multichromophorarchitekturen

In der Literatur wurden bereits diverse Synthesen von Chromophorarchitekturen bestehend aus Multiporphyrineinheiten berichtet. *Abbildung 133* zeigt einen Überblick über strukturell unterschiedliche Donor-Akzeptoranordnungen, welche in der Vergangenheit eingehend spektroskopisch untersucht wurden.^[92] Eine lineare Anordnung von neun Zink-Tetraphenylporphyrinmolekülen (*Zn-TPP*) als Energiedonoren und einem Tetraphenylporphyrin (*TPP*, freie Base) als Energieakzeptor (*Abbildung 133 A*) weist eine Quanteneffizienz (QE) von 63 % auf. Demgegenüber steht eine wesentlich höhere Quanteneffizienz für zyklische Systeme: 76 % für Typ B- und 84 % für Typ C-Anordnungen (für neun Zn-TPP-Chromophore und einen Zn-TPP-Chromophor).^[92] Die erhöhte Effizienz der zyklischen verglichen mit einer linearen Architektur kann auf die verminderte Anzahl an Energietransferschritten zwischen dem entferntesten Energiedonor und dem -akzeptor zurückgeführt werden. Weiterhin erhöht sich die Anzahl der möglichen Wege, auf denen ein Energietransfer vom Donor zum Akzeptor oder von den Donoren **D** zu **D*** stattfinden kann. Verzweigte Anordnungen wie **D** und **E** (*Abbildung 133*) weisen die höchsten Quanteneffizienzen auf: 91 % für *Typ D*- und 98 % für *Typ E*-Anordnungen. Der Hauptunterschied zwischen der zyklischen und der verzweigten Anordnung besteht darin, daß bei der letzteren viele Energiedonoren direkt mit dem Energieakzeptor verknüpft sind.^[92]

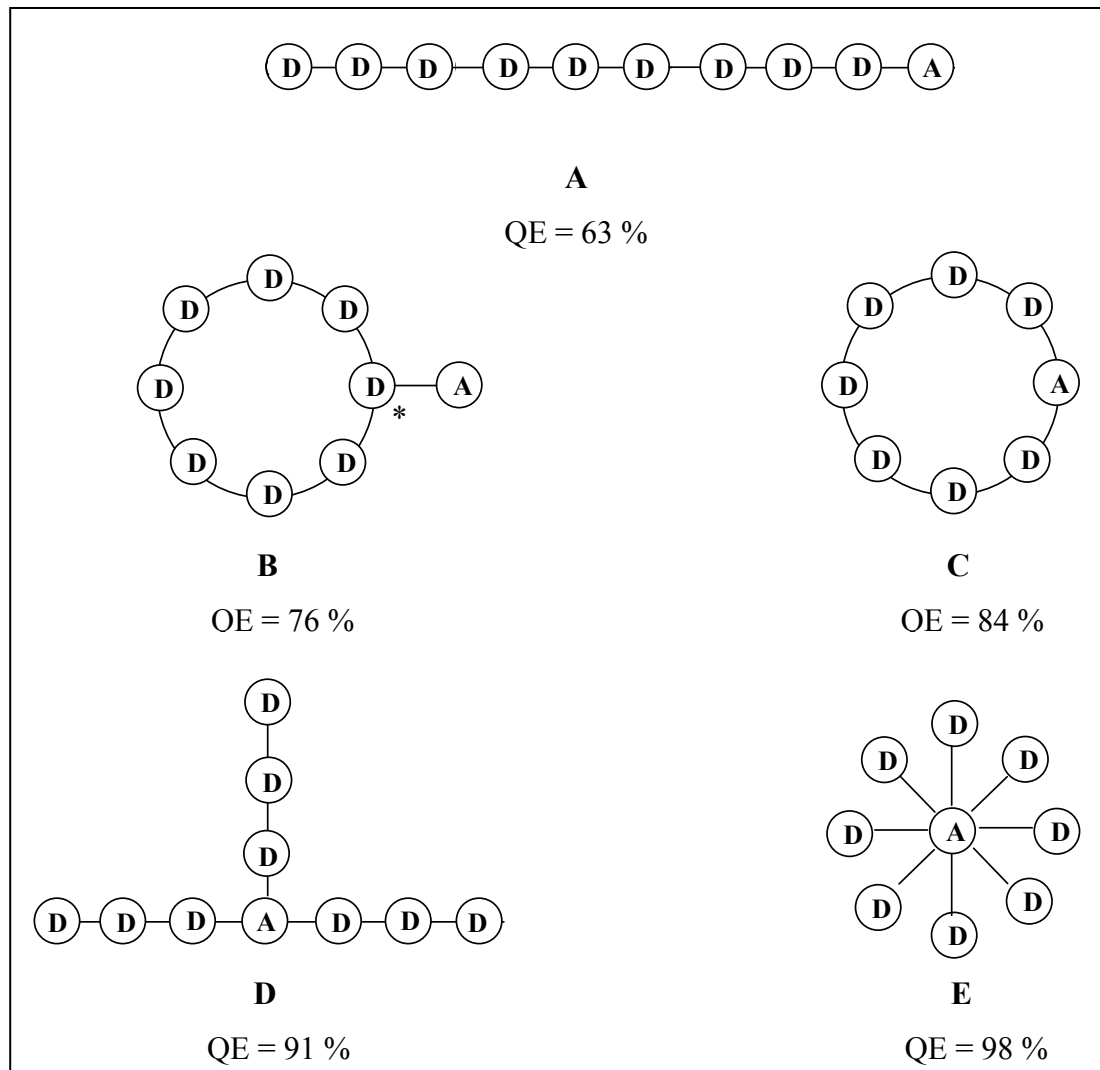


Abbildung 133: Darstellung des Einflusses der Architektur auf die Quanteneffizienz (QE) des Energietransfers in Richtung einer vereinzelter Energiefalle in einem linearen (**A**), zyklischen (**B**, **C**) und verzweigten System (**D**, **E**).^[92]

4.3.2.2 Kinetisches Modell des Energietransfers in Multichromophoranordnungen

Die erhöhte Effizienz verzweigter Architekturen lässt sich erst verstehen, wenn man die Kinetik des Energietransfers von mehreren Donorsubstituenten auf einen Akzeptorchromophor betrachtet. Dies sei am Beispiel eines Multichromophors bestehend aus zwei Energiedonoren und einem Energieakzeptor (**D-D-A**) gezeigt. Unter der Voraussetzung, daß ein Energietransfer nur zwischen benachbarten Chromophoren stattfindet (vgl. *Abbildung 134*), können die folgenden Energietransferprozesse in Betracht gezogen werden: Ein Energietransfer zwischen Energiedonoren **D** (k_1 , k_{-1}), ein Energietransfer zum terminalen

Akzeptor (k_2), eine Relaxation des Singulettzustands der Donoren (k_3) oder eine Relaxation des Akzeptors (k_4).

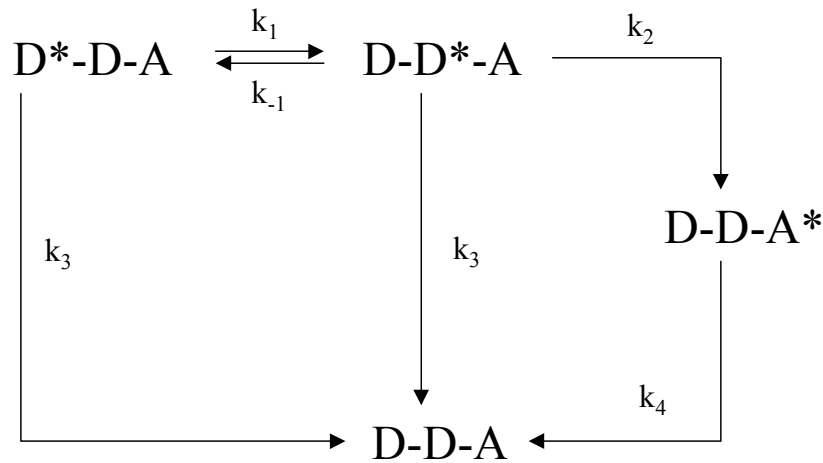


Abbildung 134: Photodynamik des Energietransfers zwischen zwei Energiedonoren und einem Energieakzeptor und dazugehörige Geschwindigkeitskonstanten. k_1/k_{-1} beschreibt ein dynamisches Gleichgewicht und k_2 , k_3 und k_4 stellen irreversible Prozesse dar. X^* kennzeichnet einen Chromophor X im angeregten Zustand.

Der Energietransfer zwischen einzelnen Chromophoren steht also in einem ständigen Wettbewerb mit der intrinsischen Lebensdauer des angeregten Zustands. Aus diesem Grund kann ein signifikanter Anstieg der Quanteneffizienz nur dann erfolgen, wenn ein System eine minimale Anzahl unproduktiver Energietransferschritte aufweist (beispielsweise *Typ E* aus *Abbildung 133*). Dies kann u.a. durch einen Energietransfer zwischen unterschiedlichen Chromophoren erreicht werden. *Abbildung 135* zeigt eine Chromophorkaskade bestehend aus je drei unterschiedlichen Donoranordnungen (D_1 , D_2 , D_3), die jeweils wieder aus vier identischen Chromophoren ($D_1-D_1-D_1-D_1$) bestehen, und einem terminalen Energieakzeptor A . Chromophore desselben Typs sind isoenergetisch und verhalten sich derart, daß $K = k_1/k_{-1} = 1$ gilt. Ein Energietransfer zwischen unterschiedlichen Chromophoren ist durch einen Schritt nach unten auf der Energieleiter gekennzeichnet und verläuft somit irreversibel mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 . Die Geschwindigkeitskonstante k_3 beschreibt eine Relaxation der Donorchromophore und die Geschwindigkeitskonstante k_4 demgemäß eine Relaxation des Akzeptorchromophors. In einer Chromophorkaskade kann also die Effizienz drastisch gesteigert werden, wenn der Prozeß mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 vergleichsweise schnell abläuft, da so die Anzahl unproduktiver Zerfallswege k_3 drastisch reduziert werden kann. Dieses vereinfachte kinetische Modell verdeutlicht, daß die Effizienz von Multichromophoren gesteigert werden kann, wenn sie verschiedene Energiedonoren in der „richtigen“ räumlichen Anordnung aufweisen.

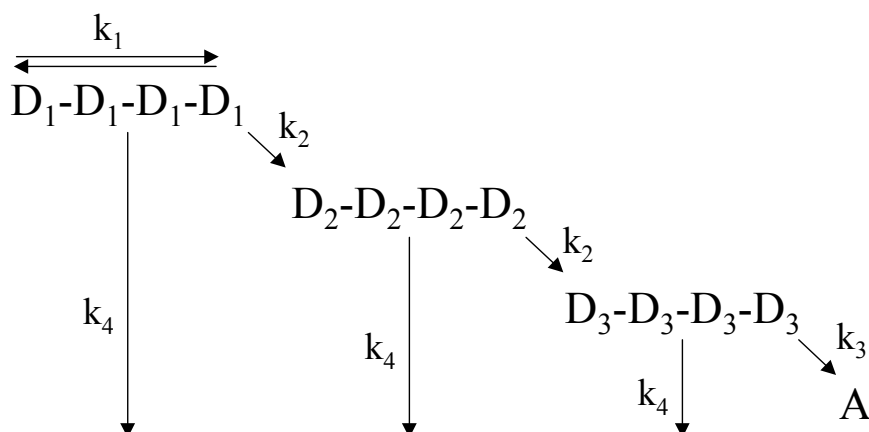


Abbildung 135: Chromophorkaskade bestehend aus 13 Farbstoffen oder Pigmenten (12 Energiedonoren und einem Energieakzeptor) und den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten.

4.3.2.3 Motivation für das Design neuartiger Chromophorarchitekturen

Wie soll nun ein idealer Lichtsammeler aussehen und welche neuen Erkenntnisse erhofft man sich von seiner Synthese? Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß eine verzweigte Architektur vom Typ D und E aus *Abbildung 133* zu einem effizienteren Lichtsammeler im Vergleich mit einer linearen Anordnungen führt. Aus diesem Grund sollte dendritischen Molekülen gegenüber linearen Polymerstrukturen der Vorzug gegeben werden. In der Einleitung dieses Teilkapitels wurde auf bereits existierende, verzweigte Multichromophorsysteme hingewiesen. Starre Strukturen wie die Multiporphyrinanordnungen wurden in der Vergangenheit besonders intensiv untersucht.^[92-94] Diese definierten Makromoleküle zeichnen sich allerdings häufig durch eine nahezu zweidimensionale, d.h. planare Geometrie aus und erlauben somit keine Aussage über das Verhalten von dreidimensionalen Chromophoranordnungen. Desweiteren findet der Energietransfer bei diesen Systemen aufgrund einer Konjugation des Bindeglieds zwischen den Farbstoffeinheiten nach dem *Dexter*-Mechanismus statt.^[95] Ein Energietransfer nach dem *Dexter*-Mechanismus ist aber nur über einen geringen Interchromophorabstand hinweg effizient, was zu einer deutlichen Einschränkung hinsichtlich der geometrischen Anordnung der Chromophore selbst führt und häufig eine theoretische Betrachtung des Energietransfers erschwert. Ähnliches gilt auch für die von *Moore* et al. dargestellten Phenylacetylen-Dendrimere, für welche noch immer nicht geklärt werden konnte, ob der Energietransfer nach dem *Dexter*- oder nach dem *Förster*-Mechanismus stattfindet. Ein besonders wichtiger Punkt ist weiterhin, daß die geringe Fluoreszenzquantenausbeute der sehr häufig verwendeten

Porphyrinchromophore^[92-94] spätere Anwendungen als photonische Materialien, LED (*light emitting diodes*), Fluoreszenzsensoren oder Signalverstärker limitiert. Die wenigen bekannten, dendritischen Multichromophorarchitekturen, die einen Energietransfer nach dem *Förster*-Mechanismus ermöglichen, wie beispielsweise die Coumarin-Dendrimere von *Fréchet* et al., basieren auf einem flexiblen Grundgerüst, das die Ausbildung von intramolekularen Excimeren ermöglicht, die dann wiederum als Energiefalle dienen können. Auch ist hier eine kinetische Betrachtung des Energietransfers nur schwer möglich, da der Ort der Chromophore im Makromolekül unbekannt ist. Besonders die „natürlichen“ Lichtsammelkomplexe weisen häufig eine dreidimensionale Anordnung ihrer Chromophoreinheiten auf, welche durch die umgebende Proteinmatrix eine festgelegte und somit „starre“ Ausrichtung erfahren. Bis heute existieren nur wenige synthetische Multichromophore, die diese Anforderungen erfüllen und sich somit ähnlich wie ihre „natürlichen“ Analoga verhalten sollten. In dieser Hinsicht sollte die Synthese von Multichromophoren basierend auf einem rigiden, dreidimensionalen Polyphenylen-Dendrimergerüst neue photophysikalische Erkenntnisse über die Wechselwirkungen und Energietransferprozesse in natürlichen Lichtsammelkomplexen ermöglichen.

Design der Chromophore eines neuen Lichtsammlers

Aufgrund des bereits gewonnenen, photophysikalischen Verständnisses von PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimeren und deren erfolgreicher Verwendung in der SMS soll dieser Chromophor auch für den Aufbau eines neuartigen Lichtsammlers basierend auf einem Polyphenylen-Dendrimergerüst herangezogen werden. Wenn der PMI-Chromophor als Energiedonor wirkt, dann wäre aufgrund der guten spektralen Überlappung ein Terrylenchromophor beispielsweise ein geeigneter Energieakzeptor, und es sollte ein Energietransfer vom Perylen zum Terrylen stattfinden können. Ein derartiger Multichromophor sollte sich besonders für SMS-Untersuchungen eignen, da beide Chromophore eine hohe Photostabilität aufweisen und bei wesentlich längeren Wellenlängen absorbieren und emittieren als die herkömmlichen, in der SMS verwendeten Matrices. In der Vergangenheit konnte bereits ein sehr effizienter Energietransfer zwischen einem Perylendonor und einem Terrylenakzeptor demonstriert werden, die durch einen Alkylspacer miteinander verbunden sind (*Abbildung 136*).^[96] Dieses Molekül erwies sich als außerordentlich photostabil und es konnte ein Energietransfer vom Perylendonor zum Terrylenakzeptor am Einzelmolekül verfolgt werden.

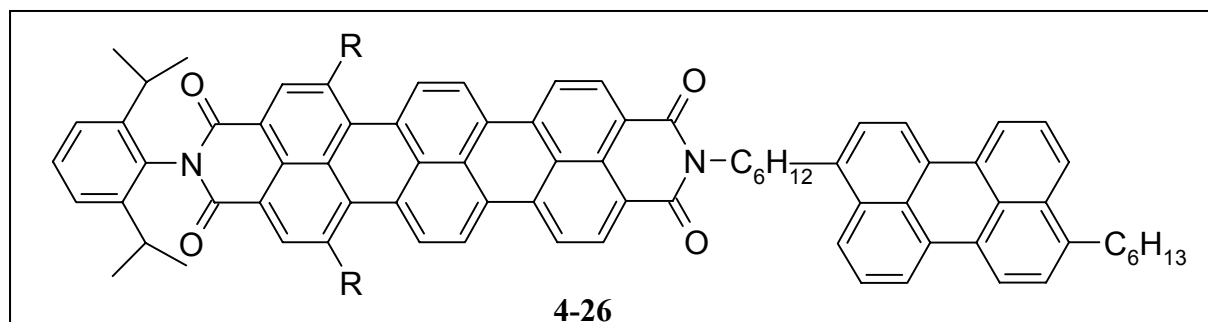


Abbildung 136: Bichromophor nach *Schlichting*, der aus einem Terrylentetracarboximid- und einem Perylenchromophor besteht.^[96]

Design der geometrischen Anordnung der Farbstoffe auf dem Dendrimergerüst

Abbildung 133 kann man entnehmen, daß die verzweigten Chromophoranordnungen **D** und **E** die höchste Quanteneffizienz besitzen. Inspiriert von diesen Erkenntnissen sollen im folgenden zwei unterschiedliche Multichromophorarchitekturen verwirklicht werden, die ähnliche Geometrien wie **D** und **E** aufweisen. Eine mögliche Farbstoffanordnung zeichnet sich dadurch aus, daß sich sowohl Energiedonor als auch Energieakzeptor auf einer „Kugeloberfläche“ in nahezu demselben Abstand voneinander befinden (vgl. *Abbildung 137A*). Hierfür werden Rylenchromophore benötigt, die eine einzige aktive Funktion für die Kupplung an das Dendrimer aufweisen. Anschließend soll versucht werden, einen Akzeptorchromophor ins Zentrum des Dendrimers einzuführen, während sich die Donorchromophore auf einer Kugeloberfläche in einem definierten Abstand vom Kern entfernt befinden (vgl. *Abbildung 137B*). Faszinierend wäre es weiterhin, eine Chromophorkaskade bestehend aus unterschiedlichen Energiedonoren aufzubauen, an welcher dann die Ausbildung eines Energiegradienten von der Peripherie zum Zentrum studiert werden könnte.

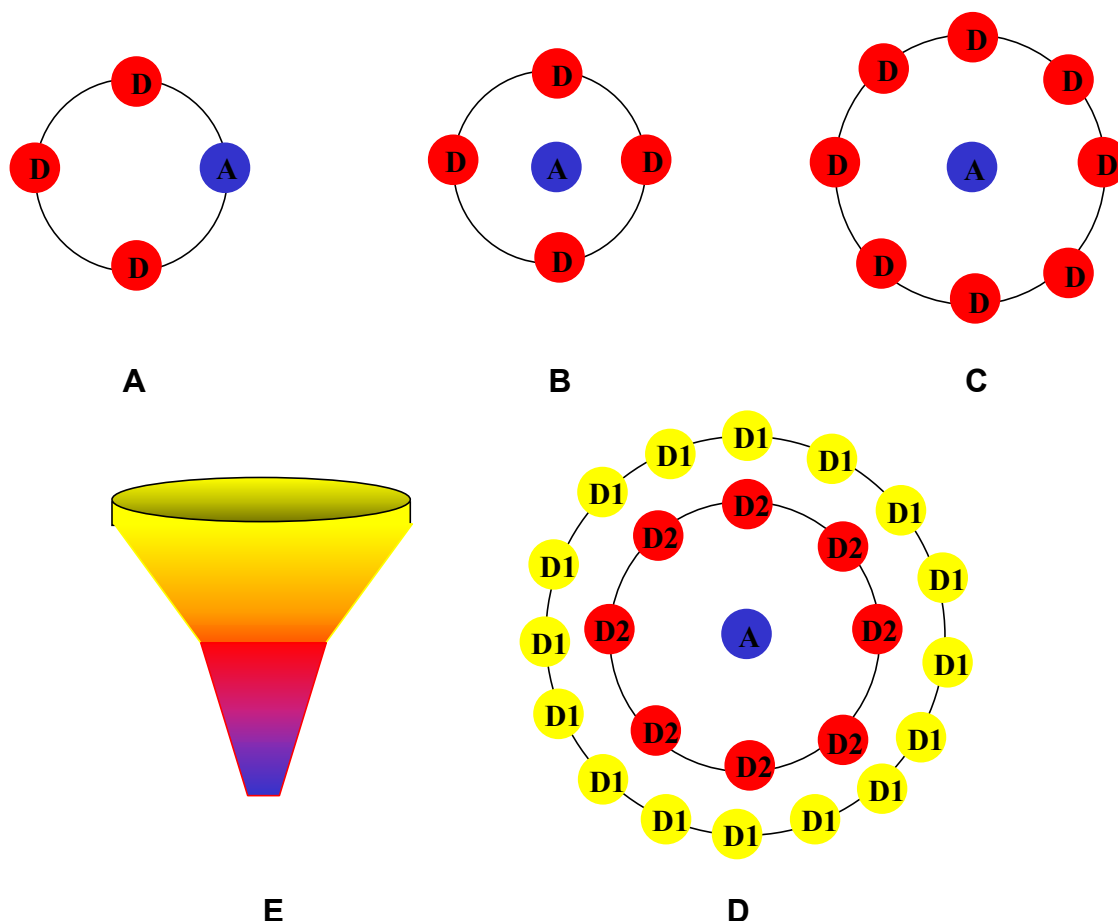


Abbildung 137: Unterschiedliche Chromophoranordnungen bestehend aus Energiedonoren und -akzeptoren, die in diesem Kapitel realisiert werden sollen. **A** bis **C** stellen Multichromophordiaden dar, **D** bezeichnet eine Multichromophortriade und **E** zeigt symbolisch einen Trichter zur Verdeutlichung des Energiegradienten in **D** (Lichtsammler). Kreise von verschiedener Farbe kennzeichnen unterschiedliche Chromophore, Kreise einheitlicher Farbe stellen identische Chromophore dar. D_n steht für einen Donorchromophor des Typs „n“, A bezeichnet einen Energieakzeptor.

4.3.3 Multichromophore bestehend aus BTI- und PMI-Substituenten

In diesem Abschnitt soll die Synthese eines neuartigen Multichromophors basierend auf der geometrischen Anordnung **A** (Abbildung 137) vorgestellt werden. Bei dieser Anordnung befinden sich alle Chromophore auf der Oberfläche des Polyphenylen-Dendrimers. Um den Aufbau eines strukturperfekten Moleküls zu gewährleisten, sollen auch hier Cyclopentadienonbausteine, welche den Chromophor tragen, Anwendung finden. Die Synthese PMI-substituierter Cyclopentadienone wurde bereits ausführlich in *Kapitel 2* beschrieben. Einen geeigneten Terrylenchromophor zu finden, der nur eine weitere Funktion für eine Kupplung an das Tetraphenylcyclopentadienon aufweist, erwies sich als schwierig.

Einzig das von *A. Herrmann* dargestellte *BTI-Br* (*Einleitung, Abbildung 17*)^[97] war synthetisch zugänglich. Unfunktionalisiertes BTI (*Einleitung, Abbildung 17*) läßt sich über eine mehrstufige Synthesesequenz in mäßigen Ausbeuten darstellen^[98] und wurde mir von *A. Herrmann* freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Kupplung des bromfunktionalisierten BTI-Chromophors (*BTI-Br*) an den Cyclopentadienonbaustein **2-34**, der einen Boronsäureester trägt, erfolgt unter den in *Kapitel 2.3.1.2* beschriebenen Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten.

4.3.3.1 Synthese eines Lichtsammlers bestehend aus PMI- und BTI-Chromophoren

Die Synthese von **4-25** beginnt mit einer *Diels-Alder*-Reaktion eines Cyclopentadienons **2-33**, das den PMI-Chromophor trägt, mit dem teilgeschützten Tetraederkern **2-6**, dessen Synthese bereits in *Kapitel 2.3.1.2* beschrieben wurde. Sie findet in siedenden *o*-Xylol unter den bereits beschriebenen Standardbedingungen statt. Nach Beendigung der Reaktion schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM als Eluens an, die **4-23** als roten Feststoff in 89 % Ausbeute liefert. Die Entschützung der verbleibenden Tips-Schutzgruppe wird mit 2 eq NH_4F und katalytischen Mengen Bu_4NF in THF erreicht und ist nach einer Reaktionszeit von maximal drei Stunden beendet. Längere Reaktionszeiten reduzierten die Gesamtausbeute an **4-24** drastisch. Die Aufreinigung erfolgt durch zweimaliges Waschen des Reaktionsgemisches mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ und DCM, danach wird das Produkt aus MeOH gefällt und getrocknet. **2-24** entsteht in 83 % Ausbeute als roter Feststoff. Zuerst wurde versucht, die letzte *Diels-Alder*-Reaktion unter den Standardbedingungen durchzuführen. Hierbei entsteht neben dem Zielmolekül **4-25** auch das Dendrimer **4-13** (*Kapitel 4.2.2.1, Abbildung 107*) als Nebenprodukt, welches nur drei PMI-Chromophore und keinen BTI-Farbstoff auf der Oberfläche trägt. Dies deutet darauf hin, daß die Einfachbindung zwischen Dendrimergerüst und dem BTI-Farbstoff teilweise gespalten werden kann, was sich mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie verfolgen läßt. Eine erfolgreiche Durchführung dieser Reaktion gelingt nur, wenn man die Reaktionszeit auf sechs Stunden verkürzt und sie bei einer leicht erhöhten Reaktionstemperatur in Diphenylether/*o*-Xylol (1:1) bei 180°C durchführt. Die Aufreinigung erfolgt durch Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel. Als erstes wird der Überschuß an BTI-substituiertem Cyclopentadienon **2-34** mit Aceton als Eluens abgetrennt; der Multichromophor zeigt ein schlechtes Laufverhalten bei einer Verwendung von Aceton als Eluens und bleibt somit auf der Säule zurück. Nach Abtrennung von **2-34** eluiert man geringe Mengen von **4-11** (TdG1p-

PMI₃) mit DCM als Laufmittel. Der Multichromophor **4-25** kann im Anschluß daran mit THF oder einer Mischung aus Toluol/Ethylacetat (5:1) eluiert werden.

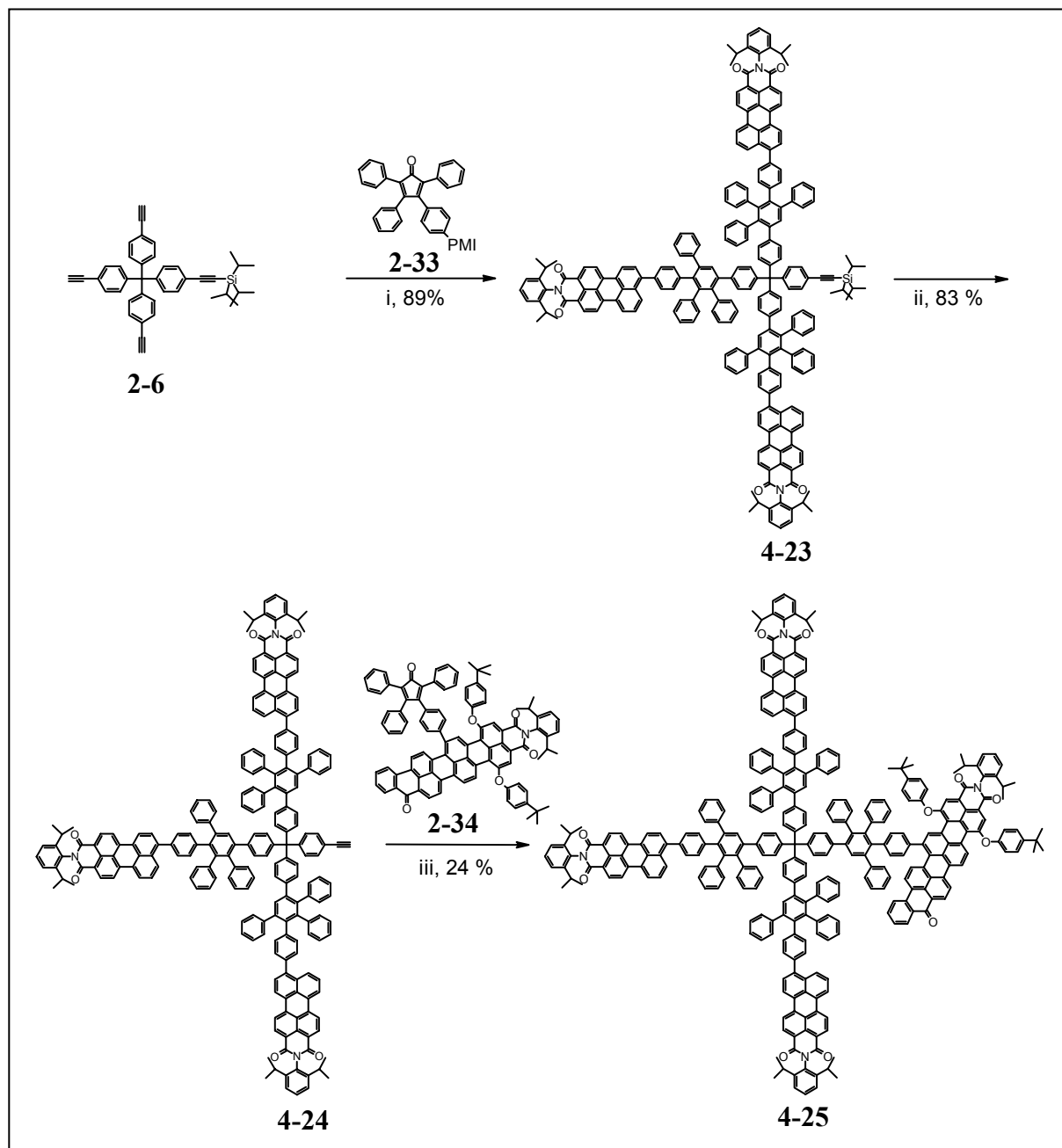


Abbildung 138: Synthese eines Lichtsammlers bestehend aus PMI- und BTI-Chromophoren. i: 1.25 Äquivalente **2-33** pro Ethynylfunktion von **2-6**, o-Xylol, 170°C, 12 Std., Argon-Atmosphäre. ii: 2 Äquivalente NH_4F , Bu_4NF (katalytisch), THF, 2 Std., Argonatmosphäre. iii: 1.5 Äquivalente **2-34**, Diphenylether/o-Xylol (1:1), 190°C, 8 Std.

Man erhält einen violetten Feststoff, der bei -15°C unter Lichtausschluß gelagert werden sollte. Vor Verwendung dieser Verbindung für die im Anschluß vorgestellten photophysikalischen Meßmethoden sollte sie mittels Dünnschichtchromatographie mit DCM als Laufmittel auf Unversehrtheit geprüft werden. Spaltprodukte sind als rotes und blaues Signal auf der DC-Platte gut erkennbar, während der Bichromophor als violetter Startfleck zurückbleibt. Bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß ist diese Verbindung aber wenige Tage stabil und kann in dieser Zeit studiert werden. Diese Beobachtungen verdeutlichen allerdings, daß zwar die einzelnen Komponenten des Multichromophors (Polyphenylen-Dendrimergerüst, Rylenchromophore) jeweils eine außerordentliche chemische und thermische Stabilität aufweisen, es aber aufgrund der sehr gespannten Einfachbindung zwischen dem BTI-Chromophor und dem Polyphenylen-Dendrimergerüst zu einem thermisch induzierten Bindungsbruch kommt, durch welchen die Langzeitbeständigkeit dieses Moleküls stark herabgesetzt wird. *Abbildung 139* zeigt das verwirklichte Zielmolekül **4-25** und das zugrundeliegende Konzept der räumlichen Anordnung der einzelnen Chromophore.

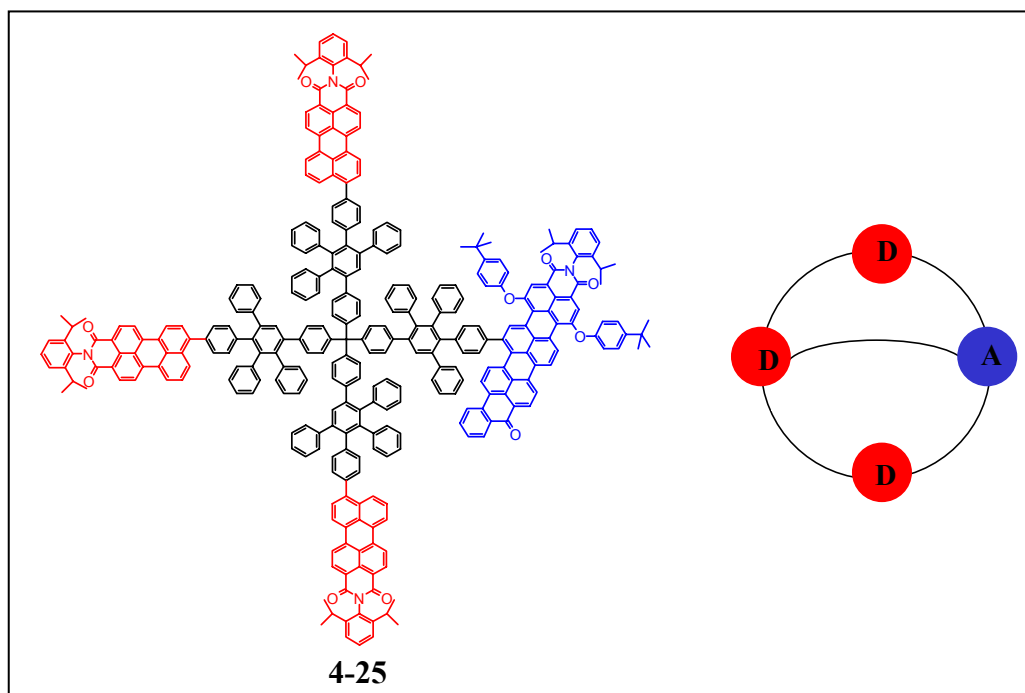


Abbildung 139: Links: Polyphenylen-Dendrimer, das drei Energiedonoren und einen Energieakzeptor auf seiner Oberfläche trägt. Rechts: Konzept der räumlichen Anordnung: Alle Chromophore weisen ungefähr denselben Abstand voneinander auf.

4.3.3.2 Charakterisierung des PMI-BTI-Dendrimers

Der Multichromophor **4-25** löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, wobei man eine violett gefärbte Lösungen erhält. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4-25** zeigt die charakteristischen Signale sowohl der PMI-Substituenten als auch des BTI-Chromophors. Die Bindungsstelle zwischen dem BTI-Chromophor und dem Polyphenylen-Dendrimer befindet sich entweder an Position 16a oder 9a des BTI-Grundkörpers (vgl. *Abbildung 140*). Eine detaillierte Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums des monofunktionalisierten BTI-Chromophors *BTI-Br* wurde bereits von *A. Herrmann* beschrieben.^[99] Leider konnte keine der in seiner Arbeit durchgeführten ^1H -NMR-Studien eine genaue Auskunft geben, an welcher Position sich der Bromsubstituent im BTI-Gerüsts befindet.^[99] Bei der im folgenden beschriebenen Zuordnung der Signale des ^1H -NMR-Spektrums wurde willkürlich die Position 16a als Bindungsstelle mit dem Polyphenylen-Dendrimergerüst angenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Multichromophors **4-25** zeigt die charakteristischen Signalgruppen des BTI-Gerüsts und der PMI-Gerüstprotonen. Die Protonen H-17a und H-18a weisen die deutlichste Tieffeldverschiebung auf und absorbieren nun bei 9.42 ppm. Analog dem Brom-BTI (*BTI-Br*) absorbiert das Proton H-7a bei 9.08 ppm, das Proton H-15a bei 8.67 und das Proton H-9a oder H-10a bei 8.67 ppm. Die zweite Signalgruppe bei tiefem Feld von $\delta = 8.57\text{--}8.30$ ppm, welche eine Signalintensität von 18 Protonen aufweist, entspricht den Perylenprotonen H-1b, H-2b, H-5b, H-6b, H-7b und H-12b (*Abbildung 140*). Diese überdecken sehr wahrscheinlich das Proton H-15, welches bei ungefähr 8.38 ppm absorbieren sollte (vergleiche die Zuordnung der Signale von *BTI-Br*^[99]). Die Signale zwischen 8.26 und 8.08 ppm entsprechen analog dem *BTI-Br* wahrscheinlich den Protonen H-8a, H-9a oder H-10a/H-11a oder H-14a. Die nächste Signalgruppe zwischen $\delta = 7.50$ bis 6.50 ppm mit einer Intensität von 156 Protonen entspricht den aromatischen Protonen des Polyphenylengerüsts, welche die restlichen BTI-Protonen H-14a/H-11a, H-12a/H-14a, H-12a, H-20, H-21, H-22, H-23, H-24 und die PMI-Protonen H-8b, H-10b, H-11b, H-13b, H-13b' und H-14b überlagern. Im aliphatischen Bereich erkennt man weiterhin ein Multiplett bei 2.77 ppm, welches den *Isopropylgruppen B* der Imidstruktur des BTI- und der PMI-Substituenten zuzuordnen ist. Weiterhin treten verbreiterte Resonanzen bei 1.46 und 1.31 ppm und 1.10 ppm auf. Die ersten beiden entsprechen den tert.-Butyl-Gruppen **C** in der bay-Region des BTI-Chromophors, während das Signal bei 1.10 ppm den Methylgruppen der *Isopropyleinheiten A* der Imidstruktur zugeordnet werden kann.

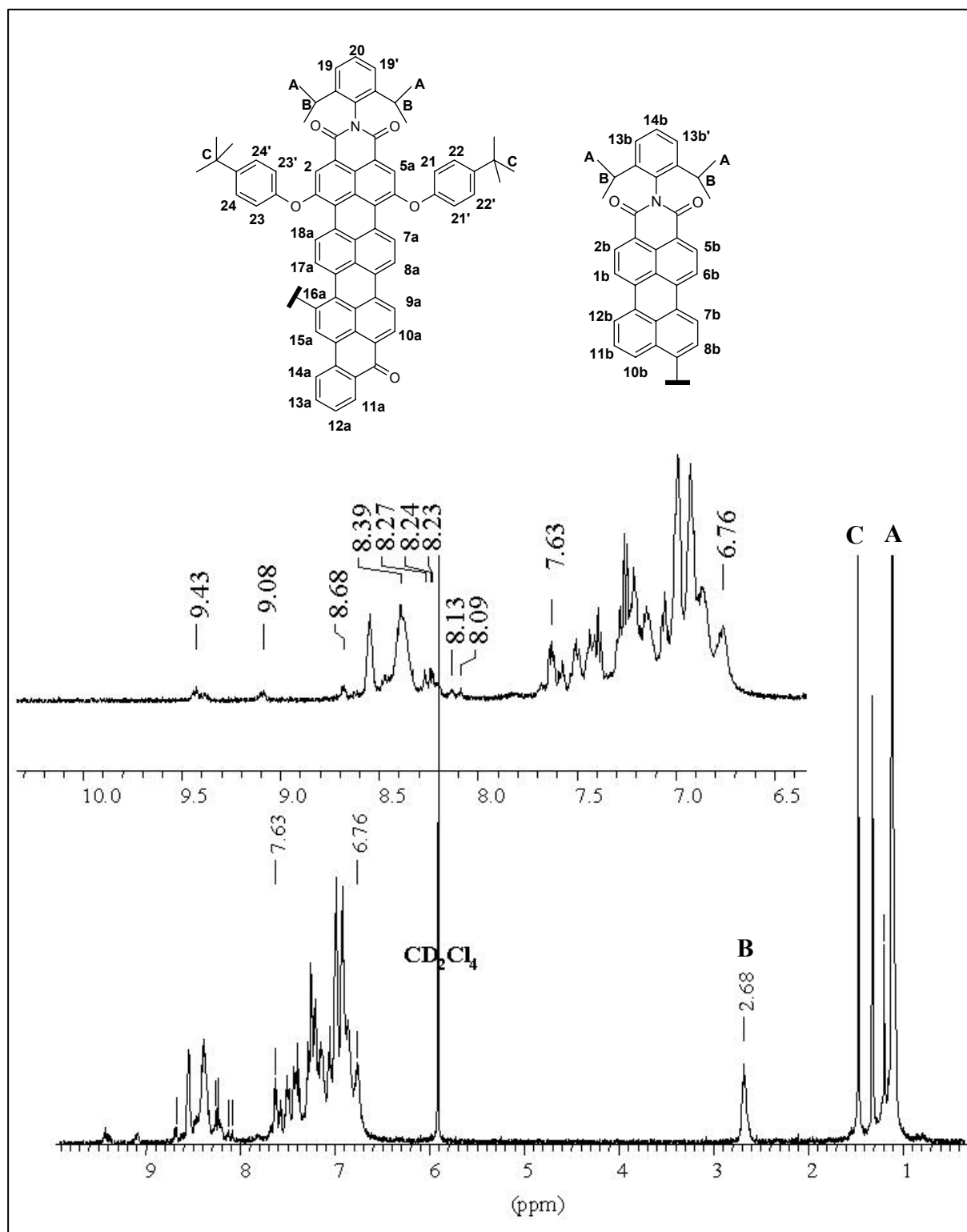


Abbildung 140: ^1H -NMR-Spektrum des Multichromophors **4-25** (303K, Tetrachlorethan, 500 MHz)

In *Abbildung 141* ist ein MALDI-ToF Massenspektrum des Bichromophors **4-25** dargestellt. Dieses Spektrum wurde mit Dithranol als Matrix bei Zugabe eines Silbersalzes aufgenommen und dokumentiert deutlich die Monodispersität der Verbindung. Es zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 4284$ und ein weiteres Signal bei $m/z = 4391$, das einem Multichromophor-Silbercluster

zuzuordnen ist. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten m/z -Verhältnis bestätigt die Monodispersität der Verbindung, da sonst sowohl Edukt als auch mögliche Spaltprodukte bei niedrigeren Molekulargewichten detektiert worden wären.

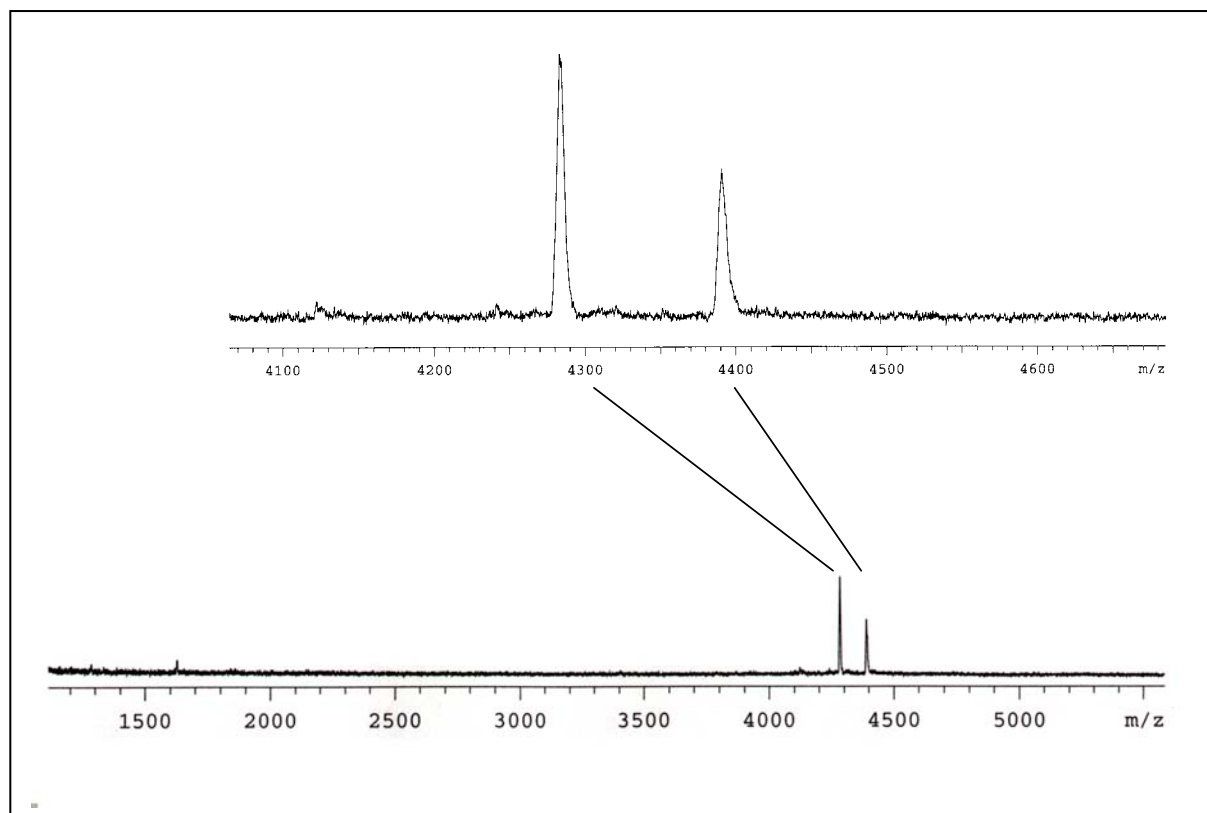


Abbildung 141: MALDI-ToF-Massenspektrum von **4-25** (berechnetes Molekulargewicht: 4283 g/mol).

4.3.3.3 Visualisierung der PMI-BTI-Dendrimers

Die dreidimensionale Struktur des Multichromophors wurde unter Verwendung des Programmpakets *HyperChem 6.0* optimiert. Hierbei erfolgte zuerst eine Energieminimierung des unsubstituierten Polyphenylen-Dendrimers der ersten Generation mit der PM3-Methode und dem *Fletcher-Reeves*-Algorithmus und separat unter Anwendung derselben Methoden die Minimierung der zwei Chromophore. Für alle drei Teilstrukturen konnten lokale Minima ermittelt werden. Anschließend wurden die minimierten Teilsegmente zusammengefügt und das funktionalisierte Dendrimer als Ganzes mit dem MM+-Kraftfeld und dem *Fletcher-Reeves*-Algorithmus erneut optimiert, bis das globale Minimum erhalten wurde. Die geometrieoptimierte Struktur von **4-25** ist in *Abbildung 142* dargestellt. Der Durchmesser

dieses Multichromophors beträgt ungefähr 5.6 nm und der durchschnittliche Abstand zweier Chromophore 2.4 nm (vgl. *Abbildung 142*).

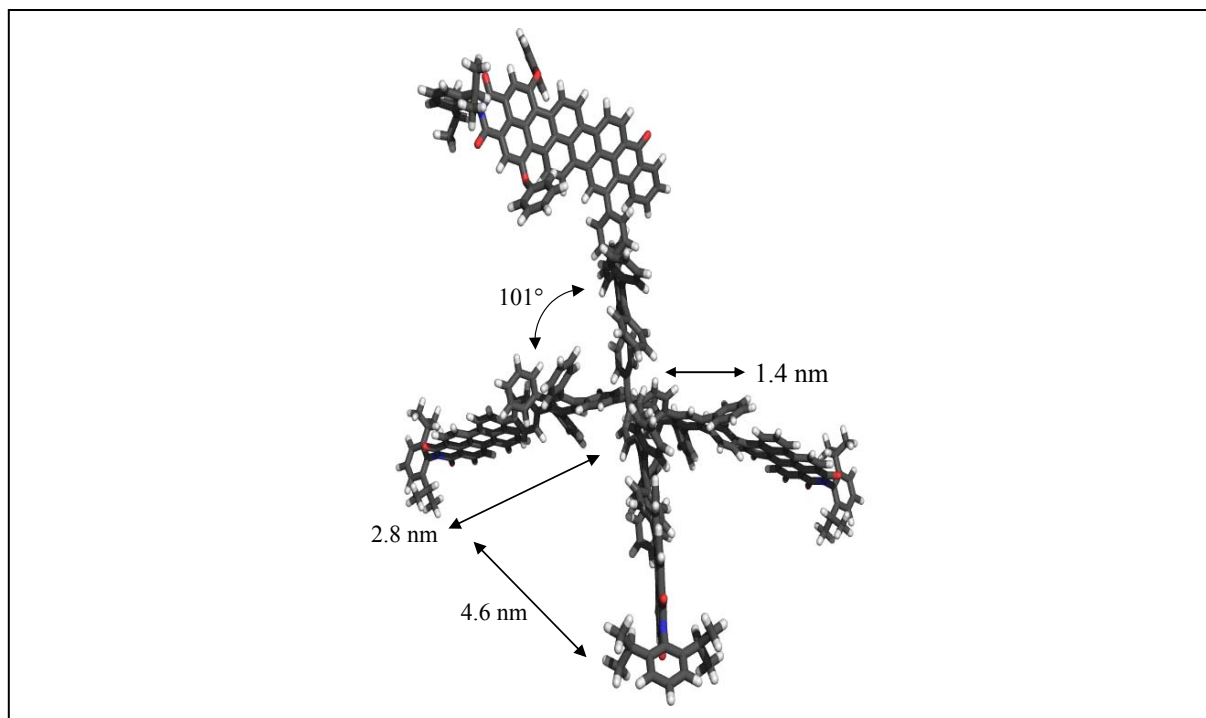


Abbildung 142: 3D-Darstellung des Multichromophors **4-25**

4.3.3.4 Optische Charakterisierung des TdG1p-PMI3BTI-Multichromophors

4-25 stellt einen violetten Feststoff dar, der eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie DCM, Chloroform, Toluol und THF aufweist. Die Farbe des Chromophors entspricht erwartungsgemäß der spektralen Summe der roten PMI-Farbstoffe und des blauen BTI-Farbstoffs. *Abbildung 143* zeigt die Absorptionsspektren des Multichromophors, der drei PMI-Substituenten enthaltenden Modellverbindung **4-11** und des unfunktionalisierten BTI-Chromophors (BTI) in Chloroform. Für die Modellverbindung **4-11** werden zwei Absorptionsmaxima bei 508 nm und 527 nm erhalten, während der unfunktionalisierte BTI-Chromophor bei 691 nm die stärkste Absorption aufweist. Das Spektrum des Multichromophors weist Absorptionsmaxima bei 508, 527 und 700 nm auf, die den Aufbau aus den PMI- und BTI-Untereinheiten widerspiegeln. Das Absorptionsspektrum des Multichromophors kann somit als eine Superposition der Einzelspektren der Chromophoruntereinheiten angesehen werden.

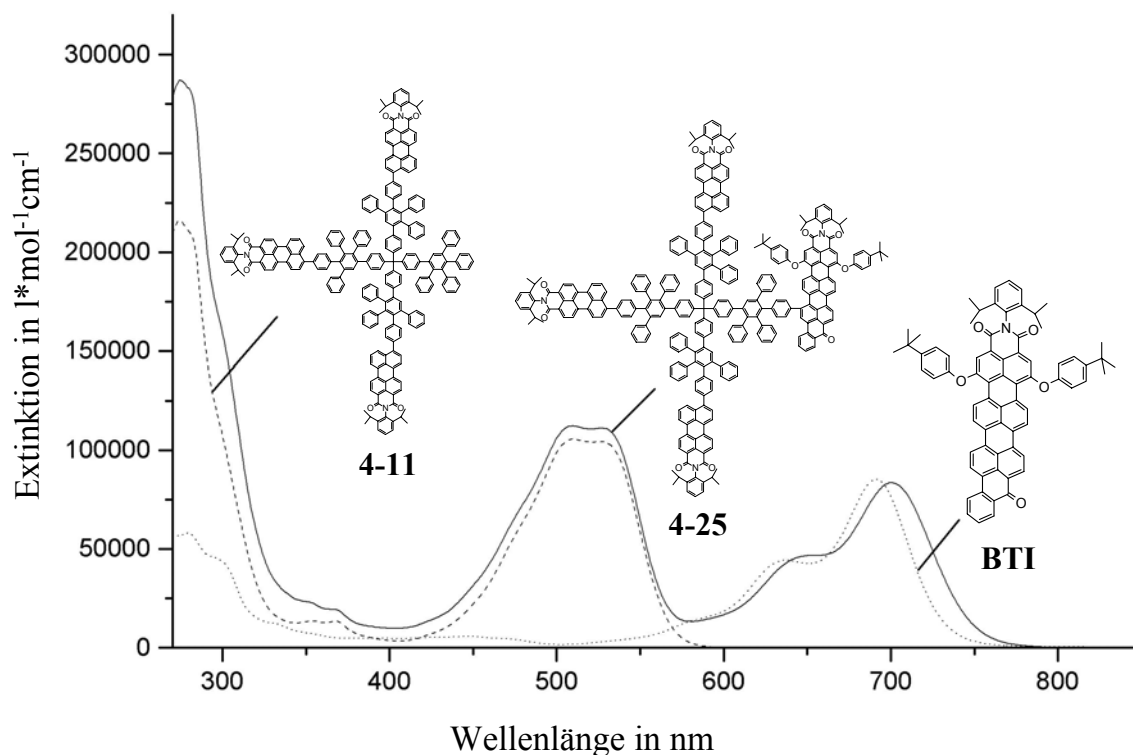


Abbildung 143: Absorptionsspektren der TdG1*p*-PMI₃ Modellverbindung **4-11**, des unsubstituierten BTI-Chromophors (BTI) und des TdG1*p*-PMI₃-BTI Multichromophors **4-25** in CHCl₃.

Die Anregung des Multichromophors **4-25** bei 495 nm im Absorptionsmaximum der PMI-Chromophore resultiert nicht nur in einer Emissionsbande der PMI-Substituenten, sondern auch in einer weiteren Bande bei 730 nm, die der BTI-Emission zugeordnet werden kann. Diese Emissionsbande wird auch nach einer Anregung in der BTI-Absorptionsbande bei 680 nm erhalten. Das Auftreten der BTI-Emission kann nur durch einen unidirektionalen Energietransfer von den PMI-Donoren zum BTI-Akzeptor erklärt werden. Des weiteren fällt auf, daß die Fluoreszenzintensität der PMI-Chromophore des Multichromophors nur noch sehr schwach auftritt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß der größte Anteil der von den PMI-Chromophoren absorbierten Energie an den BTI-Chromophor weitergeleitet wird. Die restliche Fluoreszenzquantenausbeute der PMI-Substituenten des Multichromophors **4-25** liegt bei etwa 4 %, d.h. ca. 96 % der Energie wird von den PMI-Energiedonoren an den BTI-Akzeptor weitergeleitet.

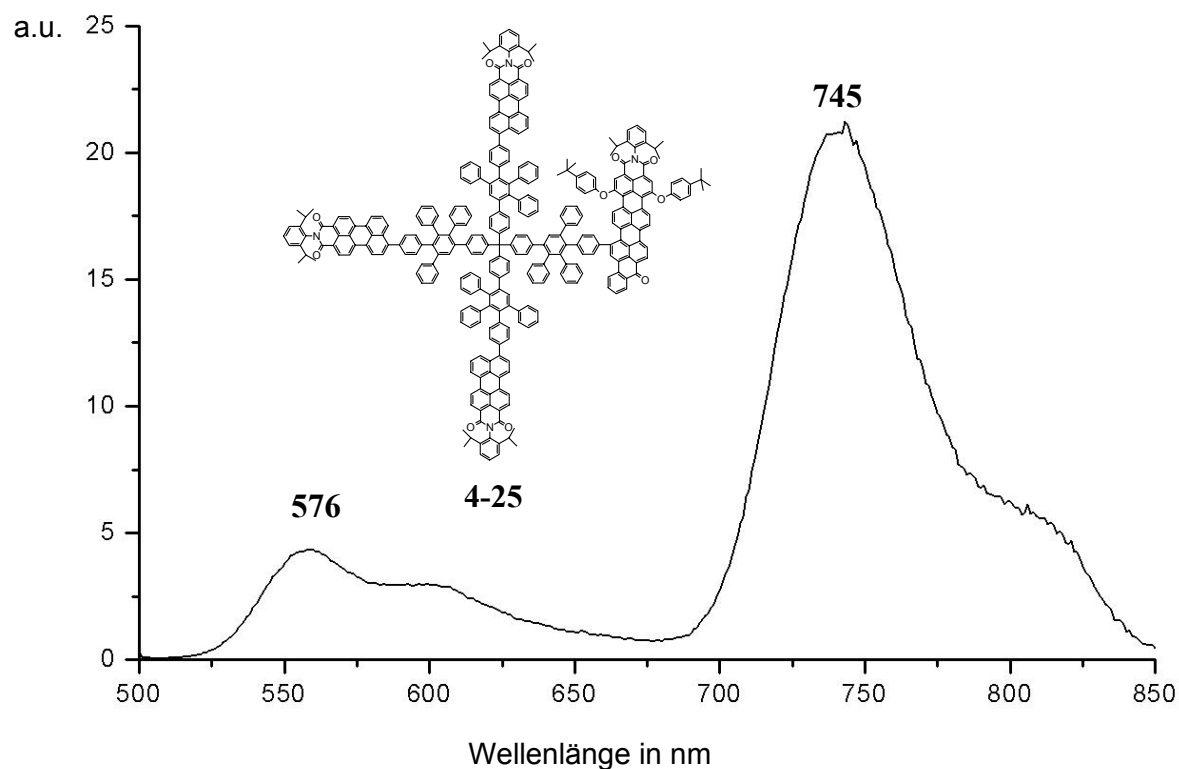


Abbildung 144: Emissionsspektrum des TdG1p-PMI₃-BTI Multichromophors **4-25** in Toluol.

Im folgenden sollen die Rate und die einzelnen kinetischen Teilschritte des Energietransfers mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen näher beleuchtet werden.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Wie bereits in *Kapitel 4.2.1.4* beschrieben, können zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen für detaillierte Studien bezüglich der Deaktivierung eines angeregten Zustands herangezogen werden. Die Fluoreszenzabklingzeit wird, wie bei den vorhergehenden Dendrimer-Serien bereits beschrieben, unter Verwendung des *single photon counting* in Toluol erhalten. Hierfür wird der Multichromophor erst bei 488 nm angeregt, und im Anschluß wird die Abklingkurve der Fluoreszenz für unterschiedlichen Emissionswellenlängen aufgezeichnet. *Abbildung 145* zeigt die Fluoreszenzabklingkurve des Multichromophors **4-25**, die zugehörigen Abklingparameter sind in *Tabelle 20* angegeben.

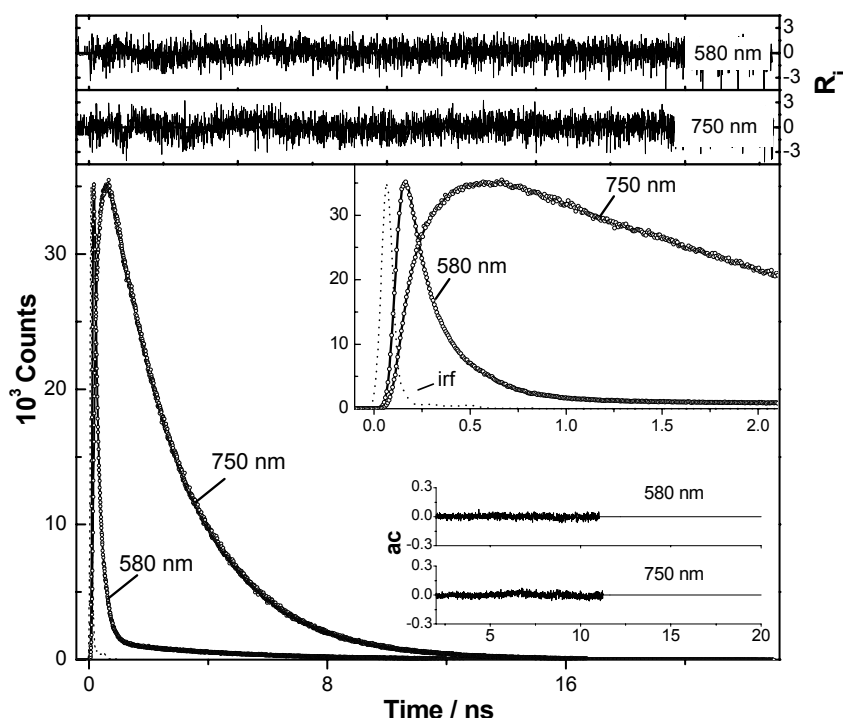


Abbildung 145: Zeitaufgelöste Abklingkurve der Fluoreszenz von **4-25** einschließlich der Korrelationsfunktion. Oben im Bild ist die gewichtete Verteilung der Reste R_i und unten die Autokorrelationsfunktionen (ac) des Fluoreszenzabfalls dargestellt.

Tabelle 20: Fluoreszenzabklingzeiten (τ_i) und relative Amplituden (α_i) der Modellverbindung **4-11** (TdG1p-PMI₃) und des Multichromophors **4-25** in Toluol, bei RT und $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ aufgenommen.

Verbindung				$\lambda_{\text{flu0}} = 600 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{flu0}} = 750 \text{ nm}$		
	τ_1	τ_2	τ_3	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3
	(ns)	(ns)	(ns)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TdG1p-PMI ₃	4.0			100					
TdG1p-PMI ₃ BTI	0.052	0.175	2.51	62.1	37.9	0	-30.9	-15.7	-53.4

Größe des Multichromophors:

Unter *Kapitel 4.2.1.4* wurde bereits beschrieben, daß die Abklingkurve der Anisotropie für Dendrimere mit mehreren Chromophoren auf der Oberfläche durch zwei exponentielle Abklingfunktionen sinnvoll beschrieben werden kann. Die Ergebnisse aus den Polarisationsmessungen sind in *Tabelle 21* angegeben und entsprechen in etwa denen der Modellverbindung **4-11** (TdG1p-PMI₃).

Der Multichromophor **4-25** weist eine lange Polarisationszeitkonstante von $\Theta_1 = 2.3$ ns auf. Unter Verwendung von $\kappa_{\text{hopp}} = 4.6$ ns⁻¹ und Kenntnis der Viskosität des Lösungsmittels, der Temperatur T und der Boltzmannkonstante erhält man aus den *Gleichungen 4 und 5* aus *Kapitel 4.2.1.4* für d_{rot} einen Zahlenwert von 31 Å. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit den 2.8 nm, die aus Molekülmechanikrechnungen bestimmt werden konnten.

Tabelle 21: Korrelationsparameter des Abfalls der Fluoreszenzanisotropie in Toluol mit $\lambda_{\text{exc}} = 488$ und $\lambda_{\text{fluor}} = 600$ nm; berechneter Durchmesser des Rotors d_{rot} und durchschnittliche PMI-Interchromophorabstände (d_{FRET}).

Verbindung	r_0	θ_1 (ns)	θ_2 (ns)	β_1	β_2	β_2 / r_0	d_{rot} (Å) ^a	d_{FRET} (Å) ^b
TdG1p-PMI ₃	0.31	1.6	0.07	0.09	0.22	71	27.7	27.3
TdG1p-PMI ₃ BTI	0.33	2.3	0.075	0.09	0.24	72	31,1	27.5

Intramolekularer Energietransfer

4-25 zeigt analog den *para*-substituierten Dendrimeren TdG1p-PMI₂₋₄ eine zweite schnelle Abklingkomponente der Anisotropie in der Größenordnung von 80 ps. Dieser schnelle Depolarisationsprozeß entspricht auch in diesem Fall einem Energietransfer zwischen den PMI-Chromophoren nach dem *Förster*-Mechanismus. Entsprechend den TdG1p-PMI₂₋₄-Multichromophoren erhält man auch für den Multichromophor **4-25** eine Geschwindigkeitskonstante von $\kappa_{\text{hopp}} = 4.6$ ns⁻¹ für den Energietransfer.

Kinetische Betrachtung des intramolekularen Sammelns der Anregungsenergie

Nach einer Anregung im Absorptionsmaximum der PMI-Chromophore wird die Anregungsenergie der PMI-Donorchromophore an den BTI-Akzeptor weitergeleitet. Dieser kann somit als Energiesenke für die Anregungsenergie der PMI-Chromophore wirken. Die für einen Energietransfer entscheidenden Parameter lassen sich bereits vor einer globalen Analyse des Multichromophors abschätzen: Anhand der spektroskopischen Daten der Modellverbindung **4-11** (TdG1p-PMI₃) und des unfunktionalisierten BTI-Chromophors ($\epsilon = 80000$ M⁻¹cm⁻¹, $\phi_f = 98\%$) und unter Verwendung des Orientierungsfaktors κ mit einem Zahlenwert von 2/3 als erster Näherung läßt sich ein großes Überlappungsintegral $J = 4.2 \times 10^{15}$ M⁻¹cm⁻¹nm⁴ und somit ein großer Wechselwirkungsradius von $R_0 = 60$ Å berechnen.

Weiterhin kann man auch die Rate des Energietransfers im voraus abschätzen, indem man den Abstand zwischen Donor- und Akzeptorchromophor auf ca. $d_{\text{fret}} = 28 \text{ \AA}$ festlegt, was ebenfalls mit den Molekülmechanikrechnungen aus *Kapitel 3* in Einklang steht. Man erhält einen Wert von ca. 20 ns^{-1} , d.h. das Sammeln der Anregungsenergie der PMI-Sustituenten durch den BTI-Chromophor findet auf einer sehr schnellen Zeitskala statt, was bereits auf einen sehr effizienten Energietransfer hindeutet.^[26] In dem Emissionsspektrum der Diade **4-25** ist der Transfer der Anregungsenergie von den PMI-Chromophoren zum BTI-Chromophor bereits ersichtlich, da nach einer Anregung bei 560 nm bereits die intensive Emissionsbande des BTI-Chromophors bei 730 nm auftritt, obwohl der BTI-Chromophor in diesem Wellenlängenbereich das Licht nicht absorbiert. Weiterhin fällt auf, daß die Fluoreszenzbande des PMI-Chromophors bei 560 nm im Vergleich zu der Modellverbindung **4-11** (TdG1p-PMI₃) stark gelöscht auftritt.

Erste quantitative Informationen lassen sich aus dem Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute der PMI-Emissionsbande in **4-25** (TdG1p-PMI₃BTI) ableiten: Die restliche Fluoreszenzquantenausbeute der PMI-Emission beträgt nur noch 4 %, während sie für die Modellverbindung **4-11** (TdG1p-PMI₃) ohne Fluoreszenzfalle 98 % aufweist. Verwendet man *Gleichung 13*, so läßt sich die Effizienz des Lichtsammelns η_{trap} mit einem Zahlenwert von 96 % quantifizieren. Mit diesem Ergebnis kann man weiterhin die gelöschte mittlere Lebenszeit des Donors ermitteln.

$$\eta_{\text{trap}} = 1 - \frac{\Phi_f^D(AD)}{\Phi_f^D(D)} = 1 - \frac{\tau_f^D(AD)}{\tau_f^D(D)} \quad \text{Gleichung 13}$$

Diese beträgt nur noch 160 ps im Gegensatz zu 4 ns der freien Donorchromophore. Auch dieser Befund spricht für eine schnelle Weiterleitung der Anregungsenergie der PMI-Chromophore.

Sehr anschaulich läßt sich der Energiesammelprozeß anhand der zeitaufgelösten Emissionsspektren in *Abbildung 146* verfolgen. Die globale Analyse von neun wellenlängenabhängigen Fluoreszenzabklingkurven im Bereich von 550-780 nm liefert sehr gute statistische Korrelationsparameter, wenn zwei Abklingzeiten ($\tau_1 = 52 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 175 \text{ ps}$) für die PMI-Emissionsbande und dieselben Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 zusammen mit der Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_3 = 2.5 \text{ ns}$) des BTI-Chromophors zur Beschreibung der BTI-Emissionsbande herangezogen werden. *Abbildung 146* zeigt die zeitaufgelösten Emissionsspektren für unterschiedlich aufgelöste Zeitfenster.

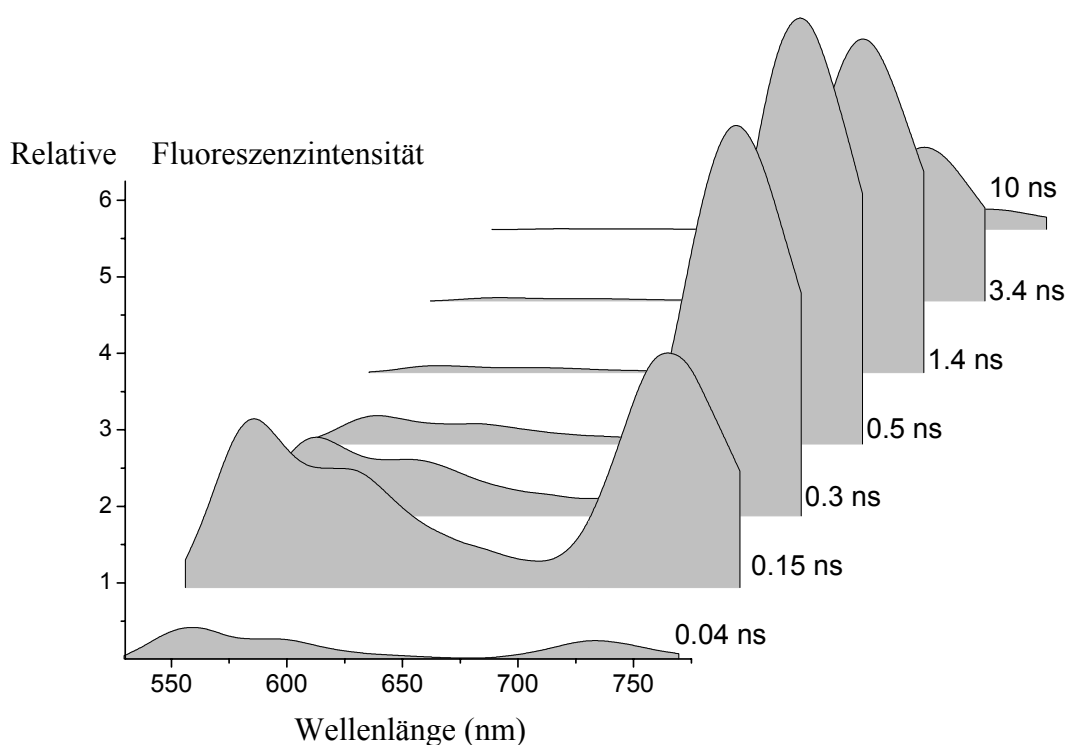


Abbildung 146: Zeitaufgelöste Emissionsspektren von **4-25** (TdG1p-PMI₃BTI) in Toluol. Der Zeitpunkt Null ist als die Zeit der Ankunft des ersten Fluoreszenzphotons der entsprechenden Fluoreszenzabklingfunktion definiert. Die Spektren beziehen sich auf die folgenden Zeitintervalle: 0.04 ± 0.04 , 0.145 ± 0.065 , 0.30 ± 0.095 , 0.55 ± 0.15 , 1.35 ± 0.65 , 3.40 ± 1.40 , 9.7 ± 5 ns. Sie sind für die spektrale Antwort des Detektors und das gemessene Zeitfenster bereits korrigiert worden.

Während der ersten 500 ps fällt die Intensität der PMI-Bande bei 560 nm drastisch ab, während gleichzeitig ein Anstieg der BTI-Bande bei 740 nm zu verzeichnen ist. In diesem Zeitfenster liegt auch die aus *Gleichung 13* berechnete Lebensdauer des angeregten Zustands der PMI-Chromophore. Die Geschwindigkeitskonstanten des Anstiegs bzw. des Abfalls der Maxima beider Banden können mit einer Abkling- bzw. Anstiegszeit von 200 ps gut beschrieben werden, was in Übereinstimmung mit den erwarteten Werten aus *Gleichung 13* steht. Eine weitere interessante Eigenschaft wird sichtbar, wenn man das erste zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrum in *Abbildung 146*, das während der ersten 0.04 ns aufgenommen wurde, betrachtet: Schon zu diesem frühen Zeitpunkt wird bereits eine BTI-Emission beobachtet. Dieser Befund deutet auf einen weiteren, sehr viel schnelleren Energietransferprozeß von den PMI-Chromophoren zum BTI-Chromophor hin. Eine globale Analyse der Fluoreszenzabklingfunktion mittels *single photon timing* deutet darauf hin, daß eine einzelne Abkling- und Anstiegszeit nicht ausreicht, um die exponentielle Abklingkurve zu beschreiben. Es werden zwei Abkling- und Anstiegszeiten bei 172 ps und 52 ps erhalten.

Somit treten zwei unterschiedliche Energiesammelkanäle auf, die zwei verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den PMI-Donoren und dem BTI-Akzeptor entsprechen. Aus der globalen Analyse des Abklingverhaltens bei mehreren Emissionswellenlängen geht hervor, daß die Komponente bei 172 ps 2/3 der Abkling- sowie $-2/3$ der Anstiegskomponente beinhaltet, während die 52 ps Komponente mit dem restlichen 1/3 der Abkling- sowie $-1/3$ der Anstiegskomponente assoziiert werden kann. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß im Mittel zwei PMI-Chromophore einen langsamen und der dritte PMI-Chromophor einen schnellen Energietransferprozeß erfahren.

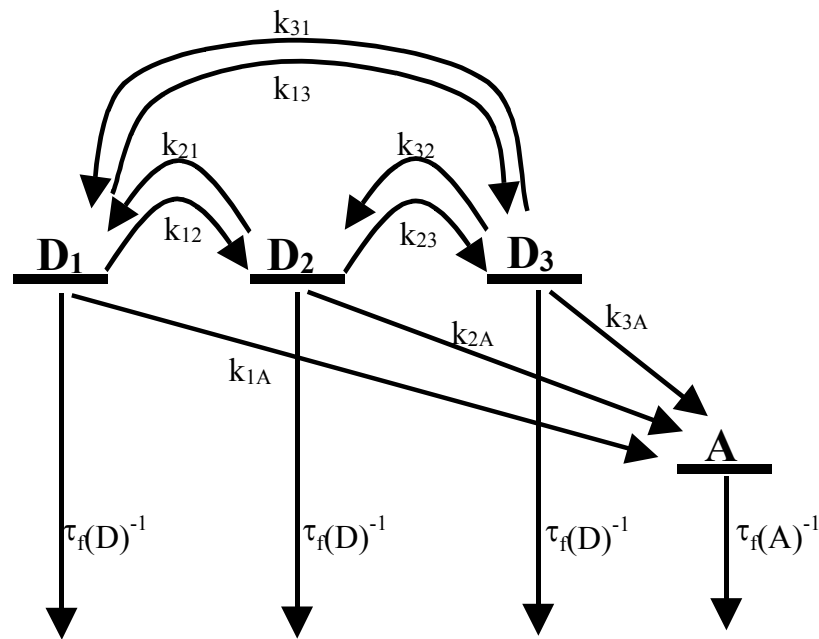


Abbildung 147: Kinetisches Modell für die Energiesprünge und das Energiesammelverhalten von **4-25** (TdG1p-PMI₃BTI).

Das experimentell beobachtete Abklingverhalten läßt sich simulieren, indem man ein allgemeines kinetisches Modell anwendet und die unterschiedlichen Konstanten k_{ij} der Energiesprünge zwischen zwei Donorchromophoren und k_{ia} des Energiesammelprozesses zwischen den drei Donorchromophoren und dem Energieakzeptor testet und die zugehörigen Differentialgleichungen löst.^[100] Auf diesem Weg können zwei verschiedene kinetische Modelle in Betracht gezogen werden. Beiden Modellen gemeinsam ist die Annahme von zwei photochemisch identischen PMI-Chromophoren D_1 und D_2 , zwischen denen eine bidirektionale Energieweitergabe mit $k_{ij} \{i,j = 1,2\} = k_{\text{hopp}} = 4.6 \text{ ns}^{-1}$ stattfindet und deren Energie von dem BTI-Akzeptor A mit einer Konstanten von $k_{1A} = k_{2A} = k_{\text{trap1}} \cong 5.5 \text{ ns}^{-1}$ gesammelt wird. Die Fluoreszenzlebensdauer der Donoren und des Akzeptors entspricht in beiden Modellen $\tau_f(D) = 4 \text{ ns}$ und $\tau_f(A) = 2.5 \text{ ns}$. Das Verhalten des dritten Energiedonors läßt

sich noch nicht genau bestimmen: Im ersten Modell nimmt der dritte Donorchromophor D3 entweder nicht an der Energieweitergabe teil ($k_{ij} \{i,j = 3,3\} = 0 \text{ ns}^{-1}$, unidirektionaler Energietransfer), oder er sammelt nur die Energie der anderen Donoren D1 und D2 und seine Energie wird schneller vom BTI-Akzeptor gesammelt als die von D1 und D2 ($k_{3A} = k_{\text{trap}2} \cong 20 \text{ ns}^{-1}$). Das zweite Modell berücksichtigt, daß auch der dritte Donorchromophor vollständig an dem Energietransfer teilnimmt, daß also für alle $k_{ij} \{i,j = 1,2,3\} = k_{\text{hopp}} = 4.6 \text{ ns}^{-1}$ gilt, wobei die Energie von D3 substantiell schneller gesammelt wird als im ersten Modell, d.h. $k_{3A} = k_{\text{trap}2} > 20 \text{ ns}^{-1}$. Unabhängig davon, welches der Modelle nun letztendlich Gültigkeit besitzt, steht fest, daß die Energie eines der Donor-Chromophore mindestens viermal schneller von dem Akzeptor aufgenommen wird als die Energie der beiden anderen Donoren. Man kann nur vermuten, warum ein derartiges Phänomen hier auftritt: Wenn man sich die 3D-Geometrie des Multichromophors genauer betrachtet, stellt man fest, daß der BTI-Chromophor eine Rotationsfreiheit um die BTI-Dendrimerbindung besitzt. Abhängig von der Orientierung des BTI-Chromophors zum Polyphenylen-Dendrimer kann er sich einem PMI-Donor sehr viel stärker nähern als den übrigen Donoren. Bei dem Vergleich der *meta*- und der *para*-PMI-substituierten Dendrimere konnte bereits der immense Einfluß der räumlichen Orientierung auf die *Förster*-Konstante k_{fret} hervorgehoben werden. Berechnet man k_{fret} für eine durchschnittliche Entfernung des Donors und des Akzeptorchromophors, erhält man für k_{fret} Werte zwischen 0.3 und 100 ns^{-1} . Wenn man aber einen möglichen, geringen Abstand von 16 Å zwischen Donor- und Akzeptorchromophor in Betracht zieht, dann lassen sich für k_{fret} Zahlenwerte in der Größenordnung von 1000 ns^{-1} berechnen. Daraus läßt sich ableiten, daß je nachdem, ob sich der PMI-Donor und der BTI-Akzeptor annähern oder voneinander entfernen, der Energietransfer sehr schnell oder langsamer stattfinden kann.

Zusammenfassung

Die experimentell ermittelten Werte des Bichromophors **4-25** spiegeln eine komplexe Kombination aus Rotation, Energietransferphänomenen sowie dem Sammeln von Energie und Fluoreszenz wider:

- Der Energietransfer erfolgt aufgrund eines hohen Überlappungsintegrals ($J = 4.2 \times 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-4}$) in Zusammenhang mit einem hohen Wechselwirkungsradius von 6.0 nm.
- Die Fluoreszenzlebensdauer des Donors beträgt ca. 4 ns und die des Akzeptors ca. 2.5 ns.
- Der Energietransfer kann anhand der *Förster*-Theorie beschrieben werden und weist eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{hopp}} = 4.6 \text{ ns}^{-1}$ und einen Abstand zwischen Donor und Akzeptor von $d_{\text{fret}} = 28 \text{ Å}$ auf.
- Die Effizienz des Energietransfers beträgt 96%. Die Energie wird von dem BTI-Akzeptor in einer Zeit von 5.5 ns gesammelt.

Es konnten die folgenden Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden:

- 80 ps für den Energietransfer zwischen den PMI-Donoren (*Förster*-Mechanismus.)
- 160 ps für die gelöschte, mittlere Lebensdauer der Donoren.

Weiterhin werden zwei unterschiedlich schnelle Energietransferprozesse von den Donoren zum Akzeptor beobachtet:

- 52 ps für den schnellen Energietransfer (2/3 Gesamtanteil)
- 172 ps für den langsamen Energietransfer (1/3 Gesamtanteil)

Abschließend konnte ein kinetisches Modell für den Energietransfer für **4-25** aufgestellt werden.

4.3.4 TDI–PMI-Diade

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die erstmalige Synthese eines strukturtreuen Dendrimers beschrieben, das zwei unterschiedliche Chromophore auf der Oberfläche trägt. Es konnte gezeigt werden, daß ein sehr effizienter Energietransfer von den PMI-Donorchromophoren zum TDI-Akzeptor stattfindet. In diesem Abschnitt soll nun dieses erfolgreiche Synthesekonzept erweitert und verbessert werden. Der Hinweis auf eine mögliche Verbesserung des Multichromophors **4-25** des vorhergehenden Abschnitts bezieht sich auf die geringe Stabilität dieses Moleküls, welche sehr wahrscheinlich auf der gespannten Einfachbindung zwischen dem BTI-Chromophor und dem Polyphenylen-Dendrimergestüt basiert. Um einen chemisch und photochemisch stabilen Multichromophor darzustellen, soll in einem neuen Synthesekonzept ein derartiges Substitutionsmuster vermieden werden. Inspiriert von der beeindruckenden Kristallstruktur^[101] des Antennenkomplexes LH2 des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas acidophila*, das einen sehr effizienten Energietransfer zum Reaktionszentrum aufweist, lag der Gedanke nahe, dieses von der Natur optimierte Strukturkonzept für die Synthese neuer, dendritischer Multichromophore heranzuziehen. In dem Antennenkomplex LH2 sind die Chromophore derart angeordnet, daß sich solche, die energiereiches Licht absorbieren (kurze Wellenlängen) in der Peripherie des Komplexes befinden und ihre Energie an die bei langen Wellenlängen absorbierenden Chromophore im Inneren weiterleiten. Auf diesem Weg kann die Energie über weite Strecken effizient transportiert werden. Im folgenden sollen Chromophore, die energiereiches Licht absorbieren, ausschließlich auf der Oberfläche des Dendrimers eingeführt werden, während solche, die energieärmeres Licht absorbieren, im Gerüst oder im Zentrum des Dendrimers angeordnet sind. Durch eine derartige Chromophorverteilung sollte ein Energiegradient von der Peripherie in Richtung Zentrum ausgebildet werden, wodurch ein sehr effizienter Energietransfer gewährleistet sein sollte. Eine chemisch einfache Umsetzung dieses Konzepts könnte durch Verwendung eines TDI-Kernbausteins, dessen Synthese bereits in *Kapitel 3.3.2.1* vorgestellt wurde, und PMI-funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine erreicht werden. Hierdurch wäre eine dendritische Diade zugänglich, bei der sich die PMI-Donoren in einem konstanten Abstand vom TDI-Kern befinden, was die photophysikalische Beschreibung von Energietransferphänomenen deutlich vereinfachen sollte. Bei dieser neuen Chromophoranordnung im Dendrimer wird auf gespannte Bindungen zwischen den Chromophoren und dem Dendrimergestüt verzichtet, wodurch dieser neue Multichromophor eine höhere Stabilität als das zuvor beschriebene Dendrimer **4-25** aufweisen und sich nunmehr auch für Untersuchungen am Einzelmolekül eignen sollte.

4.3.4.1 Synthese einer dendritischen Diade

Für die Synthese eines Polyphenylen-Dendrimers, das einen TDI-Chromophor im Zentrum aufweist, ist ein Terrylenkernbaustein erforderlich, der mehrere Funktionen besitzt, die sich für die Anknüpfung von Polyphenylenästen eignen. Die Synthese eines entsprechenden TDI-Bausteins **3-18**, der vier freie Ethynylfunktionen trägt, wurde bereits in *Kapitel 3.3.2.1* ausgehend von Tetrabrom-TDI **3-15** detailliert beschrieben. Dieser Kernbaustein kann nun auch zum Aufbau von dendritischen Multichromophoren herangezogen werden, indem man **3-18** mit Tetraphenylcyclopentadienon, das beispielsweise einen PMI-Chromophor trägt, reagieren läßt. Die Reaktion von **3-18** mit 1.25 Äquivalenten PMI-Cyclopentadienon **2-33** pro Ethynylfunktion in o-Xylol bei 170°C und 12 Std. Reaktionszeit liefert ein Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation bestehend aus einem TDI-Kernbaustein **4-27**, der vier PMI-Chromophore auf der Oberfläche trägt. Dieser Multichromophor wird chromatographisch an Silikagel mit DCM und Aceton als Laufmittel aufgereinigt und mit THF von der Chromatographiesäule eluiert. Es empfiehlt sich, zuerst die säulenchromatographische Aufreinigung mit DCM zu beginnen und nach Abtrennung des Überschusses an Edukt **2-33** mit Aceton die restlichen, schwach fluoreszierenden Nebenprodukte abzutrennen. Hiernach kann **4-27** als rot-violetter Feststoff in 92 % Ausbeute isoliert werden. Der entsprechende Multichromophor der zweiten Generation **4-28** wird analog der ersten Generation durch eine *Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen dem TDI-Kern **3-18** und dem PMI-substituierten Dendron **2-49** erhalten. Die Reaktion verläuft in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol/Diphenylether (1:1) bei 195°C. Das Fortschreiten der Reaktion kann mittels MALDI-Tof-Massenspektrometrie verfolgt werden. Nach zwei Tagen Reaktionszeit weist das Massenspektrum ausschließlich Produkt und das im Überschuß eingesetzte PMI-Dendron auf. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Silikagel mit DCM und anschließend Aceton als Lösungsmittel analog der oben beschriebenen Vorgehensweise aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen läßt sich das überschüssige PMI-Dendron **2-49** gut von der Zielverbindung **4-28** abtrennen ($R_f = 0.1$). Die Diade **4-28** wird nach danach mit THF von der Säule eluiert und als violetter Feststoff in 83 % Ausbeute erhalten.

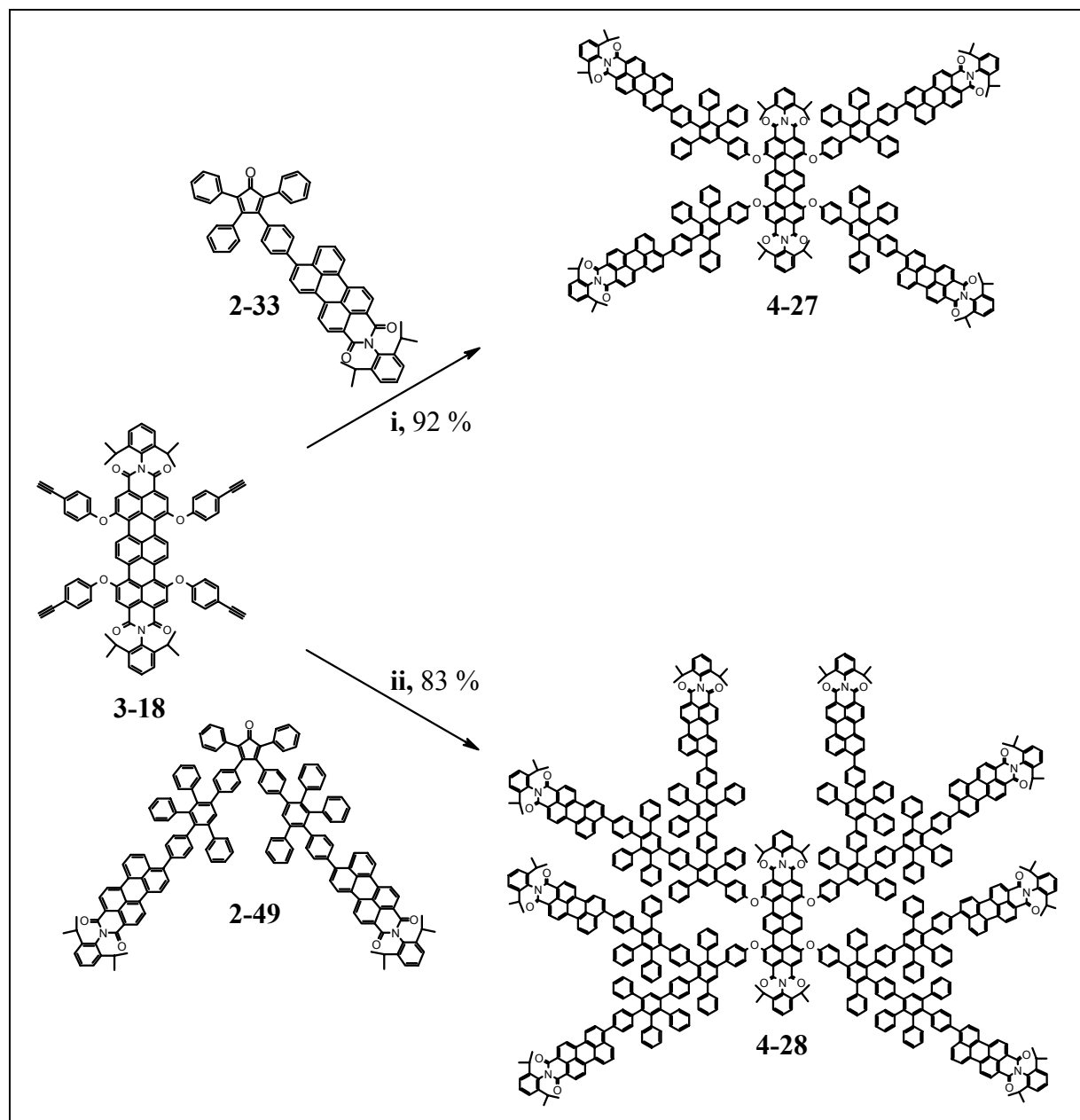


Abbildung 148: *Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen dem TDI-Kern **3-18** und einem Cyclopentadienon-Baustein **2-33**, der einen PMI-Chromophor trägt (resp. Dendron **2-49**, das zwei PMI-Chromophore trägt). i: 5 Äquivalente **2-33**, *o*-Xylol, 170°C, 12 Std. ii: 8 Äquivalente **2-49**, *o*-Xylol/Diphenylether (1:1), 195°C, 2 Tage.

4.3.4.2 Charakterisierung der PMI-TDI-Dendrimere

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4-27** wurde in deuteriertem THF aufgenommen und ist in *Abbildung 149* dargestellt. Die vier Protonen H-1 aus der bay-Region des TDI-Chromophors absorbieren bei 9.51 ppm. Diese Protonen weisen die stärkste Tieffeldverschiebung auf. Bei 8.55 ppm treten die Protonen H-3 aus der bay-Region der PMI-Chromophore als Multipllett in

Resonanz. Das Singulett bei 8.24 ppm kann den restlichen vier Protonen H-2 aus der bay-Region des TDI-Chromophors zugeordnet werden, welche sich in der Nähe der Imidstruktur befinden.

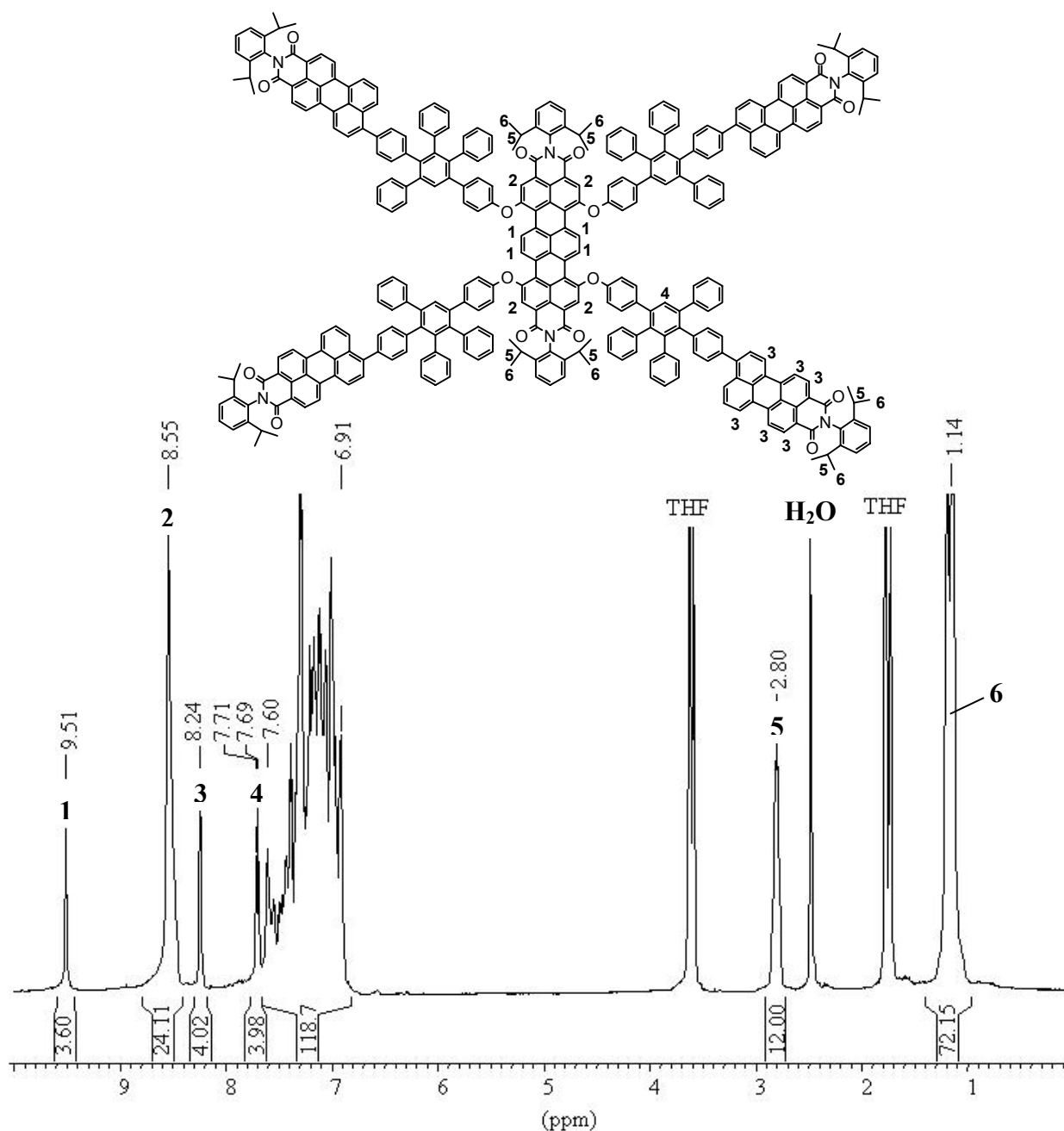


Abbildung 149: 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **4-27** in d^8 -THF bei 298 K.

Bei 7.71 ppm erkennt man das Singulett der vier Protonen H-4 des Polyphenylengerüsts. Die restlichen Signale des aromatischen Bereichs entsprechen den verbleibenden Protonen des Polyphenylengerüsts und den aromatischen Protonen aus der Imidstruktur des TDIs und der PMI-Chromophore. Im aliphatischen Bereich treten die Methinprotonen H-5 und bei 1.14 ppm die Protonen H-6 der Methylgruppen der *Isopropyl*gruppen des TDI- und der PMI-Chromophore bei 2.80 ppm in Resonanz. Die charakteristische Aufspaltung der Protonen der

Isopropylgruppen der PMI-Chromophore und des TDI-Chromophors geht diesem ^1H -NMR-Spektrum verloren.

Abbildung 150 und Abbildung 151 zeigen die MALDI-ToF-Massenspektren der Multichromophore **4-27** und **4-28**. Man erkennt nur ein Signal, das dem Molekulargewicht von **4-27** bei $m/z = 4643$ entspricht. Das Massenspektrum von **4-27** zeigt ein Signal bei $m/z = 4641$, das mit dem berechneten Molekulargewicht von **4-27** in Einklang steht ($M_{\text{berechnet}} = 4641 \text{ g/mol}$).

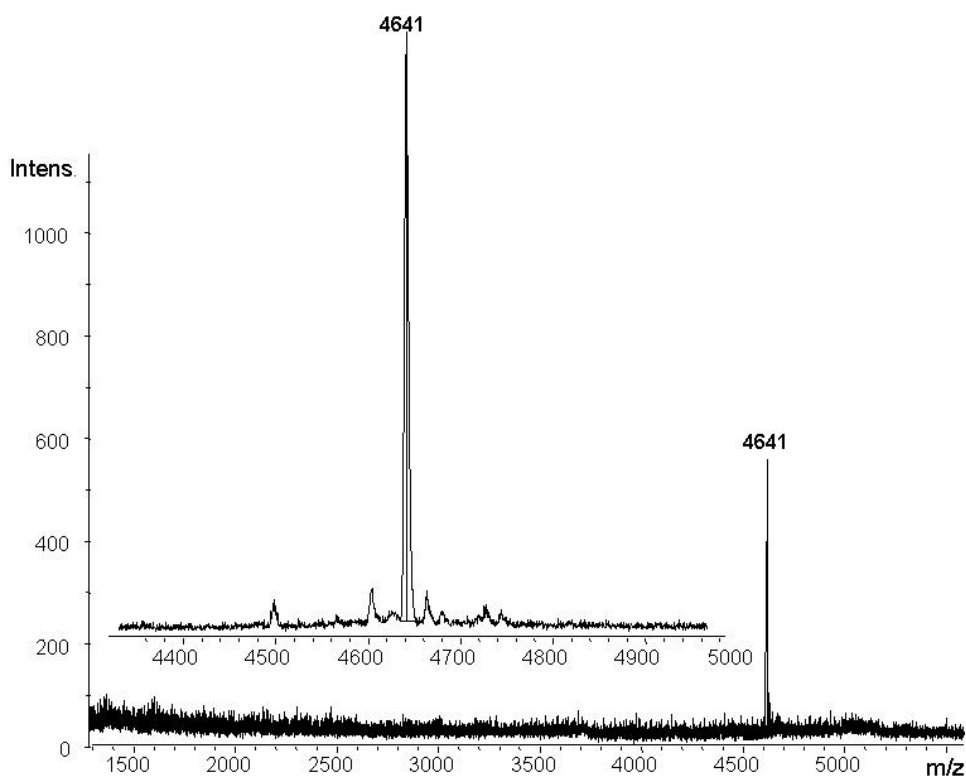


Abbildung 150: MALDI-ToF-Massenspektrum des Multichromophors **4-27** der ersten Generation mit vier PMI-Substituenten in der Peripherie. Als Matrix wurde Dithranol verwendet (m/z , M^+ berechnet = 4638).

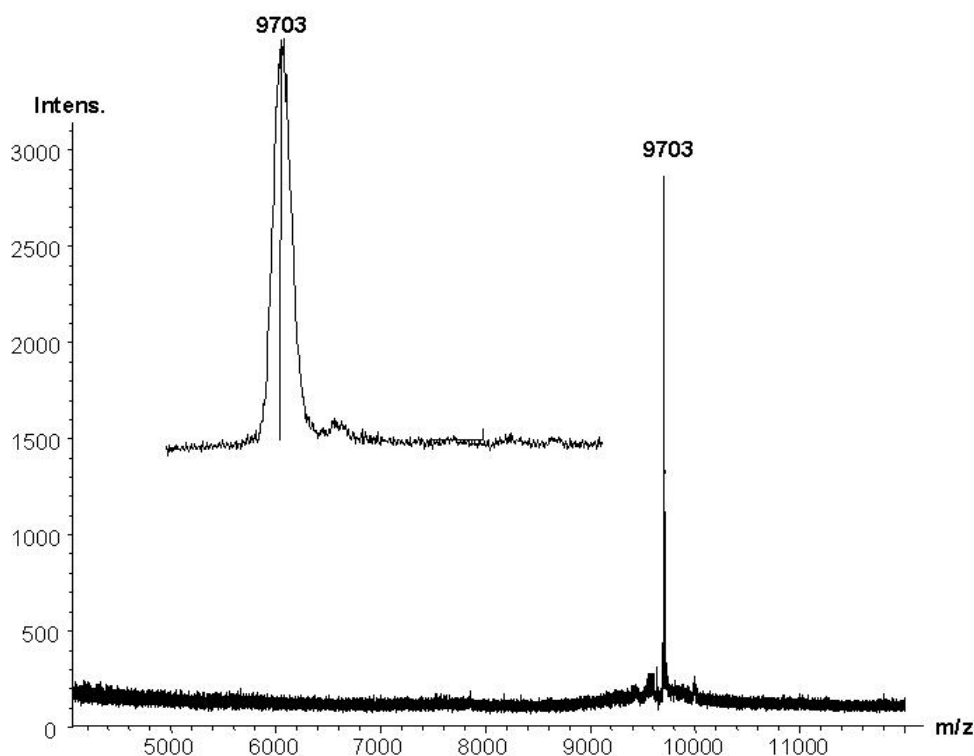


Abbildung 151: MALDI-ToF-Massenspektrum des Multichromophors **4-28** der zweiten Generation mit acht PMI-Substituenten auf der Oberfläche. Es wurde Dithranol als Matrix verwendet und ein Silbersalz zugefügt (m/z , $[M+Ag^+]$ berechnet = 9702).

Das Massenspektrum von **4-28** wurde unter Zugabe eines Silbersalzes aufgenommen. Es zeigt somit ein Signal bei $m/z = 9703$, das einem Multichromophor-Silber-Cluster zuzuordnen ist ($M_{\text{berechnet}} = 9702$). Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell bestimmten m/z -Verhältnissen bestätigt die Monodispersität der Multichromophore. Es sind keine Signale bei niedrigeren Molekulargewichten zu erkennen, die beispielsweise auf verbleibendes Startmaterial oder auf unvollständig reagiertes Dendrimer hindeuten würden.

Thermische Stabilität

Die Polyphenylen-Dendrimere **4-27** und **4-28** besitzen erwartungsgemäß eine sehr hohe thermische Stabilität. Ihre Zersetzungstemperaturen unter Luftzutritt liegen bei 450 °C. Die Kurven der thermogravimetrischen Analysen (TGA) weisen jeweils nur eine Stufe auf, wobei sich die mit den Zersetzungen einhergehenden Massenverluste keinen charakteristischen Gruppen zuordnen lassen.

Abbildung 152 zeigt als Beispiel die TGA des Multichromophors **4-28** mit acht PMI-Substituenten auf der Oberfläche.

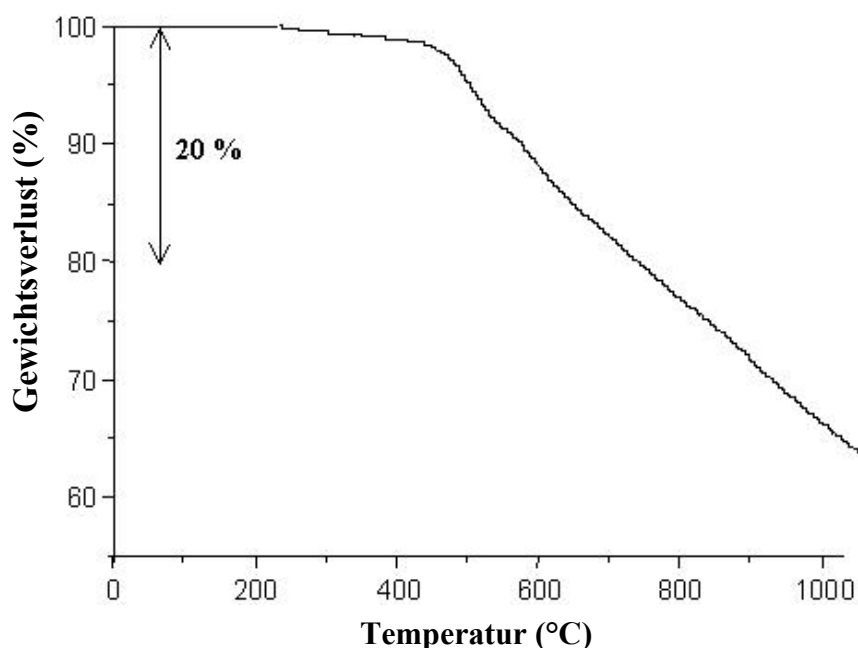


Abbildung 152: TGA von **4-28** unter Luftzutritt. Die Zersetzungstemperatur liegt bei über 450°C.

4.3.4.3 Visualisierung der dendritischen Diaden

Die Geometrieoptimierungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Hyperchem 6.0 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „Conjugate-Gradient“-Algorithmus durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden nicht berücksichtigt. Die dreidimensionale Struktur des Tetraphenoxyterrylenkerns wurde bereits in *Kapitel 3.3.2.3* eingehend diskutiert. Für die Diade der ersten Generation **4-27** mit vier PMI-Chromophoren auf der Oberfläche wurden die geometrischen Daten des unfunktionalisierten TDIG1-Dendrimers **3-19** verwendet. Anschließend wurden die mit der PM3-Methode semi-empirisch berechneten PMI-Substituenten mit dem TDI-Dendrimer **3-19** verknüpft. Für das Farbstoff-Dendrimer der ersten Generation **4-27** konnte ein globales Minimum ermittelt werden, welches in *Abbildung 153* dargestellt ist.

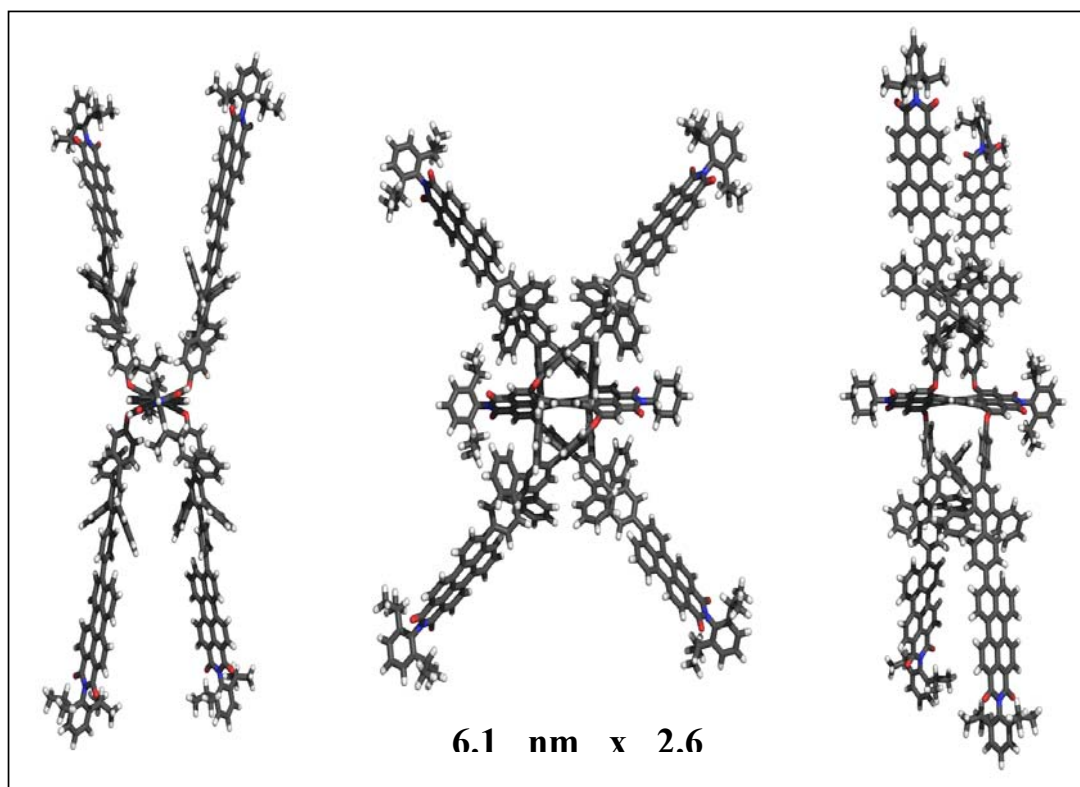


Abbildung 153: Geometrieoptimierte dreidimensionale Struktur der Diade **4-27** der ersten Generation mit vier PMI-Substituenten auf der Oberfläche. Es sind verschiedene Blickwinkel dargestellt. Links: Blick auf die Imidstruktur längs des TDI-Gerüsts. Mitte: Blick auf die bay-Region des TDI-Chromophors (von der Seite). Rechts: Blick auf die bay-Region des TDI-Chromophors (schräg von der Seite).

Das analoge Dendrimer der zweiten Generation **4-28** wurde entsprechend dem Dendrimer der ersten Generation **4-27** optimiert. Aufgrund der Größe des Moleküls und der Vielzahl an möglichen verschiedenen Konformeren konnte kein globales Minimum ermittelt werden. Die Energiehyperfläche des Multichromophors **4-28** ist sehr flach, und es existieren eine Vielzahl lokaler Minima. *Abbildung 154* zeigt die dreidimensionale Struktur von einem der lokalen Minima. Man erkennt, daß sich die acht Perylene in zwei Gruppen von jeweils vier Chromophoren anordnen und sich so in enger räumlicher Nachbarschaft befinden. Die geometrischen Daten der unterschiedlichen lokalen Minima unterscheiden sich kaum voneinander, so daß man anhand dieser Molekülsimulation die Größenverhältnisse der dargestellten Strukturen sinnvoll abschätzen kann.

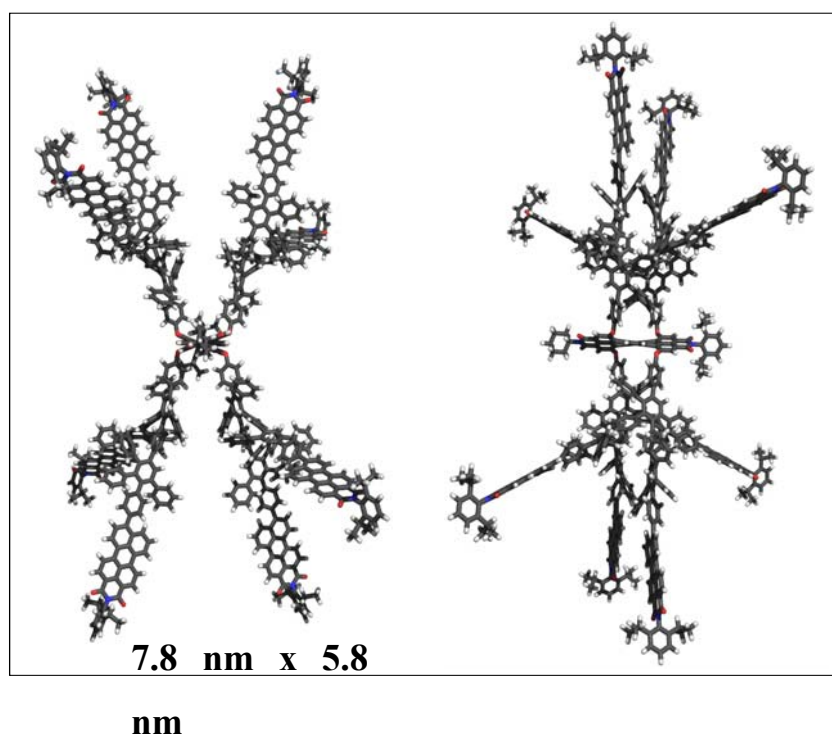


Abbildung 154: Geometrieoptimierte dreidimensionale Struktur der Diade **4-28** der zweiten Generation mit acht PMI-Substituenten auf der Oberfläche. Es sind verschiedene Blickwinkel dargestellt. Links: Blick auf die Imidstruktur längs des TDI-Gerüsts. Rechts: Blick auf die bay-Region des TDI-Chromophors (von der Seite).

Tabelle 22: Übersicht über die charakteristischen geometrischen Parameter der Dendrimere.

	Höhe [nm]	Breite [nm]	Diagonale [nm]	Interchromophor- abstand [nm] [*]
G1-Dendrimer 4-27	5.87	2.59	6.11	1.89
G2-Dendrimer 4-28	7.37	5.85	7.89	2.25 2.80

^{*} Abstand zwischen einem PMI- und TDI-Chromophor. Hierbei wurde jeweils die Mitte des Chromophorgrundgerüst für die Bestimmung des Interchromophorabstands herangezogen.

Anhand der *Tabelle 5* erkennt man, daß es sich bei den Dendrimeren um Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 bis 8 nm handelt. Durch die Dendronisierung wächst die Höhe stärker als die Breite, was sich durch die fast senkrechte Position der Dendrone in Bezug auf den Perylendiimidkern erklärt. So stellt die Simulation der Dendrimere der Generation eins bis zwei **4-27** und **4-28** eine erste Näherung der dreidimensionalen Molekülstruktur dar. Multichromophore der ersten Generation weisen einen Chromophorabstand von 1.89 nm auf. Bei denen der zweiten Generation treten zwei unterschiedliche Interchromophorabstände auf, ein kurzer Abstand von 2.25 nm und ein längerer von 2.80 nm. Daraus folgt, daß der Interchromophorabstand von der ersten bis zur zweiten Generation um ca. 50 % ansteigt.

4.3.4.4 Optische Charakterisierung der PMI-TDI-Dendrimere

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der Multichromophore **4-27** und **4-28** und der Modellverbindungen **3-7** und **3-18** wurden in Chloroform vermessen. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max}$) und Extinktionskoeffizienten sind in *Tabelle 23* zusammengefaßt. Die Spektren der Multichromophore **4-27** und **4-28** zeigen drei separate Absorptionsbanden: Die Absorption des Dendrimergerüsts (< 300 nm), die der PMI-Energiedonoren (ca. 500 nm) und des TDI-Energieakzeptors (665-675 nm). Mit steigender Dendrimergeneration vergrößert sich auch die Absorption der PMI-Chromophore – sie verdoppelt sich von der ersten zur zweiten Generation (vgl. *Abbildung 155* und *Abbildung 156*). Daraus folgt, daß sich mit steigender Generationszahl die Menge des Lichts, das die peripheren Chromophore absorbieren können, deutlich ansteigt. Weiterhin ist ersichtlich, daß weder eine spektrale Verbreiterung noch eine Verschiebung der Absorptionsbanden stattfindet. Die dendronisierten TDI-Chromophore **4-27** und **4-28** weisen verglichen mit dem nicht-dendronisierten Farbstoff **3-18** eine deutlich bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf (10 nm). Dieser Effekt konnte bereits in *Kapitel 3.3.2.4* für die Polyphenylen-Dendrimere mit TDI-Kern **3-19**, **3-20** und **3-22** detailliert beschrieben.

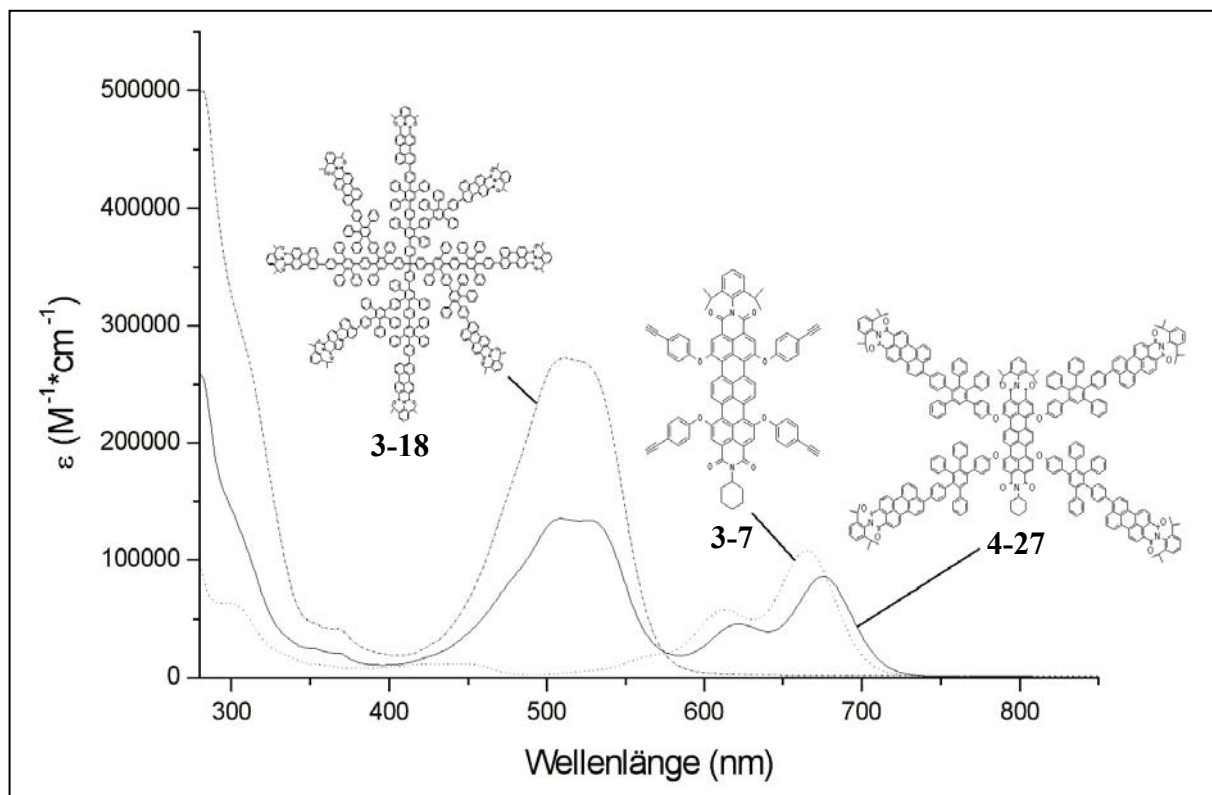


Abbildung 155: Absorptionsspektren eines Tetraethynylterrylendiimid-Chromophors **3-18**, einer dendritischen Modellverbindung **3-7** mit acht PMI-Substituenten auf der Oberfläche und der Diade **4-27** der ersten Generation, die vier PMI-Chromophore trägt.

Weiterhin stimmen die Absorptionsspektren der Diaden **4-27** und **4-28** mit denen der dendritischen Modellverbindungen ohne fokalen TDI-Chromophor gut überein. Der Extinktionskoeffizient der Diade **4-27**, die vier PMI-Chromophore trägt, ist ungefähr halb so groß wie der Zahlenwert der Diade mit acht Chromophoren auf ihrer Oberfläche. Das deutet darauf hin, daß die einzelnen Chromophore der dendritischen Struktur keine Wechselwirkungen im Grundzustand aufweisen. Weiterhin sind die Absorptionsbanden der Chromophorsubstituenten deutlich voneinander separiert, so daß eine selektive Anregung jedes Chromophortyps (PMI oder TDI) möglich sein sollte.

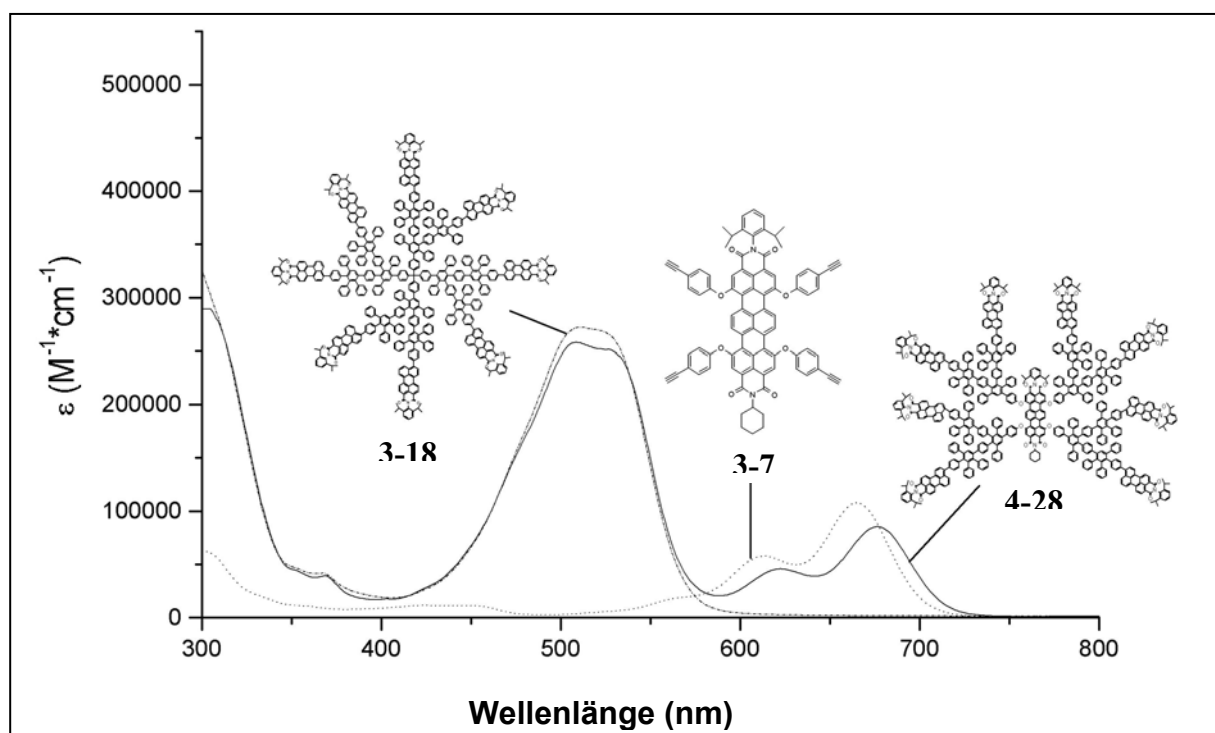


Abbildung 156: Absorptionsspektren eines TDI-Chromophors **3-18**, einer dendritischen Modellverbindung **3-7** mit acht PMI-Substituenten auf der Oberfläche und der Diade **4-28** der ersten Generation, die vier PMI-Chromophore trägt.

Tabelle 23 gibt einen Überblick über die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der untersuchten Chromophore **3-7**, **3-18**, **4-27** und **4-28** in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol im Vergleich zum polaren Lösungsmittel Chloroform.

Tabelle 23: Vergleich der Absorptionsmaxima und der Extinktionskoeffizienten der Diaden **4-27** und **4-28** und der Modellverbindungen **3-18** und **3-7** in Toluol und CHCl_3 .

Verbindung	CHCl_3	Toluol	CHCl_3	Toluol
	λ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	λ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	λ_{EM} [nm]	λ_{EM} [nm]
TDI-Ethynyl ₄ (3-18)	665 (88865)	667 (87125)	706	698
Td-PMI ₈ (3-7)	511 (272126)	501 (218300) 525 (216500)	576	557
TDI-PMI ₄ (4-27)	509 (135016)	501 (118200)	578 709	559 701
	526 (133404)	526 (111350)		
	675 (85635)	675 (85671)		
TDI-PMI ₈ (4-28)	508 (258150)	500 (227270)	577 709	557 702
	526 (251611)	524 (222680)		
	675 (85413)	674 (89990)		

Emissionsspektren

Um einen effizienten Energietransfer von einem Donor-Chromophor auf einen Energieakzeptor zu erzielen, muß das Absorptionsspektrum des Donors mit dem Emissionsspektrum des Akzeptors überlappen. *Abbildung 157* gibt die spektrale Überlappung zwischen einem dendritischen PMI-Multichromophor **4-12** und dem TDI-Kern **3-18** wider. Die zu beobachtende gute spektrale Überlappung zwischen beiden Chromophoren deutet auf eine hohe Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer vom PMI-Donor zum TDI-Akzeptor hin.

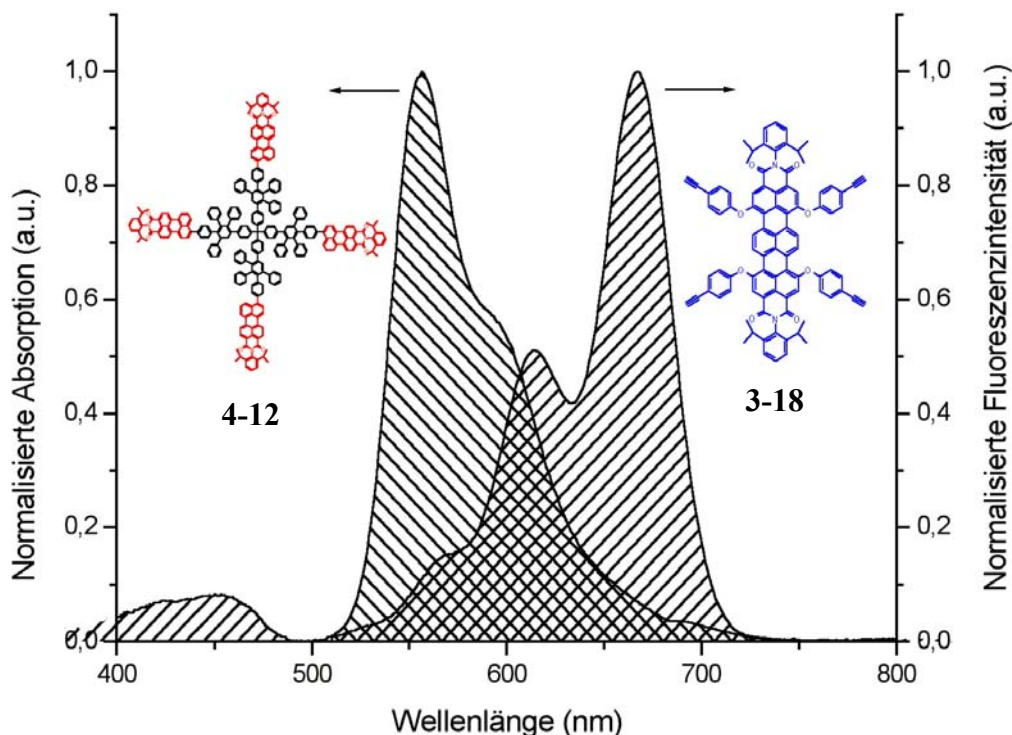


Abbildung 157: Emissionsspektrum eines dendritischen PMI-Multichromophors **4-12** und Absorptionsspektrum des TDI-Chromophors **3-18** zur Demonstration der guten spektralen Überlappung.

Eine Anregung der PMI-Chromophore von **4-12** bei 500 nm führt zu einer Emission bei ca. 550 nm, während nach einer Anregung des Akzeptorchromophors **3-18** mit derselben Lichtintensität bei 500 nm keine Emission des Akzeptors zu beobachten ist. Unter denselben Bedingungen weisen beide Diaden **4-27** und **4-28** hingegen eine starke Fluoreszenz bei 700 nm auf (*Abbildung 158*). Die Anregung der Diade **4-27** bei 500 nm (im Absorptionsmaximum der PMI-Donorchromophore) resultiert in einer Emission, die größtenteils von dem TDI-Akzeptorchromophor bei 709 nm ausgeht. Das fast vollständige Verschwinden der Donoremission bei 550 nm, zusammen mit einer starken Akzeptoremission, weist bereits auf einen sehr effizienten Energietransfer hin.

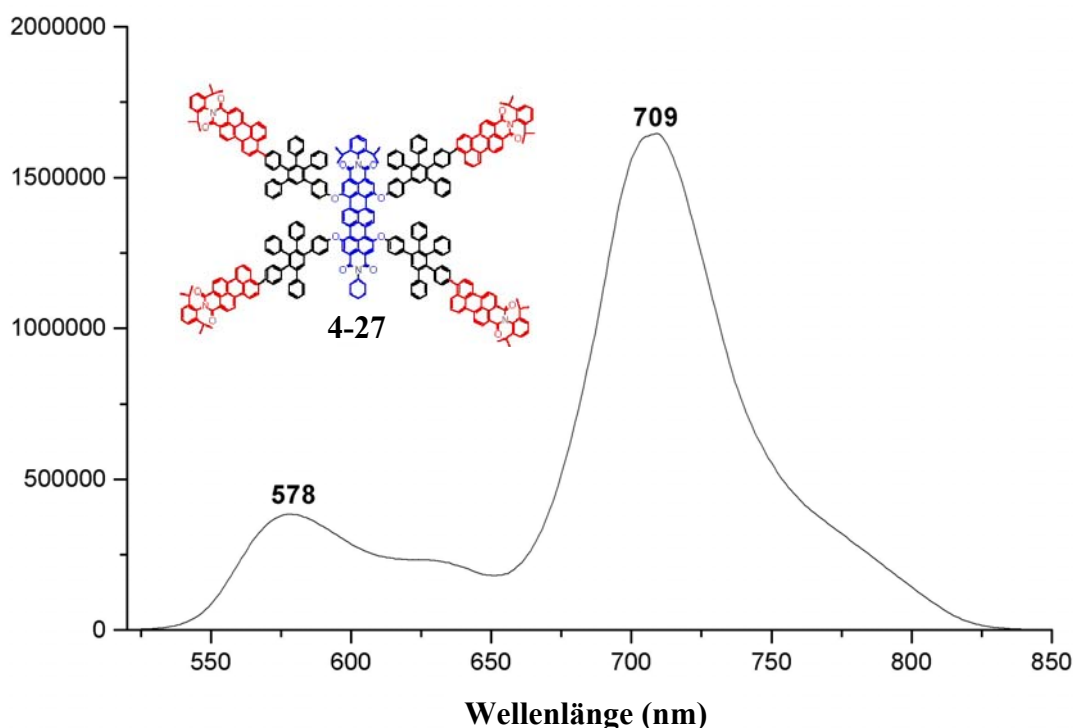
Fluoreszenzintensität (a.u.)


Abbildung 158: Emissionsspektrum des Multichromophors **4-27** mit vier PMI-Chromophoren auf der Oberfläche ($\lambda_{\text{exc.}} = 480 \text{ nm}$, CHCl_3).

Als Vergleichsexperiment soll eine Mischung bestehend aus **3-18** und **4-12** in einem äquimolaren Verhältnis unter den oben beschriebenen Bedingungen untersucht werden. In *Abbildung 159* erkennt man, daß nach einer Anregung der Chromophormischung bei 480 nm eine intensive Fluoreszenz bei 550 nm auftritt, die von den PMI-Chromophoren herrührt. Auffällig ist das Fehlen der Terrylenemission bei ca. 709 nm, die bei den Multichromophoren **4-27** und **4-28** sehr intensiv auftrat. Das ebenfalls in *Abbildung 159* dargestellte Anregungsspektrum der Farbstoffmischung ähnelt dem Absorptionsspektrum des TDI-Kerns **3-18**, was darauf hindeutet, daß bei einer Mischung der einzelnen Farbstoffe kein Energietransfer vom PMI zum TDI-Chromophor stattfindet. Somit kann das Verhalten des Multichromophors **4-27** ausschließlich auf einen intramolekularen Energietransfer zurückgeführt werden, wobei das triviale Phänomen der Reabsorption (intermolekularer Energietransfer) eindeutig nicht vorliegt.

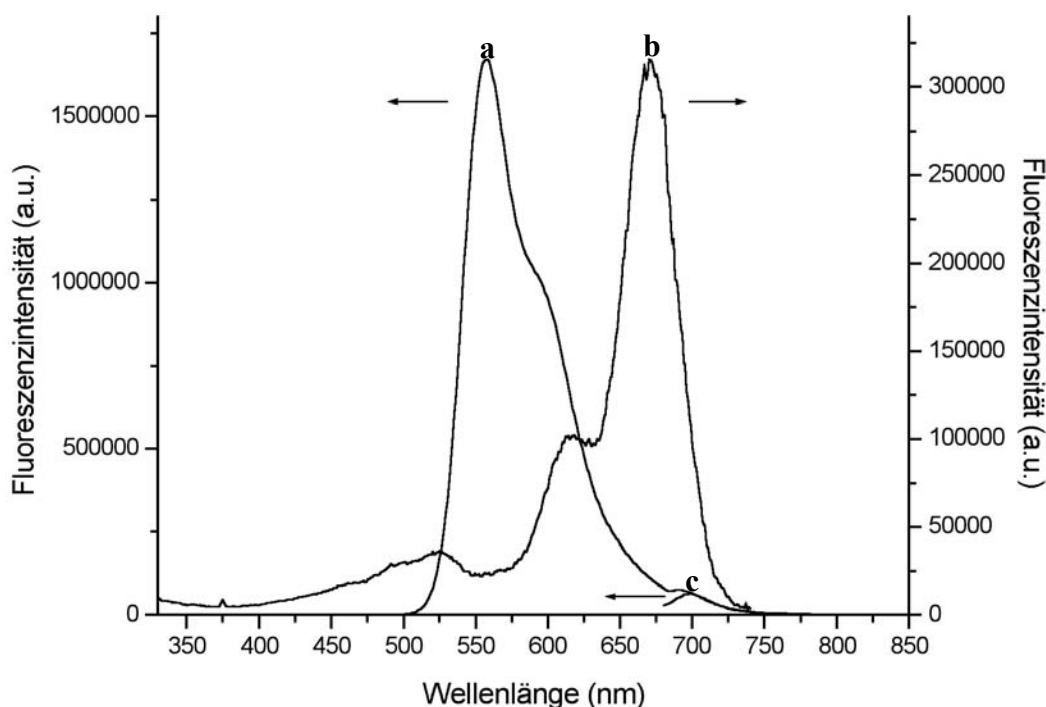


Abbildung 159: a) und c) Emissionsspektren nach Anregung einer Farbstofflösung bestehend aus **3-18** und **4-12** im Verhältnis 1:1 in Toluol bei a) $\lambda_{\text{exc.}} = 480 \text{ nm}$, c) $\lambda_{\text{exc.}} = 665 \text{ nm}$, b) Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{exc.}} = 730 \text{ nm}$, nicht korrigiert).

Im folgenden sollen die Diaden **4-27** und **4-28** untereinander verglichen werden. *Abbildung 160* zeigt die Emissionsspektren von **4-27** und **4-28** nach einer Anregung bei 480 nm (im Absorptionsbereich der PMI-Chromophore) und bei 665 nm (im Absorptionsbereich des TDI-Chromophors). Die Fluoreszenzintensität des TDI-Akzeptor der Diade der zweiten Generation **4-28** liegt wesentlich höher im Vergleich zu der Diade der ersten Generation **4-27**. Dieser Befund ist überraschend, da sich der Abstand zwischen den PMI-Donoren und dem TDI-Akzeptorchromophor signifikant vergrößert und somit ein weniger effizienter Energietransfer zu erwarten ist (vgl. *Kapitel 4.2.3.4*). Es soll an dieser Stelle noch einmal ins Gedächtnis gerufen werden, daß die Rate des Energietransfers zwischen den PMI-Substituenten auf der Oberfläche eines Dendrimers der zweiten Generation im Vergleich zur ersten Generation um den Faktor fünf niedriger war, was darauf zurückgeführt wurde, daß der Interchromophorabstand einen deutlich größeren Wert annahm. Die hier beobachtete höhere Fluoreszenzintensität des Multichromophors **4-28** kann darauf zurückgeführt werden, daß mit der Erhöhung der Chromophoreinheiten auch eine Steigerung des Energie-Wirkungsquerschnitts einhergeht und somit die absorbierte Lichtmenge (**4-28** hat einen höheren Extinktionskoeffizient einhergeht als **4-27**) dieses Dendrimers deutlich höher liegt als die des Dendrimers der ersten Generation **4-27**.

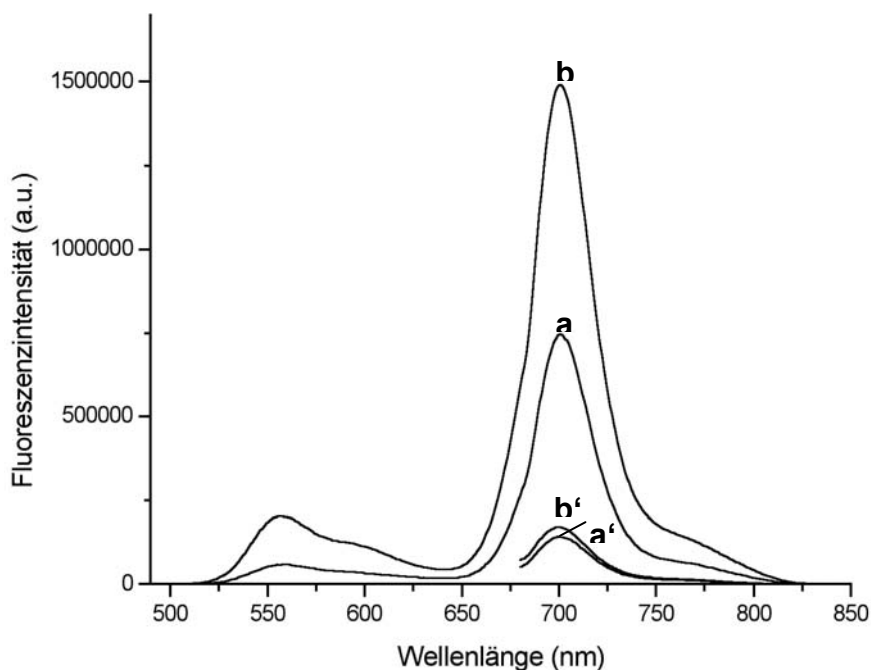


Abbildung 160: Emissionsspektren der Multichromophore **4-27** (a) und **4-28** (b) in Toluol und bei einer normalisierten Konzentration von 10^{-6} M. (a/b: $\lambda_{\text{exc.}} = 500$ nm, a'/b': $\lambda_{\text{exc.}} = 676$ nm, nicht korrigiert).

4.3.4.5 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Die in *Abbildung 161* dargestellten Polyphenylen-Dendrimere wurden mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen untersucht. Im Gegensatz zu den in diesem Kapitel beschriebenen Multichromophoren weisen die in *Abbildung 161* dargestellten Multichromophore **4-27'** und **4-28'** einen unsymmetrisch substituierten TDI-Kern auf. Dieser Kernbaustein wurde anfänglich für den Aufbau der Multichromophore verwendet, bevor ein symmetrischer TDI-Kernbaustein zugänglich war. Die bisherigen photophysikalischen Experimente deuten allerdings darauf hin, daß sich beide Serien von Multichromophoren identisch verhalten.

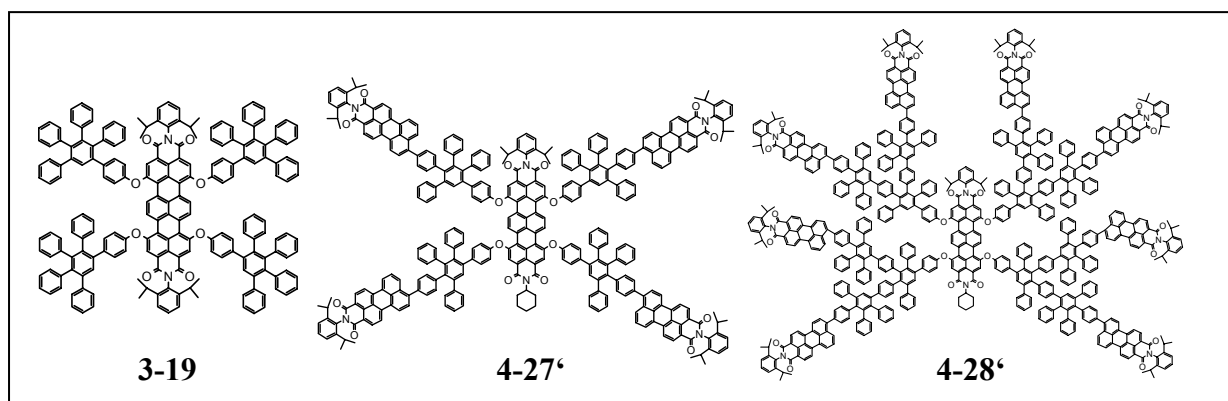


Abbildung 161: Zusammenstellung der mittels optischer Methoden untersuchten Chromophore **3-19**, **4-27'** und **4-28'**.

Untersuchung der dendritischen Multichromophore

In *Abbildung 162* ist das Abklingverhalten der Fluoreszenzintensität des Multichromophors **4-28'** wiedergegeben. Das Abklingen der Fluoreszenzintensität bei einer Detektionswellenlänge von 630 nm entspricht dem zeitabhängigen Verschwinden der PMI-Donorfluoreszenz, während der bei 700 nm detektierte Fluoreszenzanstieg die einsetzende Fluoreszenz des TDI-Chromophors widerspiegelt.

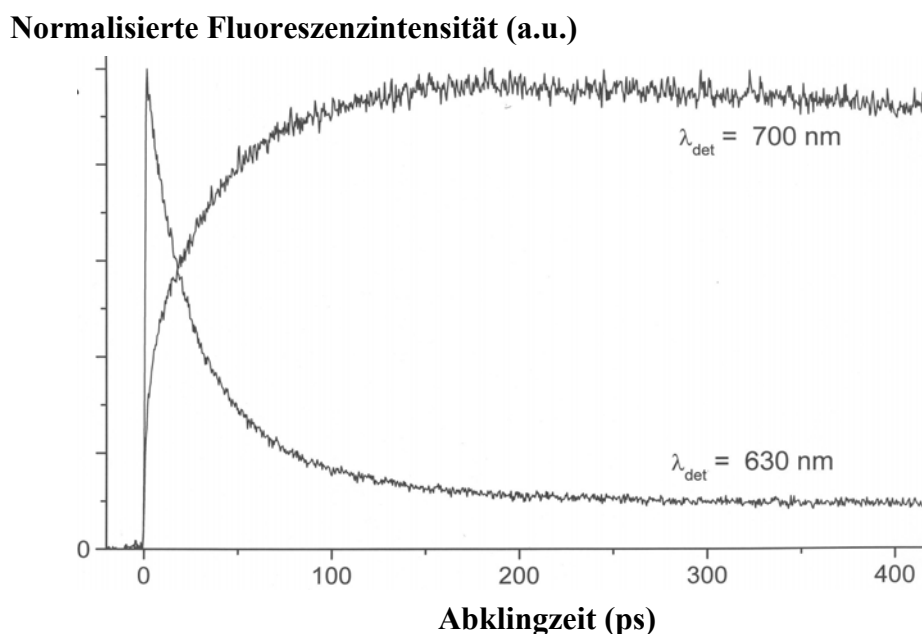


Abbildung 162: Zeitaufgelöstes Abklingverhalten der Fluoreszenzintensität von **4-28'**, das jeweils bei Wellenlängen von 630 nm und 700 nm beobachtet wurde. ($\lambda_{\text{exc.}} = 495$ nm).

Durch den Schnittpunkt beider Kurven läßt sich eine Spiegelebene legen, wodurch anschaulich demonstriert werden kann, daß das Verschwinden der PMI-Fluoreszenzintensität in einen direkten Zusammenhang mit dem Anstieg der TDI-Fluoreszenzintensität gesetzt werden kann. Dieser Befund deutet bereits auf einen sehr effizienten Energietransfer von den PMI-Chromophoren zum TDI-Chromophor hin. Die globale Analyse des Abklingverhaltens der Fluoreszenzintensität weist auf vier unterschiedliche kinetische Prozesse hin (vgl. *Tabelle 24*). Der erste Prozeß mit einer Zeit von 4 bzw. 6 ps entspricht einer Schwingungsrelaxation in den elektronisch angeregten Zustand der PMI-Chromophore und wurde bereits bei den Dendrimeren mit ausschließlich PMI-Substituenten auf der Oberfläche beobachtet (vgl. *Kapitel 4.2.2.4*). Der zweite Prozeß mit einer Zeitkonstanten von 4.0 bzw. 22 ps kann einem Energietransferprozeß zugeordnet werden.

Tabelle 24: Auflistung der beobachteten, unterschiedlichen kinetischen Komponenten der Dendrimere **3-19**, **4-27'** und **4-28'**.

Verbindung	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]	τ_4 [ns]
TDIG1PMI4	4.0	4.0	25 200	3.2
TDIG2PMI8	6.0	22	68	3.2

In *Abbildung 163* ist die Abhängigkeit der partiellen Amplitude α von der Wellenlänge für den Multichromophor **4-28'** dargestellt. Die Funktion weist bis ca. 685 nm, also in einem Bereich, in dem die PMI-Chromophore emittieren, ausschließlich positive Zahlenwerte auf. Die Funktion nimmt bei ca. 610 nm einen Maximalwert ein und fällt für längere Wellenlängen, d.h. im Emissionsbereich des TDI-Chromophors, auf negative Zahlenwerte ab, wobei wiederum ein negativer Maximalwert bei 710 nm eingenommen wird. Dieses Verhalten deutet auf einen Prozeß hin, der im angeregten Zustand der PMI-Donoren seinen Ursprung nimmt und letztendlich im angeregten Zustand des TDI-Akzeptors endet, und steht somit in einem direkten Zusammenhang mit der beobachteten starken Fluoreszenzlöschung der PMI-Chromophore, die in den Gleichgewichtsabsorptionsspektren der *Abbildung 158* und *Abbildung 159* zu erkennen war.

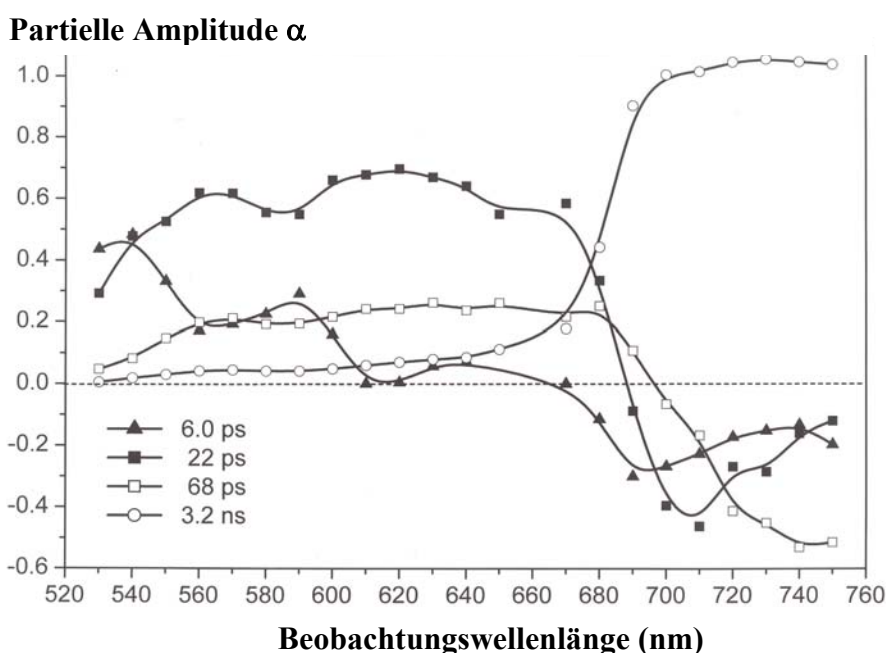


Abbildung 163: Wellenlängenabhängigkeit der partiellen Amplituden der vier kinetischen Komponenten, die mittels einer globalen Analyse der aufgenommenen

Daten des Multichromophors **4-28'** erhalten wurden. Als Anregungswellenlänge wurden 495 nm gewählt.

Dasselbe Verhalten wie bei **4-28'** kann für **4-27'** (TDIG1-PMI₄) beobachtet werden, allerdings ist die Unterscheidung der ersten und zweiten Komponente τ_1 und τ_2 mit einem Zahlenwert von jeweils 4.0 ps nicht möglich (vgl. *Tabelle 24*). Die dritte Komponente entspricht einem zweiten unabhängigen Energietransferprozeß mit einer Dauer von 25 bzw. 68 ps. Im Unterschied zum ersten Energietransferprozeß weist dieser eine geringere Wahrscheinlichkeit des Systems auf, einen Energietransfer einzugehen. Eine mögliche Erklärung für diesen Energietransfer ist das Vorhandensein verschiedener Isomere, wobei die eine Isomersubgruppe eine unterschiedliche Ausrichtung bzw. einen anderen Abstand zwischen den Chromophoren aufweist. Es fällt auf, daß die kinetischen Komponenten τ_2 und τ_3 für den Multichromophor der zweiten Generation **4-28'** höhere Zahlenwerte einnehmen, d.h. daß der Energietransfer von den PMI-Chromophoren zum zentralen TDI-Chromophor mehr Zeit in Anspruch nimmt als für den Multichromophor der ersten Generation. Dieses Verhalten begründet sich im höheren Abstand der PMI-Chromophore von dem zentralen TDI-Chromophor: Unter der Annahme eines Energietransfers nach dem *Förster*-Mechanismus würde ein Anstieg des Interchromophorabstands von $D_2/D_1 = 1.3$ einen Anstieg der Energietransferrate um den Faktor $(1.3)^6 = 6$ hervorrufen, was auch exakt gefunden wird (vgl. *Tabelle 24* D_1 : Donorchromophore in **4-27'**, D_2 Donorchromophore in **4-28'**). Bei der Analyse der Daten des Multichromophors der ersten Generation **4-27'** wird eine weitere lange Zeitkonstante $\tau_3 = 200$ ps gefunden (vgl. *Tabelle 24*). Aufgrund der hier nicht dargestellten Abhängigkeit der Amplitude α_3 von der Detektionswellenlänge kann dieser Prozeß einer Schwingungsrelaxationsprozeß des angeregten TDI-Chromophors zugeordnet werden. Ein gewisser, von der Detektionswellenlänge abhängiger Anteil aller angeregten TDI-Chromophore geht zuerst eine Schwingungsrelaxation ein, bevor er eventuell als Fluoreszenzsignal von 3.2 ns wieder auftritt. Diese auf den ersten Blick sehr lange Zeitkonstante von 200 ps läßt sich damit erklären, daß sich der TDI-Chromophor im Zentrum des Dendrimers befindet, wodurch alle Schwingungen mit einer dem Prozeß angemessenen Amplitude nur relativ langsam, mit einer dazugehörigen langen Zeitkonstante vonstatten gehen können. Die vierte Zeitkonstante entspricht der Fluoreszenzlebensdauer des isolierten PMI- oder TDI-Chromophors, zwischen beiden Chromophoren kann hier nicht unterschieden werden (PMI: $\tau_4 = 4.2$ ns, TDI: $\tau_4 = 3.2$ ns). In *Abbildung 164* sind die einzelnen beobachteten Energietransferprozesse und die dazugehörigen Zeitkonstanten schematisch in einem *Jablonski*-Diagramm dargestellt. Die Lage der Energieniveaus wurde willkürlich gewählt.

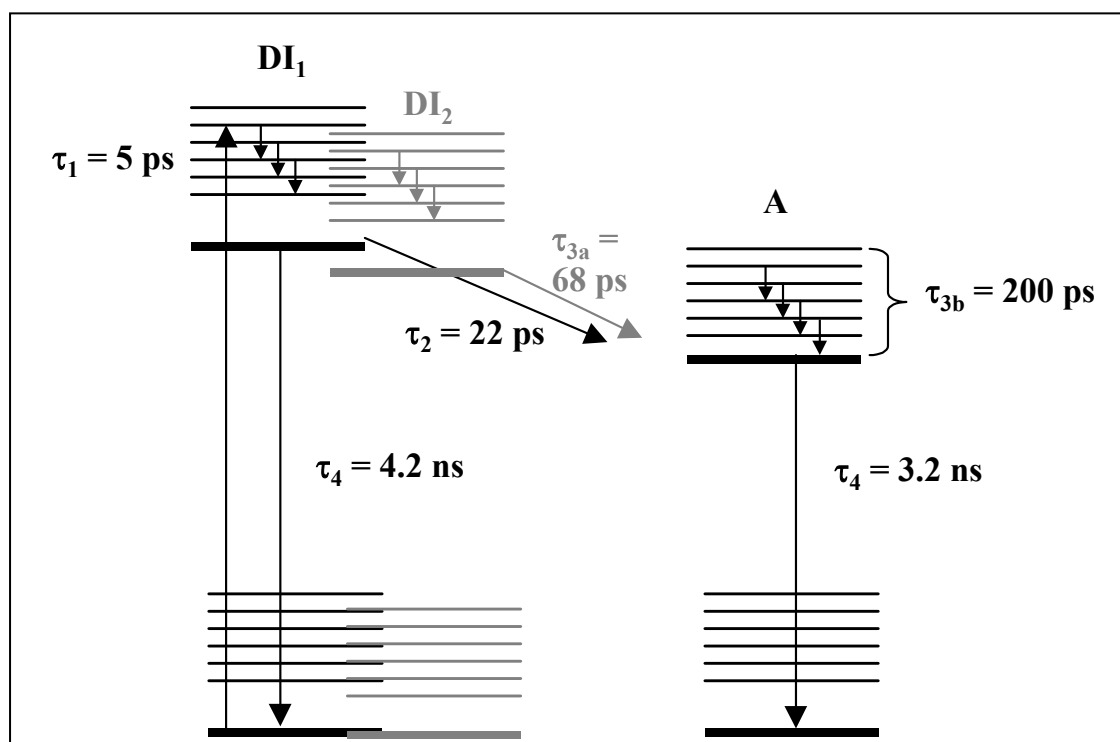


Abbildung 164: Schematische Darstellung der bisherigen beobachteten Energietransferschritte und der dazugehörigen zeitabhängigen Konstanten von **4-28'** (DI₁ = Donorchromophor von Isomer 1, DI₂ = Donorchromophor von Isomer 2, A = Akzeptorchromophor).

Das in grauer Farbe dargestellte Energieschema entspricht einem hypothetisch angenommenen Isomer der Multichromophore **4-27'** und **4-28'**, das wahrscheinlich eine andere Ausrichtung der Chromophore und (oder) einen unterschiedlichen Interchromophorabstand im Vergleich zum Energieminimum aus *Abbildung 153* und *Abbildung 154* aufweist. Dieses Energieschema soll nur der Anschaulichkeit der bisherigen experimentellen Ergebnisse dienen. Weitere Studien werden nötig sein, besonders um die Komponente τ_3 genauer zuordnen zu können. Im folgenden soll die direkte Anregung des TDI-Chromophors mit einer indirekten Anregung über die PMI-Chromophore verglichen werden.

Direkte Anregung des zentralen TDI-Chromophors

Bei einer indirekten Anregung des zentralen TDI-Chromophors über die peripheren PMI-Chromophore wurden zwei Energietransferschritte von den PMI-Chromophoren zum TDI-Chromophor beobachtet. In diesem Abschnitt soll nun die direkte Anregung des TDI-Chromophors genauer beleuchtet werden. Zuerst wird der Multichromophor **4-27'** bei einer Wellenlänge von 670 nm in der Nähe des Absorptionsmaximums des TDI-Chromophors angeregt. Weiterhin wird der dendronisierte TDI-Chromophor **3-19** bei 625 nm in der

Schwingungsseitenbande der TDI-Absorption angeregt. In beiden Fällen findet man drei verschiedene Komponenten, deren numerische Werte in *Tabelle 25* aufgelistet sind.

Tabelle 25: Ergebnisse einer direkten Anregung des zentralen TDI-Chromophors bei zwei verschiedenen Wellenlängen (a: $\lambda_{\text{Exc.}} = 625 \text{ nm}$, b: 495 nm , hier nur die Komponente τ_{3b} angegeben, c: $\lambda_{\text{Exc.}} = 670 \text{ nm}$).

Verbindung	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ns]
TDI^{a)}	5.5	120	3.2
TDIG1PMI4^{b)}		200	
TDIG1PMI4^{a)}	5.3	112	3.2
TDIG1PMI4^{c)}	7.3	110	3.2

Die Zeitkonstante τ_1 wird einer Schwingungsrelaxation des TDI-Chromophors zugeordnet.^[102] Die kürzeste Zeitkonstante τ_3 entspricht der Fluoreszenzemission des in diesem Fall direkt angeregten TDI-Chromophors. Die spektrale Verteilung der Amplitude der zweiten Zeitkomponente τ_2 stimmt mit der dritten kinetischen Komponente aus der indirekten Anregung des TDI-Chromophors bei 495 nm überein (vgl. *Tabelle 24* und *Tabelle 25*). Aus diesem Grund kann dieser Prozeß ebenfalls einer Schwingungsrelaxation zugeordnet werden, die im angeregten Zustand des TDI-Chromophors stattfindet. Allerdings fällt auf, daß die Zeitkonstante nach einer direkten Anregung signifikant kürzer als nach einer indirekten Anregung ist. Offensichtlich wird bei einer Bevölkung des angeregten Zustands des TDI-Chromophors über einen Energietransfer von den PMI-Donorchromophoren ein Schwingungszustand erreicht, der eine höhere Quantenzahl und somit eine höhere Energie aufweist als der *Franck-Condon*-Zustand, der über eine direkte Anregung erreicht wird. Bei einer direkten Anregung des TDI-Chromophors findet man erwartungsgemäß die kinetische Komponente τ_3 wieder, die, wie bereits beschrieben, der Emission des zentralen TDI-Chromophors entspricht. Weiterhin fehlen die beiden Komponenten τ_2 und τ_3 mit 25 ps und 4 ps , die bei dem Multichromophor **4-27'** nach einer Anregung bei 495 nm beobachtet wurden. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß diese Komponenten dem Energietransferprozeß vom PMI-Donor zum TDI-Akzeptor zugeordnet werden können.

Diese noch vorläufigen Ergebnisse zeigen bereits, daß sich Multichromophore basierend auf einem starren Polyphenylgerüst hervorragend dazu eignen, Energietransferprozesse mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzstudien aufzuspüren und zu analysieren. Weiterhin wird deutlich,

daß die Synthese geeigneter Modellverbindungen unbedingt erforderlich ist, um Energietransferprozesse richtig diskutieren und letztendlich verstehen zu können. Eine Diskussion der hier dargelegten Ergebnisse im Vergleich mit anderen, bereits aus der Literatur bekannten, photophysikalischen Studien an flexiblen, dendritischen Multichromophoren soll erst am Ende dieses Kapitels unter *Abschnitt 4.3.7* erfolgen.

4.3.4.6 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen

Im vorhergehenden Abschnitt konnte bereits gezeigt werden, daß ein ausreichender spektraler Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum der PMI-Chromophore und der Absorptionsspektrum des TDI-Chromophors besteht. Ferner konnte in Lösung bereits ein effektiver Energietransfer von den äußeren PMI-Chromophoren zum TDI-Chromophor beobachtet werden. Unter Verwendung der in *Tabelle 23* angegebenen Werte für die Extinktionskoeffizienten und des in erster Näherung verwendeten statistischen Orientierungsfaktors κ von $2/3$ kann nach *Gleichung 6* (*Kapitel 4.2.1.4*) ein Försterradius von 6 nm berechnet werden. Nach *Tabelle 5* beträgt der Interchromophorabstand ungefähr 1.4 nm und liegt somit gut im Bereich des Förster-Radius. Erste Messungen der Fluoreszenzabklingzeit in Lösung deuten auf einen sehr schnellen Energietransfer hin (vgl. *Abschnitt 4.3.4.5*). Freies PMI besitzt eine Fluoreszenzlebenszeit von 4.2 ns, demgegenüber weisen die PMI-Chromophore des Multichromophors **4-27'** eine eintausendfach reduzierte Lebenszeit von 5 ps auf (vgl. *Tabelle 25*). Die Einzelmolekülspektroskopie stellt nun die ideale Methode dar, um einen detaillierten Einblick in die Energietransferprozesse eines Multichromophors zu erlangen, da nicht über eine gesamte Population gemittelt wird. Nach einer Anregung der PMI-Chromophore bei 488 nm wird durch Verwendung von geeigneten Filtern in einem Detektor ausschließlich die Fluoreszenz des TDI-Chromophors bei 700 nm und im anderen Detektor nur die Fluoreszenz der PMI-Chromophore aufgenommen. In *Abbildung 165* sind die Fluoreszenzspuren einzelner Moleküle von **4-27'** gezeigt, wobei die TDI-Kanäle in schwarzer und die PMI-Kanäle in grauer Farbe dargestellt sind. Zu Beginn ist ausschließlich die Fluoreszenz des zentralen TDI-Chromophors zu beobachten, was darauf hindeutet, daß der Energietransfer von den PMI-Chromophoren ausgehend in Richtung TDI-Chromophor sehr effizient verläuft. Bei 70 % der untersuchten Moleküle setzt nach dem Ausbleichen des TDI-Chromophors die Fluoreszenz des PMI-Chromophors wieder ein (*Abbildung 165A*). Die restlichen 30% der Moleküle **4-27'** verhalten sich nach dem Ausbleichen des TDI-Chromophors inaktiv (*Abbildung 165B*). Das Verhalten der Moleküle aus *Abbildung 165A* kann auf eine Photoreaktion des TDI-Chromophors zurückgeführt

werden, nach der die Emission der PMI-Chromophore wieder einsetzt. Die verschiedenen Intensitätszustände der PMI-Emission beruhen auf einem schrittweise erfolgenden Ausbleichen der PMI-Chromophore.

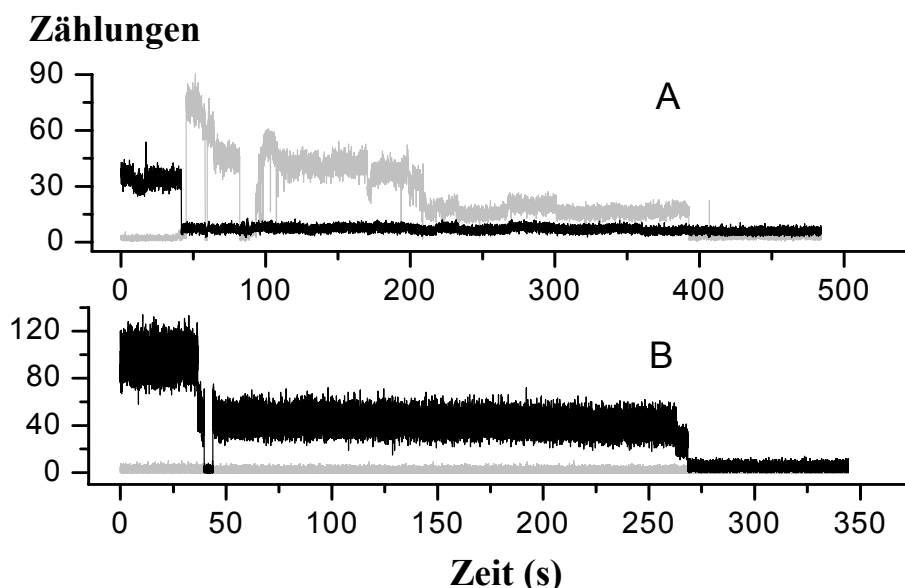


Abbildung 165: Fluoreszenzspuren einzelner Moleküle von **4-27'**. (Schwarz: TDI-Kanäle. Grau: PMI-Kanäle.

Besonders interessant ist allerdings das Verhalten der PMI-Chromophore in *Abbildung 165B*, wonach keine Emission der PMI-Chromophore während des „aus“-Zustands des TDI-Chromophors auftritt. Wie bereits beschrieben, befindet sich der TDI-Chromophor während eines „aus“-Zustands in einem Triplettzustand. Die vorliegenden Ergebnisse können also nur so erklärt werden, daß ein Elektronentransfer sowohl zum Grundzustand als auch zum Triplettzustand des TDI-Chromophors erfolgt, da während des „aus“-Zustands keine Emission der PMI-Chromophore zu beobachten ist. Durch die hervorragende spektrale Überlappung der Absorption des TDI-Chromophors und der Emission der PMI-Chromophore sollte eigentlich ein Energietransfer in den Grundzustand stattfinden können. Das Absorptionsspektrum des TDI-Chromophors im Triplettzustand sollte jedoch bathochrom im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Grundzustands verschoben sein, was zu einer geringeren spektralen Überlappung mit den PMI-Chromophoren führen würde. Weiterhin ist das schrittweise erfolgende Ausbleichen aus *Abbildung 165B* überraschend, da es sich um nur *einen* emittierenden Chromophor handelt. Hierfür können drei Erklärungen in Betracht gezogen werden: Zum einen eine Verdrillung des TDI-Chromophorgerüsts, die zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsspektrums führen würde (vgl. Kapitel 3.3.2.4). Die wahrscheinlichste Erklärung wäre ein Ausbleichen der PMI-Chromophore, noch bevor der

TDI-Chromophor bleicht. Nach einer Anregung bei 633 nm (in der Absorptionsbande des TDI) kann kein schrittweise erfolgendes Ausbleichen des TDI-Chromophors beobachtet werden.

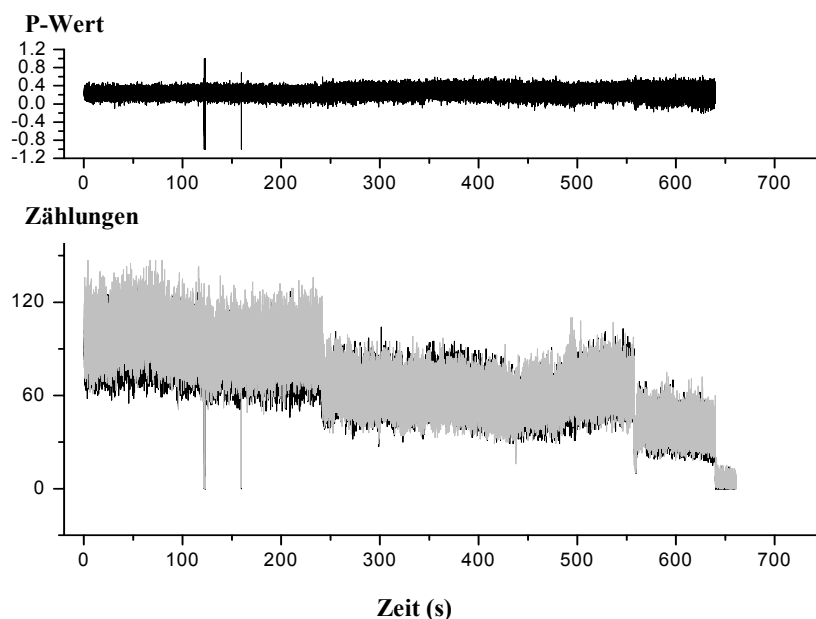


Abbildung 166: Oben: Der mittlere Wert des P-Wertes (vgl. *Kapitel 4.2.1.5*) zeigt keine Veränderung während der Intensitätsschritte. Während der „aus“-Zustände (bei 122 und 159 Sekunden) ist „P“ nicht definiert und ändert sich stark. Die parallelen (schwarz) und senkrechten (grau) Kanäle der Fluoreszenzspur eines einzelnen Moleküls ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) weisen auf einen schrittweise erfolgenden Ausbleichvorgang.

Eine Anregung bei 488 nm (im Absorptionsmaximum der PMI-Chromophore) führt zu keiner Änderung der Polarisierung des emittierten Lichts nach einer Intensitätsstufe (*Abbildung 166*) des zentralen Chromophors, was beispielsweise bei einer Konformationsänderung des TDI-Chromophors der Fall sein sollte. In einem weiteren Experiment wird nun dasselbe Molekül mit Licht der Wellenlänge von 514 nm und 633 nm angeregt. Zuerst wird die Emission des TDI-Chromophors gemessen. Danach wird der PMI-Chromophor angeregt, bis eine Änderung der Fluoreszenzintensität erfolgt, wonach sofort wieder das TDI angeregt wird. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis ein vollständiges Ausbleichen der Fluoreszenz bei beiden Wellenlängen stattgefunden hat. *Abbildung 167* stellt das Ergebnis eines solchen Meßzyklus dar. Die Fluoreszenzintensität des zentralen TDI-Chromophors verhält sich auch nach einer Intensitätsänderung der PMI-Chromophore konstant. Daraus folgt, daß die Intensitätssprünge bei 514 nm nicht durch eine Reorientierung des Moleküls hervorgerufen werden. Bei dieser Wellenlänge (514 nm) beobachtet man fünf unterschiedliche Intensitätszustände, die einer Anzahl von vier, drei, zwei, einem und keinem aktiven PMI-Chromophoren entsprechen.

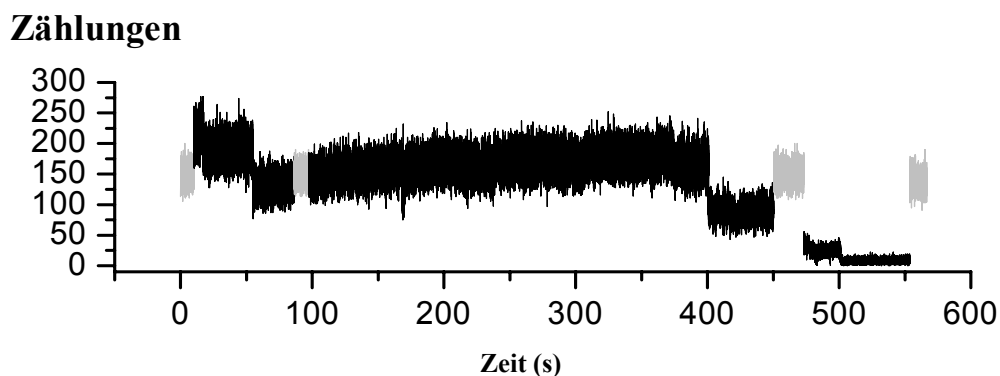


Abbildung 167: Fluoreszenzspur nach wechselnder Anregung bei 633 nm (grau) und 514 nm (schwarz).

Durch das letzte Experiment wird klar, daß das schrittweise Ausbleichen der TDI-Emission durch eine verschlechterte Fluoreszenzleistung der PMI-Chromophore zustande kommt, die also noch vor dem TDI-Chromophor anfangen auszubleichen. Nach einer Anregung bei 633 nm wird entweder kein oder nur ein wesentlich schwächeres, schrittweises Ausbleichen beobachtet. Dieses Ergebnis ist wiederum unerwartet, da die Anregungsenergie ja die längste Zeit auf dem zentralen TDI-Chromophor verweilt und dieser somit zuerst eine Photoreaktion eingehen sollte. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wäre somit, daß ein Ausbleichen bereitwilliger von einem angeregten Schwingungszustand oder einem energetisch höher liegenden Singlettzustand erfolgt als von einem relaxierten ersten angeregten Singlettzustand. Wenn ein Ausbleichen der PMI-Chromophore zeitlich vor einem Ausbleichen des TDIs stattfindet, dann bedeutet dies, daß in solchen Fällen der Tripplettzustand nicht in den Ausbleichvorgang involviert ist. In diesem Fall sollte ein Arbeiten unter sauerstofffreien Bedingungen keinen Einfluß auf den Effekt des schrittweisen Bleichens haben. Analoge Experimente unter sauerstofffreien Bedingungen lieferten dieselben Ergebnisse; somit kann das Ausbleichen der PMI-Chromophore nicht auf einer Photooxidation des Chromophorgerüsts beruhen. Das schrittweise erfolgende Ausbleichen der TDI-Emission (*Abbildung 165B*) kann mit großer Sicherheit auf eine Photoreaktion der PMI-Chromophore zurückgeführt werden, während das Ausbleichen des TDI-Chromophors in einem Schritt (*Abbildung 165A*) auf einer Photoreaktion des zentralen Chromophors selbst beruht. Eine Aufnahme der Entwicklung der Emissionsspektren von **4-27'** in Lösung stützt die oben genannten Ergebnisse. In *Abbildung 168* erkennt man, daß zu Beginn alle Moleküle Emissionsspektren des TDI-Chromophors zeigen ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$ und $\lambda \sim 745 \text{ nm}$). Nach ca. 20 Sekunden beginnt der zentrale TDI-Chromophors auszubleichen, wobei sich die Form und die Position der Emissionsmaxima nicht verändern. Dieser Vorgang wird durch ein

Ausbleichen der PMI-Chromophore hervorgerufen. Weitere 20 Sekunden später erlischt die Emission des TDI-Chromophors und die Emission der PMI-Chromophore wird wieder sichtbar, allerdings mit einer deutlich verminderten Intensität ($\lambda_{\text{max}} \sim 550 \text{ nm}$, $\lambda \sim 590 \text{ nm}$).

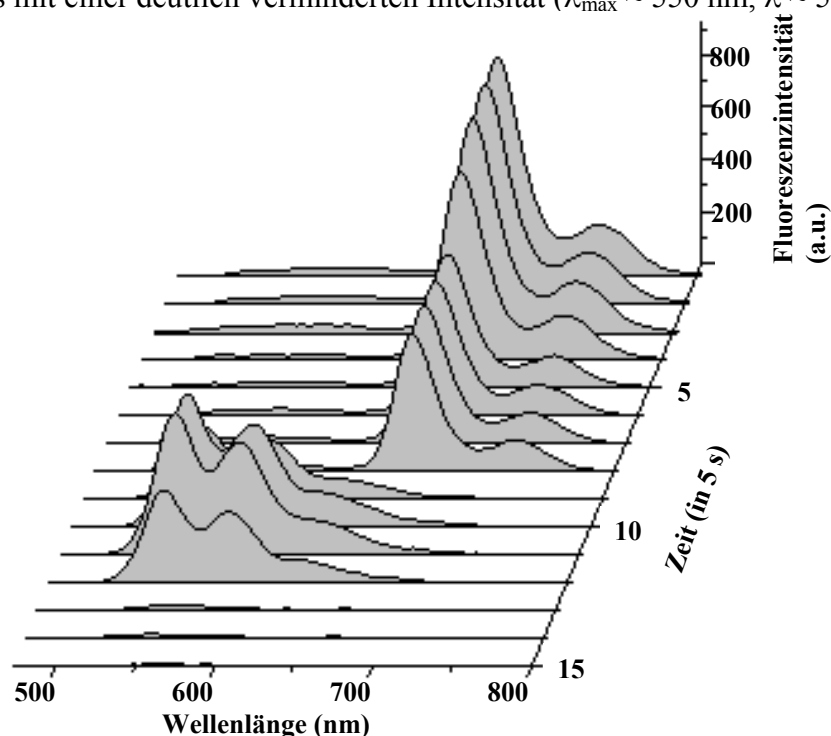


Abbildung 168: Spektrale Entwicklung der Emissionsspektren eines einzelnen Moleküls **4-27'** nach einer Anregung bei 488 nm.

In diesem Abschnitt konnte die Synthese von zwei neuen Multichromophordiaden bestehend aus PMI- und TDI-Chromophoren vorgestellt werden. Diese Makromoleküle besitzen eine gute thermische und photochemische Stabilität und eignen sich somit auch für Untersuchungen am Einzelmolekül. Beide Diaden zeigen einen sehr effizienten, gerichteten Energietransfer von der Peripherie zum Zentrum, der nach der *Förster-Theorie* beschrieben werden kann. Erste Studien am Einzelmolekül der Diade **4-27'** der ersten Generation deuten ebenfalls auf einen sehr effizienten Energietransfer von den PMI-Chromophoren der Peripherie zum TDI-Zentrum hin.^[117] Weiterhin werden zwei unterschiedliche Ausbleichvorgänge sichtbar: Zum einen bleicht der zentrale TDI-Chromophor durch eine Photooxidation irreversibel aus, weiterhin wird aber auch ein Ausbleichen der PMI-Chromophore in der Peripherie beobachtet. Diese ersten Untersuchungen zeigen, daß sich die neu vorgestellten Multichromophore gut für Studien am Einzelmolekül eignen. Es ist jedoch verwunderlich, daß selbst so photostabile Chromophore, wie die hier verwendeten Rylensfarbstoffe, nach einer recht kurzen Zeit irreversibel ausbleichen. Hiermit wird deutlich, welchen hohen Anforderungen die Chromophore genügen müssen, damit Untersuchungen am Einzelmolekül durchgeführt werden können.

4.3.5 TDI–PMI–NMI-Chromophorkaskade

In der Einleitung dieses Teilbereichs (*Kapitel 4.3.1*) wurde bereits darauf hingewiesen, daß ein signifikanter Anstieg der Quanteneffizienz nur dann erfolgt, wenn ein System eine minimale Anzahl unproduktiver Energietransferschritte aufweist (beispielsweise *Typ E* aus *Abbildung 133*), was u.a. dadurch erzielt werden kann, daß sich verschiedene Energiedonoren in einer „optimalen“ räumlichen Anordnung befinden. Durch die Erweiterung der bereits vorgestellten dendritischen Diaden um einen weiteren Chromophortyp kann so bei einer kaskadenförmigen Anordnung der Chromophoreinheiten ein Energiegradient zwischen den äußeren Chromophoren und dem zentralen Chromophor herbeigeführt werden. Hierbei kann die in der Peripherie absorbierte Anregungsenergie nun dem Energiegradienten folgend mit einer hohen Effizienz ins Innere geleitet werden (vgl. *Kapitel 4.3.2.2*). Aus diesem Grund sollten Moleküle, die aus drei unterschiedlichen Chromophortypen bestehen (sog. *Triaden*) und einen kaskadenförmigen Aufbau besitzen, einen besonders effizienten Energietransfer aufweisen. Um einen kaskadenförmigen Aufbau zu erzielen, müssen sich in der Peripherie möglichst viele Chromophore und im Gerüst eine zum Zentrum hin abnehmende Chromophorzahl befinden. *Abbildung 169* zeigt die schematische Darstellung einer kaskadenförmig aufgebauten Triade; man erkennt deutlich den Energiegradienten entlang der Kaskade von der Oberfläche zu Zentrum.

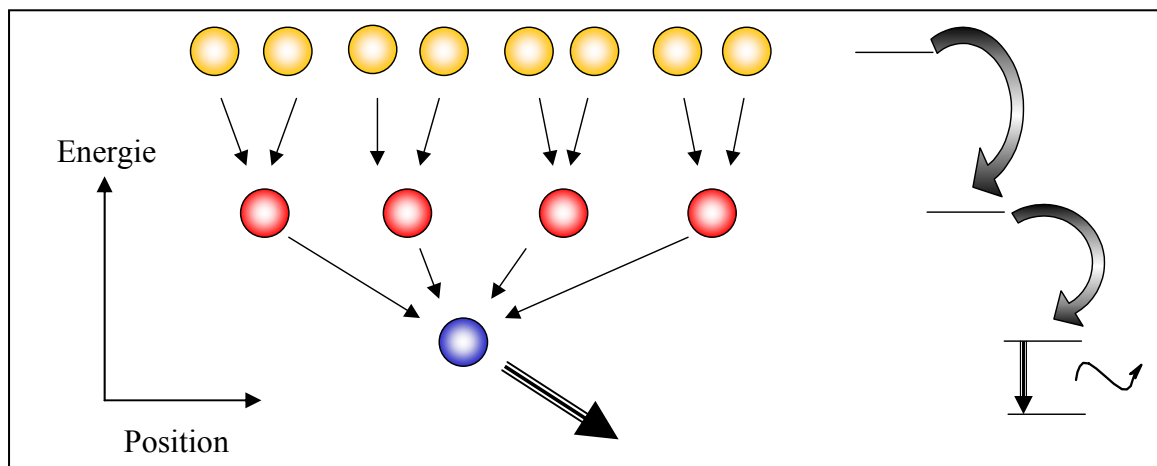


Abbildung 169: Links: Schematische Darstellung des Sammelns von Lichtenergie in einer kaskadenförmig aufgebauten Triade. Rechts: Skizze der Energieänderung des angeregten Zustands als Funktion der Lokalisation im Dendrimer.

Derart komplexe Chromophoranordnungen werden beispielsweise in den photosynthetisch aktiven Zentren von Pflanzen und einigen Bakterienarten gefunden.^[101, 103, 104] Aufgrund des äußerst komplizierten Aufbaus natürlicher Antennensysteme sind photophysikalische Studien nur begrenzt durchführbar. Weiterhin limitieren häufig die geringe Photostabilität und niedrige Fluoreszenzquantenausbeuten Studien an einzelnen Biomolekülen, so daß bis heute noch viele Fragen bezüglich des Energietransfers in Antennensystemen ungeklärt sind. Zu Beginn wurde versucht, molekulare Triaden darzustellen, die aus drei unterschiedlichen Chromophortypen bestehen, die sowohl kovalent^[66, 105] als auch über Wasserstoffbrückenbindungen^[106] oder koordinativ^[107] miteinander verknüpft sind. Es stellte sich heraus, daß derartige Systeme eine wesentlich höhere Effizienz und schnellere Transferraten als analoge molekulare Diaden besitzen.^[107] Der nächste Schritt, die Synthese makromolekularer Triaden, stellt aber bis heute eine große Herausforderung dar. Dies begründet sich vornehmlich darin, daß die Synthese von Triaden wesentlich aufwendiger als die der analogen Diaden ist. *Gust* und *Moore* beschrieben die Synthese einer *Hexade*^[108] bestehend aus vier identischen Zink-Tetraarylporphyrinsubstituenten, die mit der freien Base eines weiteren Porphyrins verbunden sind, an das ein Fulleren geknüpft ist. Nach der hier verwendeten Nomenklatur würde dieses Molekül allerdings als eine makromolekulare *Diade* bezeichnet werden, da diese streng genommen nur aus zwei unterschiedlichen Chromophortypen besteht. Bei diesem faszinierende Molekül handelt es sich um die gelungene Kombination einer peripheren Antenne (bestehend aus vier identischen Chromophoren) und einem Reaktionszentrum, in dem eine Ladungstrennung beobachtet wird. Die Kombination einer Antenne mit einem Reaktionszentrum soll erst im nachfolgenden Abschnitt detaillierter beschrieben werden. Bei den meisten anderen in der Literatur beschriebenen Triaden bis Heptaden handelt es sich bei genauer Betrachtung ebenfalls „nur“ um Monochromophore oder Diaden, da sie nur aus maximal zwei *verschiedenen* Chromophortypen bestehen. Einzig das von *Moore* dargestellte Polyphenylacetylen-Dendrimer mit zentralem Perylenkern **4-19** (*Abbildung 131*) könnte als makromolekulare Triade bezeichnet werden, da durch eine steigende Konjugationslänge der Phenylacetylengruppen diese jeweils bei verschiedenen Wellenlängen emittieren. Dies führt zu einem Energiegradienten, durch den es zu einer besonders schnellen Weiterleitung der Anregungsenergie von der Peripherie zum Zentrum kommt. Allerdings ist der Energietransfer vom Dendrimergerüst abhängig, was die Interpretation der photophysikalischen Experimente erschwert. Auch kann keine selektive Anregung einzelner Bereiche des Gerüsts erfolgen, so daß ein schrittweise erfolgreicher Energietransfer nicht untersucht werden kann.

Bislang konnte somit noch keine makromolekulare Triade bestehend aus drei unterschiedlichen Chromophoren beschrieben werden.

Im Hinblick auf die makromolekularen Diaden **4-27** und **4-28** des vorhergehenden Abschnitts, die bereits erfolgreich photophysikalisch und unter Anwendung der Einzelmolekülspektroskopie untersucht werden konnten, wird in diesem Abschnitt eine Erweiterung dieses Konzepts unter Einführung eines weiteren Chromophortyps angestrebt. Die Multichromophore **4-27** und **4-28** absorbieren das sichtbare Licht von 450 bis 700 nm. Die Einführung eines weiteren Chromophors, der beispielsweise bei einer Wellenlänge von ca. 400 nm absorbiert, würde einen Multichromophor liefern, der das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts aufnimmt. *Abbildung 170* zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der bereits vorgestellten PMI- und TDI-Modellverbindungen **3-18** und **4-12**. Ein Naphthalinchromophor könnte diese Reihe zu kürzeren Wellenlängen hin erweitern. In *Abbildung 170* ist ein Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von Modelldonoren und -akzeptoren dargestellt. Als Modellverbindung für einen weiteren, bei kurzen Wellenlängen absorbierenden Donorchromophor wurde ein käuflicher 1,8-Naphthalimidchromophor verwendet. Dieser Chromophor bietet weiterhin den Vorteil, daß er eine ähnlich hohe thermische und photochemische Stabilität wie die PMI- und TDI-Farbstoffe aufweist.

Die Überlappung zwischen der Emission des Naphthalimid und der Absorption der PMI-Chromophore ist augenscheinlich nur gering. Somit kündigt sich ein Ziel dieses Abschnitts darin an, einen Naphthalinchromophor zu finden, der eine stärkere bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums aufweist, was zu einer höheren spektralen Überlappung mit der Absorption der PMI-Chromophoreinheiten und somit zu einem besseren Energietransfer führen sollte.

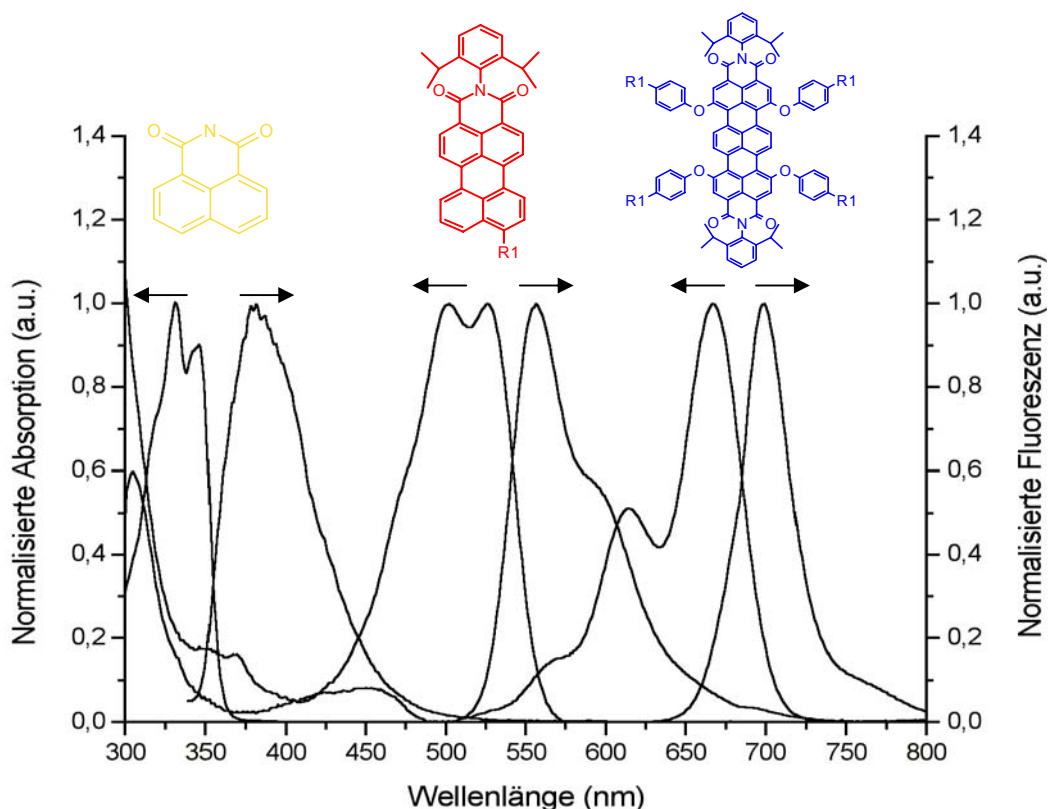


Abbildung 170: Normalisierte Absorptions- und Emissionsspektren geeigneter Modellverbindungen. Bei kurzen Wellenlängen absorbiert und emittiert ein käuflicher 1,8-Naphthalinimidchromophor, im Zentrum des Spektrums ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von **4-12** (TdG1p-PMI₄) abgebildet und bei langen Wellenlängen erkennt man die Absorption und Emission des Tetraethynylterrylendiimid-Chromophors **3-18**. (Toluol, R₁, rot = Polyphenylen-Dendrimert Träger, R₂, blau = C≡CH).

Im folgenden wird die Synthese eines Polyphenylen-Dendrimers vorgestellt, das basierend auf den Erfahrungen der Synthese der dendritischen Diaden **4-27** und **4-28** einen TDI-Kern aufweist. Im Gegensatz zu den Diaden **4-27** und **4-28** sollen sich die PMI-Chromophore nicht auf der Dendrimeroberfläche, sondern vielmehr im Dendrimergestüt befinden. Dadurch wird die Verwendung eines neuen Cyclopentadienonbausteins erforderlich, der eine Funktionalisierung des Dendrimergestüts mit PMI-Chromophoren ermöglicht. In der Peripherie der Triade sollen sich Naphthalinsubstituenten befinden, die eine ausreichende spektrale Überlappung mit den PMI-Chromophoren aufweisen.

4.3.5.1 Synthese der Triade

Als Kernbaustein soll hier wiederum der TDI-Chromophor **3-18** dienen, der vier freie Ethinylsubstituenten trägt. Die Funktionalisierung des TDI-Kerns **3-18** verläuft analog der bereits beschriebenen Synthesesequenz zum Aufbau der Multichromophore **4-27** und **4-28** des vorhergehenden Abschnitts. Die erste Dendrimergeneration soll einen roten PMI-Chromophor tragen, für den bereits bekannt ist, daß ein exzellenter Energietransfer zum TDI-Zentrum stattfindet (vgl. *Kapitel 4.3.5.3*). Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, daß der benötigte Cyclopentadienonbaustein außer der PMI-Farbinformation auch eine weitere Wachstumseinheit tragen muß, an die im Anschluß ein NMI-Chromophor geknüpft werden kann. Ein derart funktionalisierter Cyclopentadienonbaustein wurde bislang noch nicht in der Literatur beschrieben und mußte speziell für diese Anwendung „entworfen“ werden. Der Baustein **2-46**, dessen Synthese bereits in *Kapitel 2* beschrieben wurde, erfüllt alle Anforderungen: Er weist sowohl einen PMI-Chromophor als auch eine Tips-geschützte Ethinylfunktion auf, von welcher ausgehend ein weiteres Wachstum nach *außen* möglich ist.

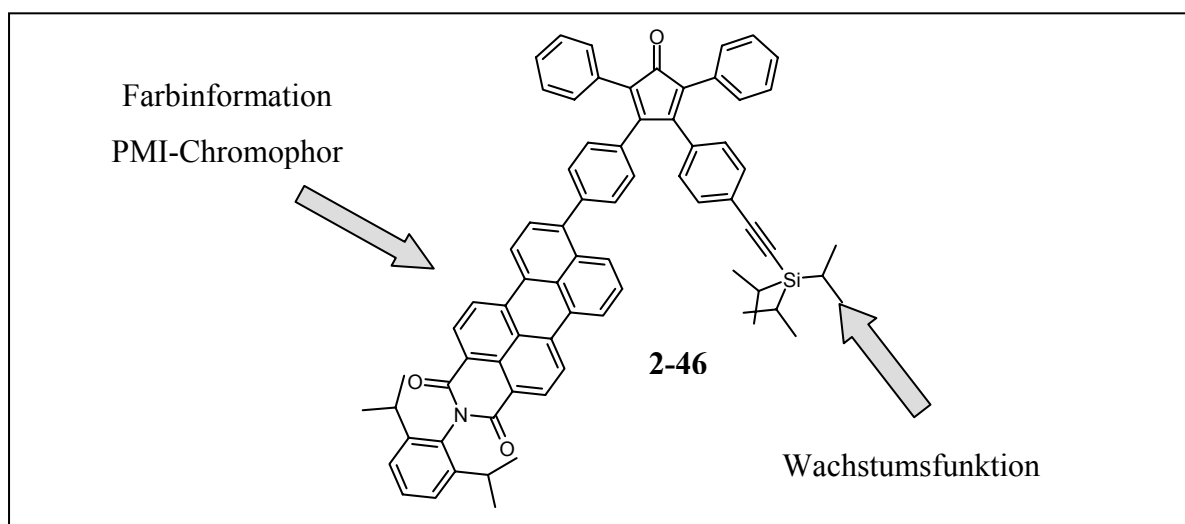


Abbildung 171: Struktur eines Cyclopentadienonbausteins **2-46**, der sowohl einen PMI-Chromophor als auch eine geschützte Ethinylfunktion besitzt und für die Einführung einer Farbinformation ins Dendrimergerüst Anwendung finden soll.

Unter Verwendung dieses Bausteins sollte es nun erstmals möglich sein, eine Farbstoffeinheit in das Innere eines Polyphenylen-Dendrimers zu plazieren. Das Wachstumsreagenz **2-46** reagiert in einer *Diels-Alder*-Cycloaddition mit dem TDI-Kern **3-18** in *o*-Xylol bei 170°C und 12 Std. Reaktionszeit, wobei die Diade **4-29** entsteht, die weiterhin vier Tips-geschützte Ethinyleinheiten trägt (vgl. *Abbildung 172*). Diese wird nach chromatographischer Aufarbeitung mit DCM als Eluens in 90 % Ausbeute als violetter Feststoff erhalten. Die Entschützung der Triisopropylschutzgruppen mit Fluoridionen erfolgt unter Verwendung von

einem Äquivalent Bu_4NF pro Molekül **4-29** in sorgfältig entgastem THF und einer maximalen Reaktionszeit von drei Minuten, wonach man das vierfach entschützte Produkt **4-30** in guten Ausbeuten erhält. Längere Reaktionszeiten oder die Verwendung einer Mischung bestehend aus NH_4F / Bu_4NF oder KF führten zu der Bildung von Nebenprodukten, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Man erhält **4-30** als blau-violettene Feststoff in guten Ausbeuten.

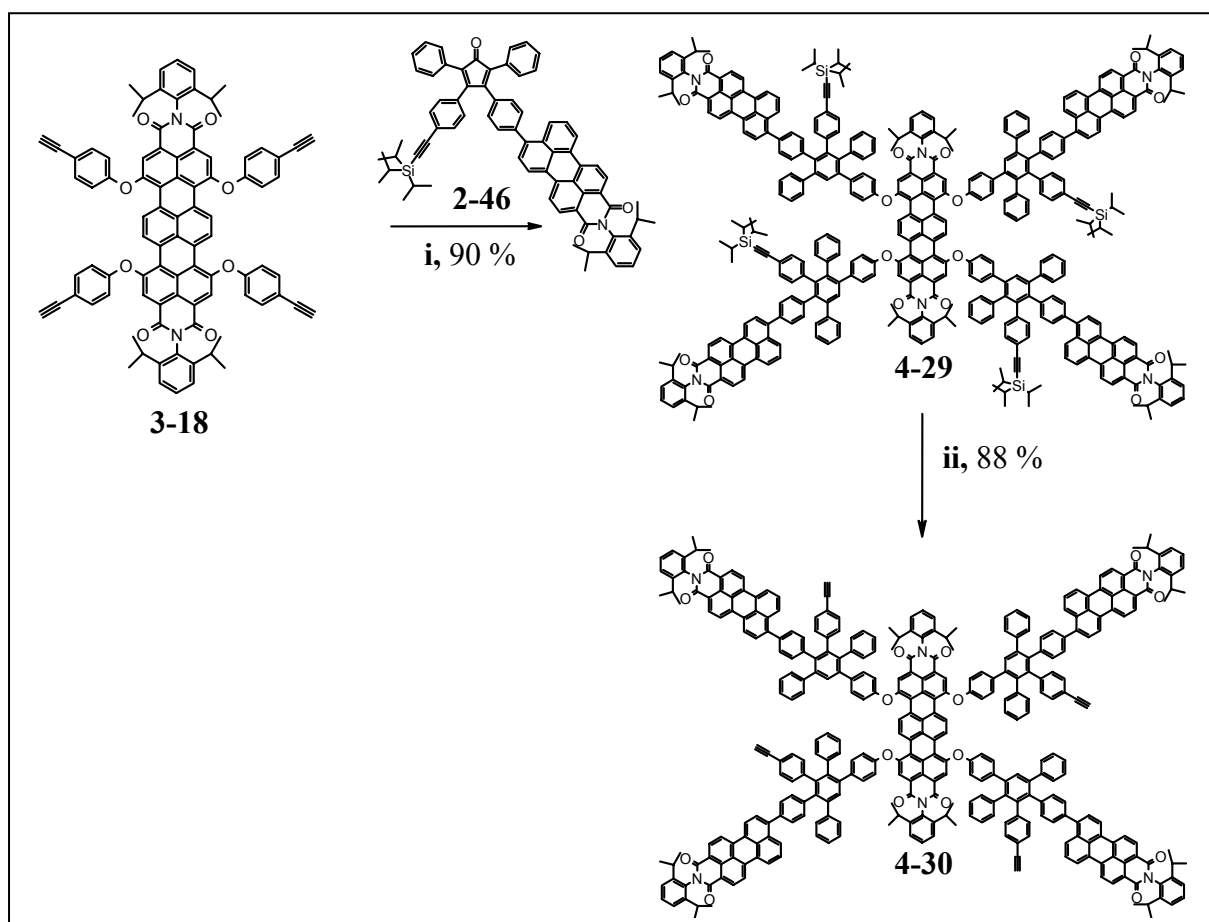


Abbildung 172: Synthesesequenz für die Darstellung der tetraethynylsubstituierten TDI-PMI-Diade **4-30** ausgehend vom TDI-Kern **3-18**. i) 1.5 Äquivalente **2-46**, o-Xylol, 170°C, 12 Std. ii) 1 Äquivalent Bu_4NF , THF, 3 Minuten.

Die Anknüpfung der letzten Farbinformation erfordert einen Naphthalinchromophor, dessen Emission zwischen 460 und 500 nm liegen sollte, um eine gute spektrale Überlappung mit dem Absorptionsspektrum der PMI-Chromophore zu gewährleisten. Dieses Kriterium erfüllen sowohl substituierte Naphthalintetracarboxydiimide als auch Naphthalindicarboxymonoimide, welche elektronenschiebende Substituenten tragen. Ein weiterer Vorteil dieser Chromophore ist ihre hohe thermische Stabilität, die auch erforderlich ist, da die letzte *Diels-Alder*-Cycloaddition voraussichtlich mehrere Tage bei 190°C dauern wird^[101, 109, 110]. *Abbildung 173A* zeigt drei bereits literaturbekannte Naphthalinderivate und deren optische

Eigenschaften. Verbindung **4-31** sollte relativ einfach zugänglich sein, ihr Emissionsmaximum liegt allerdings nicht im optimalen Spektralbereich für einen effizienten Energietransfer zu dem PMI-Chromophor. Verbindung **4-32** und **4-33** emittieren bei 430 nm und 499 nm und sollten somit eine ausreichende Überlappung mit dem Absorptionsspektrum der PMI-Chromophore aufweisen. In *Abbildung 173b* sind zwei mögliche, nicht literaturbekannte Zielchromophore dargestellt, die im „richtigen“ Wellenlängenbereich emittieren und eine Bromfunktion für die weitere Anbindung an den Cyclopentadienonbaustein besitzen.

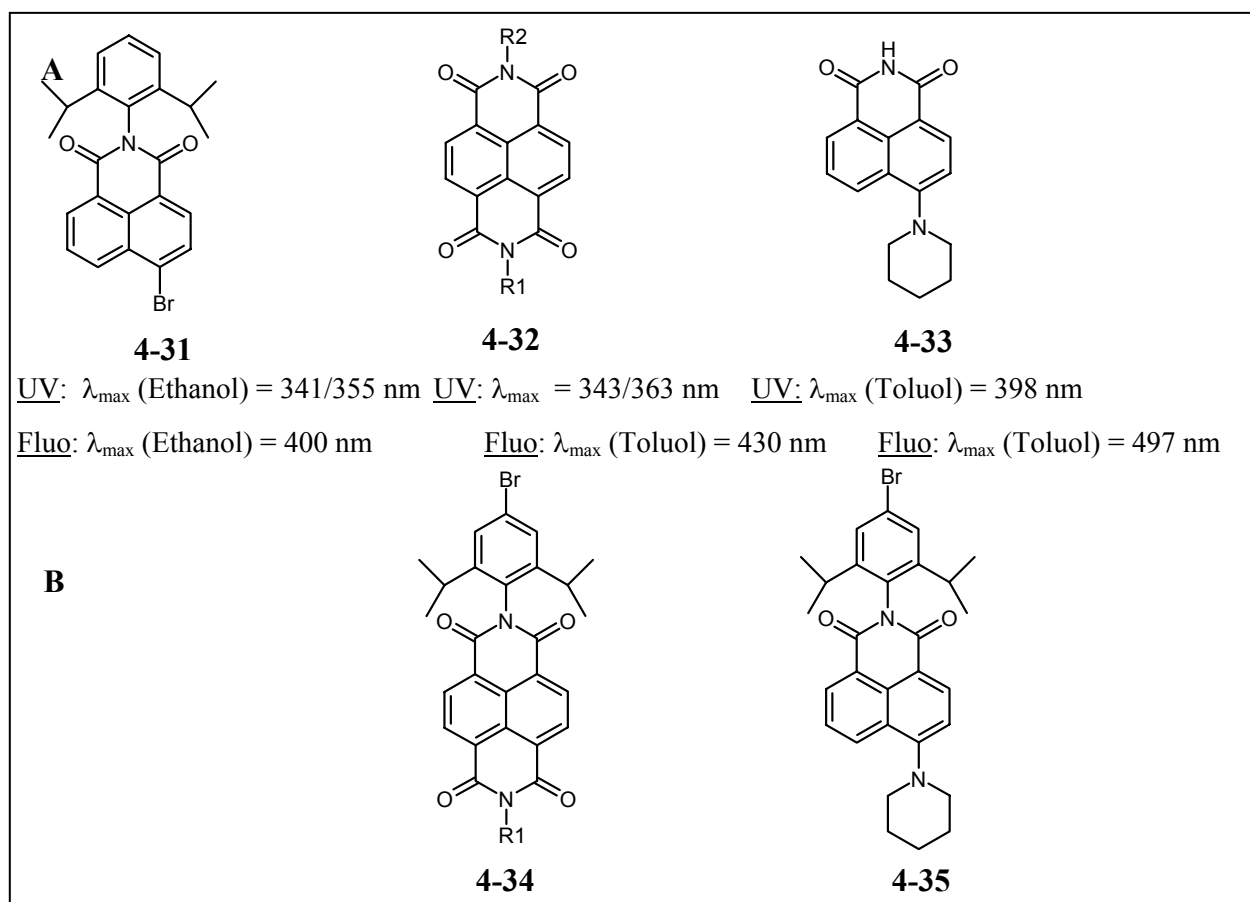


Abbildung 173: **A)** Übersicht über literaturbekannte Naphthalinderivate und deren optische Daten. **B)** Neue Naphthalinderivate, die sich für eine Anknüpfung an Dendrone oder Cyclopentadienonbausteine eignen sollten.

Wie bereits erwähnt sind **4-34** und **4-35** nicht aus der Literatur bekannt. **4-34** stellt einen unsymmetrisch substituierten NDI-Chromophor dar, der einen Alkylrest auf der einen Seite der Imidstruktur und einen Bromsubstituenten auf der anderen Seite aufweist. Einige unsymmetrisch substituierte NDI-Chromophore konnten bereits erfolgreich dargestellt werden.^[115] In der Regel handelt es sich bei dem einen Substituenten um einen langkettigen Alkylrest, der gleichfalls die Löslichkeit des Chromophors erhöht. Da die Synthese des

Naphthalinmonoanhydridmonoimid-Chromophors **4-38** aus der Literatur bekannt ist, wurde die in *Abbildung 174* dargestellte Syntheseroute für die Darstellung von **4-34** gewählt. Der erste Syntheseschritt beinhaltet eine statistische Reaktion von käuflichem Naphthalintetracarboxdianhydrid **4-36**, das mit 0.5 Äquivalenten Dodecylamin (**4-37**), 0.5 Äquivalenten Zinkacetat in trockenem NMP bei 195°C umgesetzt wird. Hierbei entsteht ein Reaktionsgemisch bestehend aus nicht umgesetzten Edukt **4-36**, der Zielverbindung **4-38** und dem zweifach substituierten Dodecyl-naphthalindiimid (**4-43**, vgl. *Abbildung 175*).

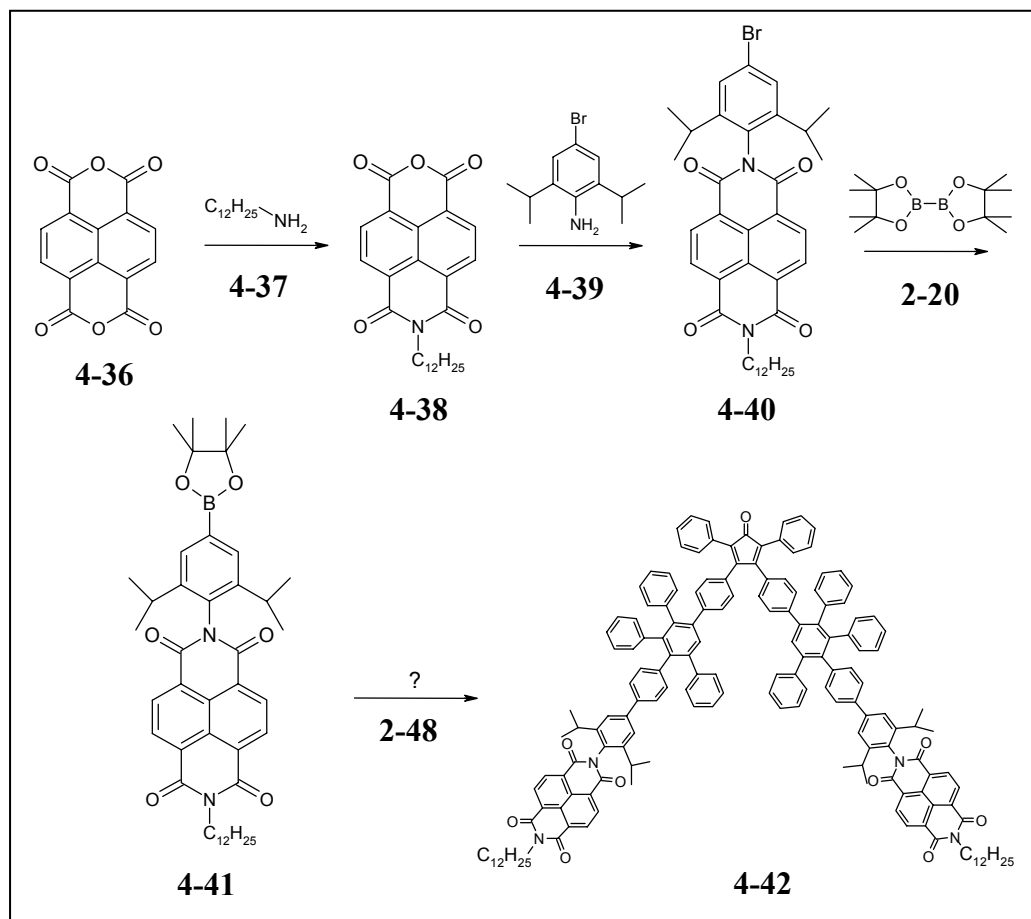


Abbildung 174: Synthesesequenz für die Darstellung eines asymmetrisch substituierten Naphthalindiimids für die Kupplung an ein Dendron.

Die Anhydride **4-36** und **4-38** lassen sich aufgrund ihrer hohen Affinität zum Säulenmaterial (Silikagel) nicht aufreinigen, so daß in diesem Schritt lediglich das Dodecylamin **4-37** durch Waschen mit 2N HCl abgetrennt werden kann. Das statistische Gemisch wird im nächsten Schritt eingesetzt und mit einem Überschuß aus 4-Brom-2,6-diisopropylanilin (**4-39**) und 0.5 Äquivalenten Zinkacetat in einer Schmelze mit wenig NMP bei 195°C über Nacht zur Reaktion gebracht. Man erhält das entsprechende statistische Gemisch bestehend aus **4-40**, **4-44** und **4-45** (*Abbildung 175*). In THF fallen **4-44** und **4-45** quantitativ aus und können von

dem Gemisch abgetrennt werden. Die Abtrennung des im Überschuß eingesetzten **4-39** erfolgte chromatographisch unter Verwendung von DCM als Eluens. Danach waren noch zwei weitere Chromatographieschritte mit Ethylacetat und einem Gemisch aus Ethylacetat/Toluol notwendig, bevor **4-40** als beigefarbener Feststoff in schlechten Ausbeute isoliert werden konnte.

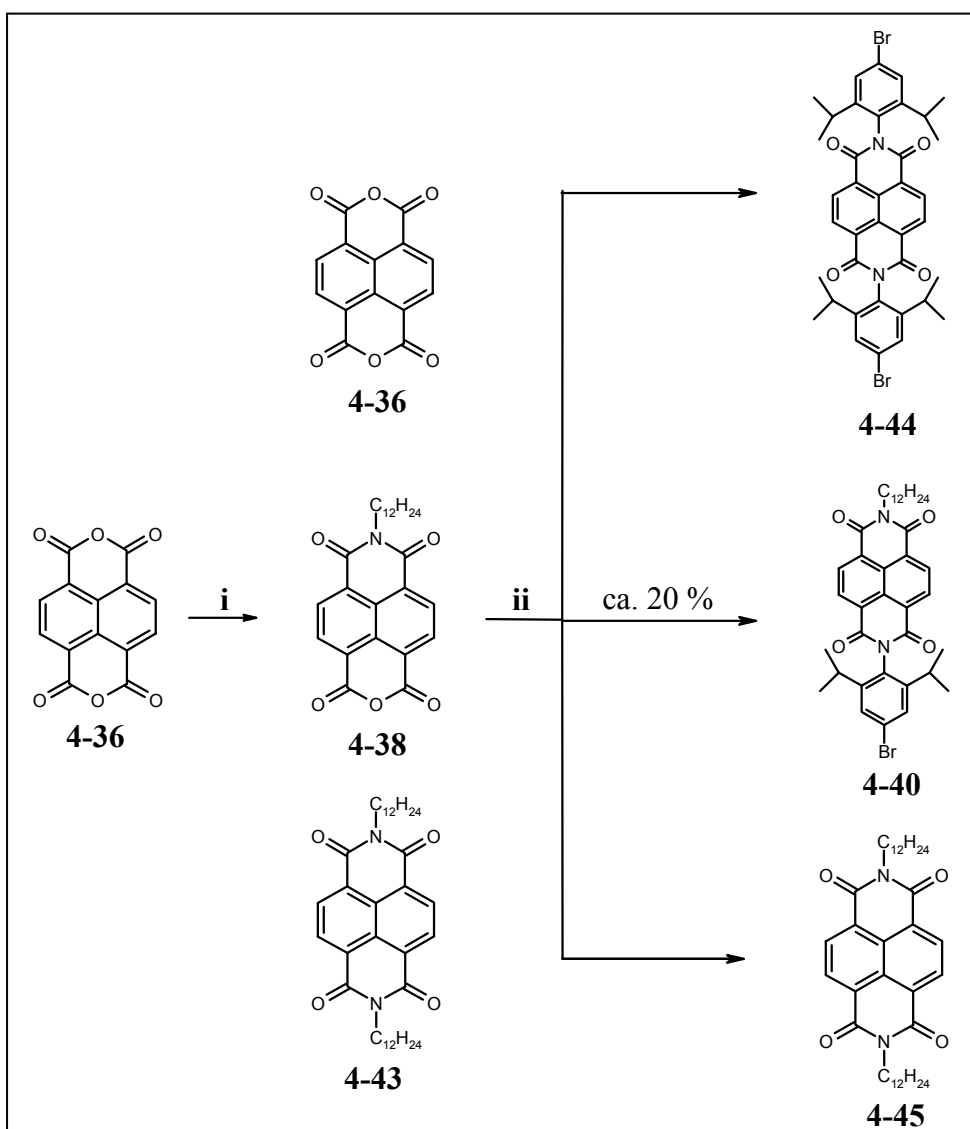


Abbildung 175: Darstellung der Zwischenstufe **4-40** über eine statistische Reaktionsführung. i: 0.5 Äquivalente **4-37**, 0.5 Äquivalente Zinkacetat, NMP, 195°C. ii: Überschuß **4-39**, 0.5 Äquivalente Zinkacetat, NMP, 195°C.

Die nachfolgende Umsetzung von **4-40** mit 1.5 Äquivalenten Bispinakolatodiboron **2-20** erfolgte unter Verwendung von 3 Äquivalenten KOAc und 5 % Pd(dppf)-Katalysator in Dioxan bei 75°C unter Lichtausschluß. Dünnschichtchromatographie und das FD-Massenspektrum zeigten neben dem Produkt mehrere Komponenten, die unter anderem auf eine Homokupplung des Chromophors sowie enthalogeniertes Zielprodukt deuteten. Die

chromatographische Trennung wurde unter Verwendung von Ethylacetat und anschließend einem Gemisch bestehend aus Ethylacetat/Petrolether (1:3) durchgeführt. Hierbei trat allerdings das Problem auf, daß der Boronsäureester **4-41** bereits teilweise auf der Säule abgespalten wurde, wodurch sich die Ausbeute von **4-41** stark reduzierte. **4-41** konnte zwar in reiner Form erhalten werden, die isolierte Menge reichte allerdings für die nachfolgende *Suzuki*-Kupplung mit dem bromsubstituierten Dendron **2-48** nicht mehr aus. Sowohl **4-40** als auch **4-41** lassen sich schwer chromatographisch aufreinigen und waren somit nur in geringen Ausbeuten zugänglich. Aus diesem Grund wurde diese Synthesesequenz zur Darstellung des Dendrons **4-42** nicht weiterverfolgt.

Parallel zu dem oben beschriebenen Syntheseversuch von **4-42** wurde die Darstellung eines Dendrons, das zwei Naphthalinsubstituenten **4-49** mit jeweils einem elektronenschiebenden Piperidylsubstituenten trägt, erwogen (*Abbildung 176*). Wie bereits angedeutet, ist der Substituent am NaphthalinGrundgerüst erforderlich, um eine bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums zu erzielen. Im folgenden wurde ein Piperidinsubstituent gewählt, da dieser eine höhere chemische und thermische Stabilität als ein sekundärer Amins substituent besitzt. *Abbildung 176* zeigt die Reaktionssequenz zur Darstellung von **4-49**. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4-Brom-naphthalinmonoanhydrid **4-46** erfolgt eine Umsetzung mit 4-Brom-2,6-diisopropylanilin **4-39** in einer Schmelze mit wenig NMP bei 195°C und zwei Stunden Reaktionszeit zu **4-47**. Die Aufarbeitung erfolgt durch Ausfällen aus 2N HCl und Waschen mit H₂O dest., wonach **4-47** in sehr guten Ausbeuten (89 %) als beigefarbener Feststoff erhalten wird. Dieser reagiert dann mit einem 5-fachen Überschuß an Piperidin in DMF bei 80°C und 12 Std. Reaktionszeit zu **4-35**, das nach einer chromatographischen Aufreinigung als leuchtend gelber und stark fluoreszenter Feststoff in exzellenten Ausbeuten erhalten wird. **4-35** wird mit 1.5 Äquivalenten Bispinakolatodiboron **2-20**, 3 Äquivalenten KOAc und 5 % Pd(dppf)-Katalysator in Dioxan zu der entsprechenden boronsäureestersubstituierten Naphthalinverbindung **4-48** umgesetzt, die in guten Ausbeuten (84 %) isoliert werden kann. Die anschließende *Suzuki*-Kupplung von **4-48** an das Dibromdendron **2-48** blieb trotz Variation der Reaktionsbedingungen erfolglos. Es konnten nur Edukt und das Produkt aus einer Homokupplung von **4-48** isoliert werden. Die angewendeten Reaktionsbedingungen können *Tabelle 26* entnommen werden. Auch diese Reaktionssequenz lieferte nicht das benötigte Dendron, das zwei Naphthalinsubstituenten aufweist.

Anhand der oben beschriebenen Reaktionssequenzen ließen sich also weder das Dendron **4-42** noch **4-49** darstellen. Somit mußte ein anderer Weg zu dem benötigten Baustein, der die erforderlichen Naphthalinsubstituenten trägt, beschriftet werden.

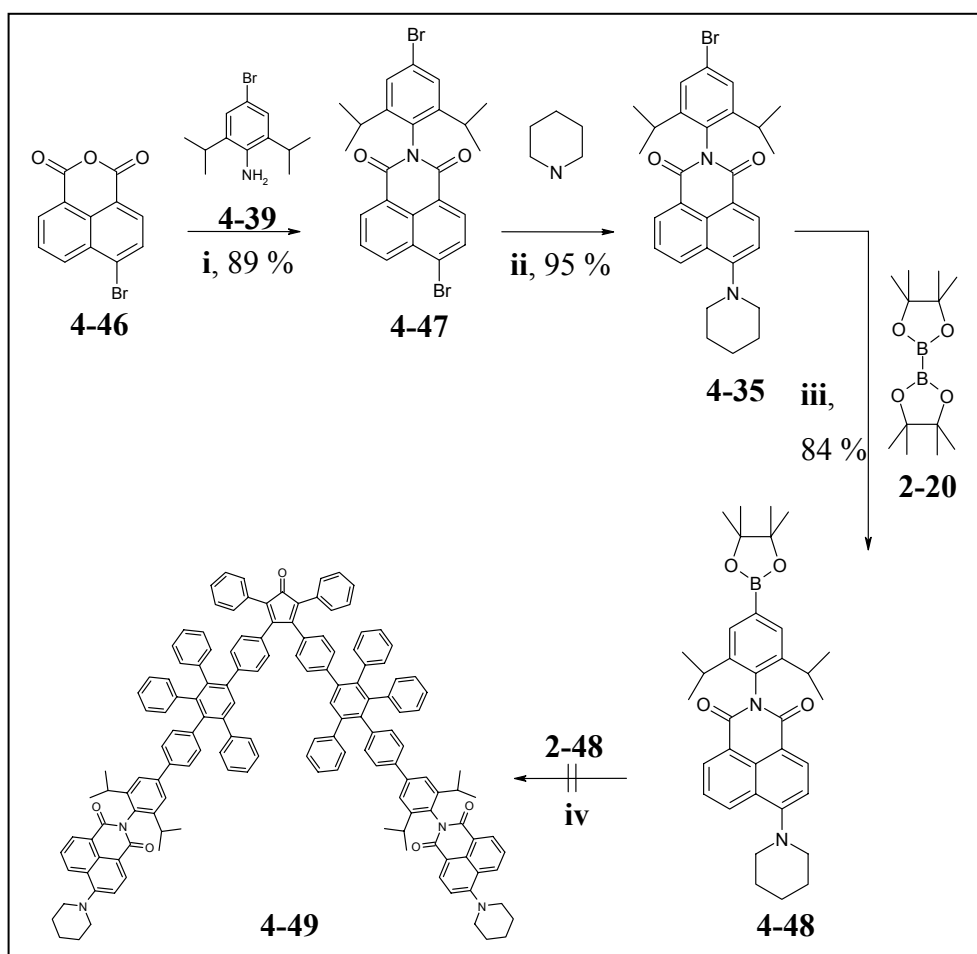


Abbildung 176: Synthesesequenz für die Darstellung eines Dendrons, das ein piperidylsubstituiertes Naphthalinmonoimid trägt. i) 1 Äquivalent **4-39**, NMP, 190°C, 2 Stunden. ii) Piperidin, DMF, 80°C, 4 Stunden. iii) 1.5 Äquivalente **2-20**, 3 Äquivalente KOAc, Dioxan, Pd(dppf)-Katalysator, 75°C.

Die Reaktion zwischen dem geschützten Boronsäureester eines PMI-Chromophors und einem Dendron verläuft mit guten Ausbeuten. Somit sollte die Reaktion zwischen einem Dendron und dem Boronsäureester eines unfunktionalisierten NMI-Chromophors auch erfolgreich stattfinden. Die spektrale Überlappung zwischen der Emission des NMI-Chromophors und der Absorption des PMI-Chromophors ist zwar, wie bereits angedeutet, gering, aber doch soweit vorhanden, daß ein Energietransfer stattfinden sollte. Im folgenden wird die Synthese eines Dendrons beschrieben, das auf Verbindung **4-31** basiert und zwei NMI-Substituenten trägt (vgl. *Abbildung 173*).

Tabelle 26: Variation der Reaktionsbedingungen für den letzten Syntheseschritt zur Darstellung des Dendrons **4-49** (E: Edukt, Homo: Produkt aus der Reaktion von zwei Molekülen **4-48**)

Base	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute
K ₂ CO ₃	Toluol / EtOH	80°C	Edukt
		95°C	E + Homo
K ₂ CO ₃	1. THF	80°C	Edukt
	2. Toluol /THF		Edukt
	3. THF / H ₂ O		E + Homo
Na ₂ CO ₃	1. THF	80°C	Edukt
	2. Toluol /THF		Edukt
	3. THF / H ₂ O		E + Homo

Auch diese Synthesesequenz startet mit 4-Brom-naphthalinmonoanhydrid (**4-46**), welches kommerziell erhältlich ist und mit 2,6-Diisopropylanilin in einer Schmelze mit wenig NMP bei 195°C und zwei Std. Reaktionszeit zu **4-31** umgesetzt wird, das in guten Ausbeuten (65 %) als beigefarbener Feststoff erhalten wird. **4-31** reagiert mit 1.5 Äquivalenten **2-20**, 3 Äquivalenten KOAc und 5 % Pd(dppf)-Katalysator in Dioxan zu der entsprechenden boronsäureestersubstituierten Naphthalinverbindung **4-47**. Die anschließende *Suzuki*-Kupplung von **4-47** an das Dibromdendron **2-48** findet unter den Standardbedingungen in einem Zweiphasensystem und 10 % Pd(PPh₃)₄-Katalysator unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß statt. Die Reaktion ist nach 36 Std. beendet. Nach einer chromatographischen Aufreinigung an Kieselgel erhält man **4-49** als hellbraunen Feststoff in 43 % Ausbeute (vgl. *Abbildung 177*).

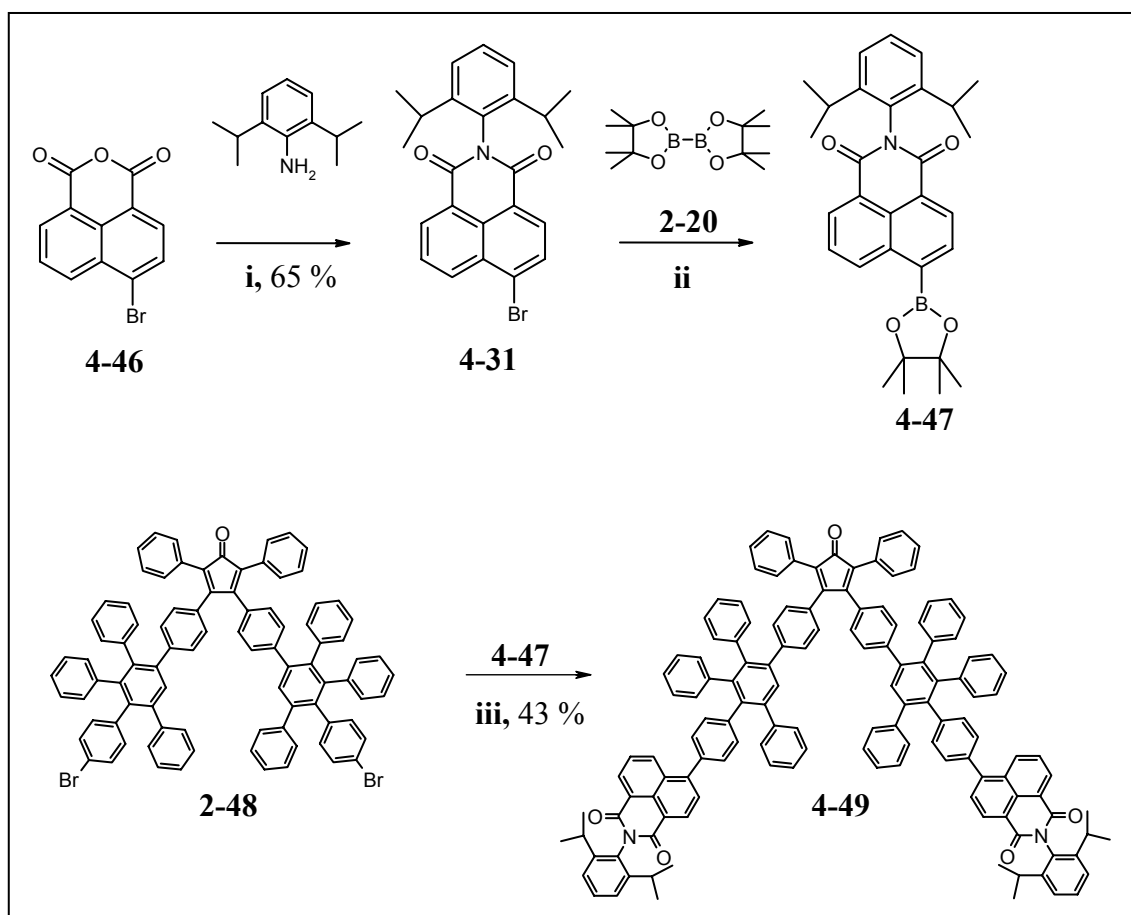


Abbildung 177: Synthesesequenz für die Darstellung von **4-49**.

i) 1.5 Äquivalente 2,6-Diisopropylanilin, NMP, 195°C, 12 Std. ii) 1.5 Äquivalente **2-20**, 3 Äquivalente KOAc, 5 % Pd(dppf)-Katalysator, Dioxan, 75°C, 12 Std. iii) 5 Äquivalente **4-47**, Toluol, EtOH, 2M K₂CO₃, 10 % Pd(PPh₃)₄-Katalysator, 80°C, 36 Std.

Die letzte Synthesestufe beinhaltet eine *Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen der Diade **4-30** und dem NMI-substituierten Dendron **4-49**. Diese Reaktion verläuft in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol / Diphenylether (1:1) bei 195°C. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie verfolgt. Nach drei Tagen Reaktionszeit weist das Massenspektrum ausschließlich Produkt und das im Überschuss eingesetzte NMI-Dendron auf. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Silikagel mit DCM als Eluens aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen lässt sich das überschüssige NMI-Dendron **4-49** gut von der Zielverbindung **4-50** abtrennen ($R_f = 0.1$). Eine zweite chromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit Aceton als Eluens ist nötig, um geringe Mengen von fluoreszenten Nebenprodukten abzutrennen, die unter diesen Bedingungen nahe der Lösungsmittelfront laufen, während die Zielverbindung auf dem Säulenmaterial zurückbleibt. Die Triade **4-50** wird nach erfolgreicher Abtrennung von

Nebenprodukten mit THF von der Säule eluiert und als dunkelvioletter Feststoff in 53 % Ausbeute erhalten.

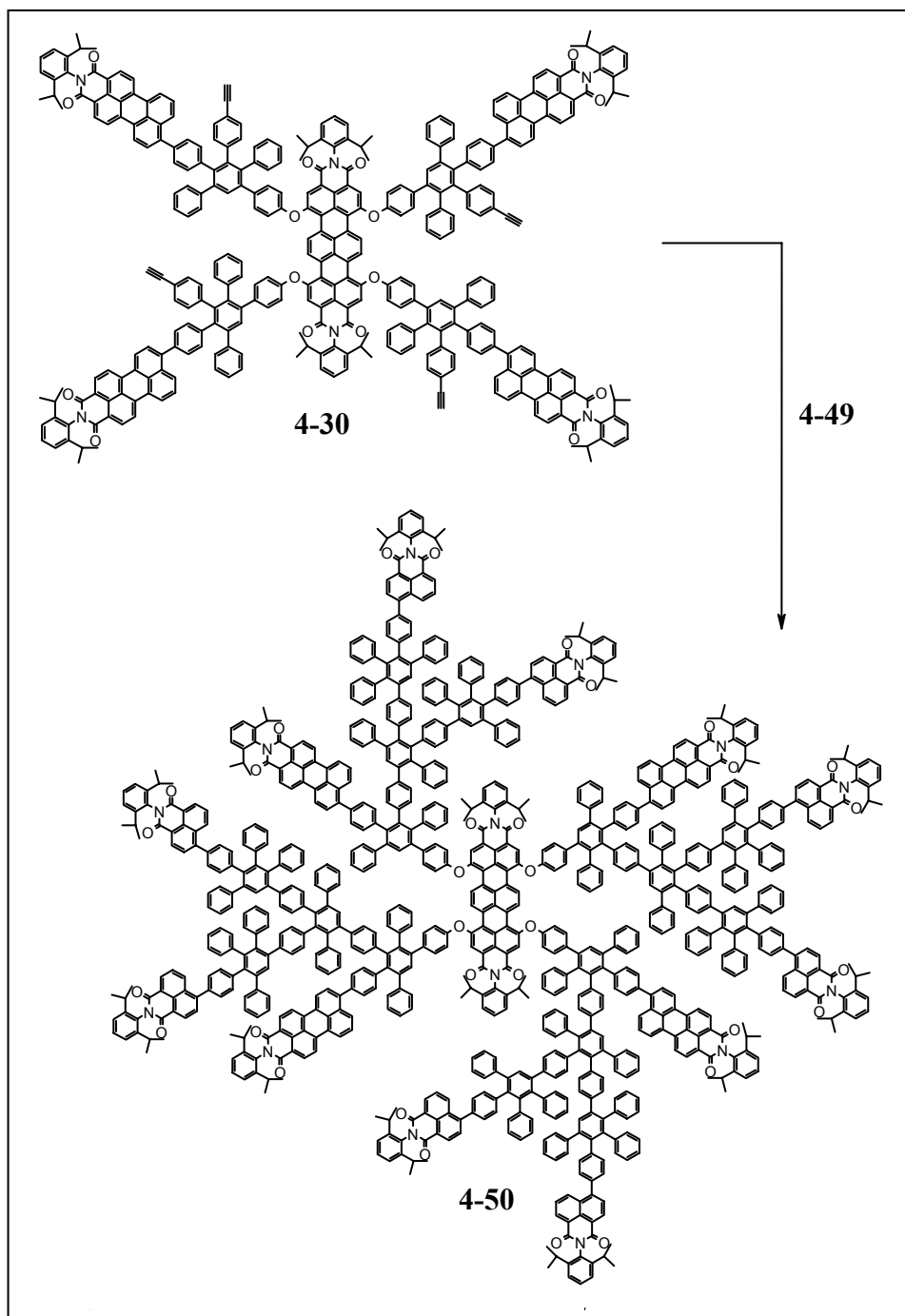


Abbildung 178: Letzter Syntheseschritt zur Darstellung der TDI-PMI-NMI Triade. i) 20 Äquivalente **4-49**, o-Xylol / Diphenylether (1:1), 195°C, 3 d.

Synthese einer Modellverbindung

Um im nächsten Abschnitt spektroskopisch untersuchen zu können, ob ein Energietransfer stufenweise von der Peripherie der NMI-Chromophore über die PMI-Chromophore des Gerüsts zum TDI-Kern erfolgt, soll die Synthese eines Multichromophors beschrieben werden, der keine PMI-Substituenten im Dendrimergerüst aufweist. Der Zugang zu diesem Molekül verläuft über eine *Diels-Alder*-Cycloaddition des NMI-Dendrons **4-49** mit dem TDI-Dendrimer der ersten Generation **4-21b**, das acht freie Ethynylfunktionen trägt (*Abbildung 179*).

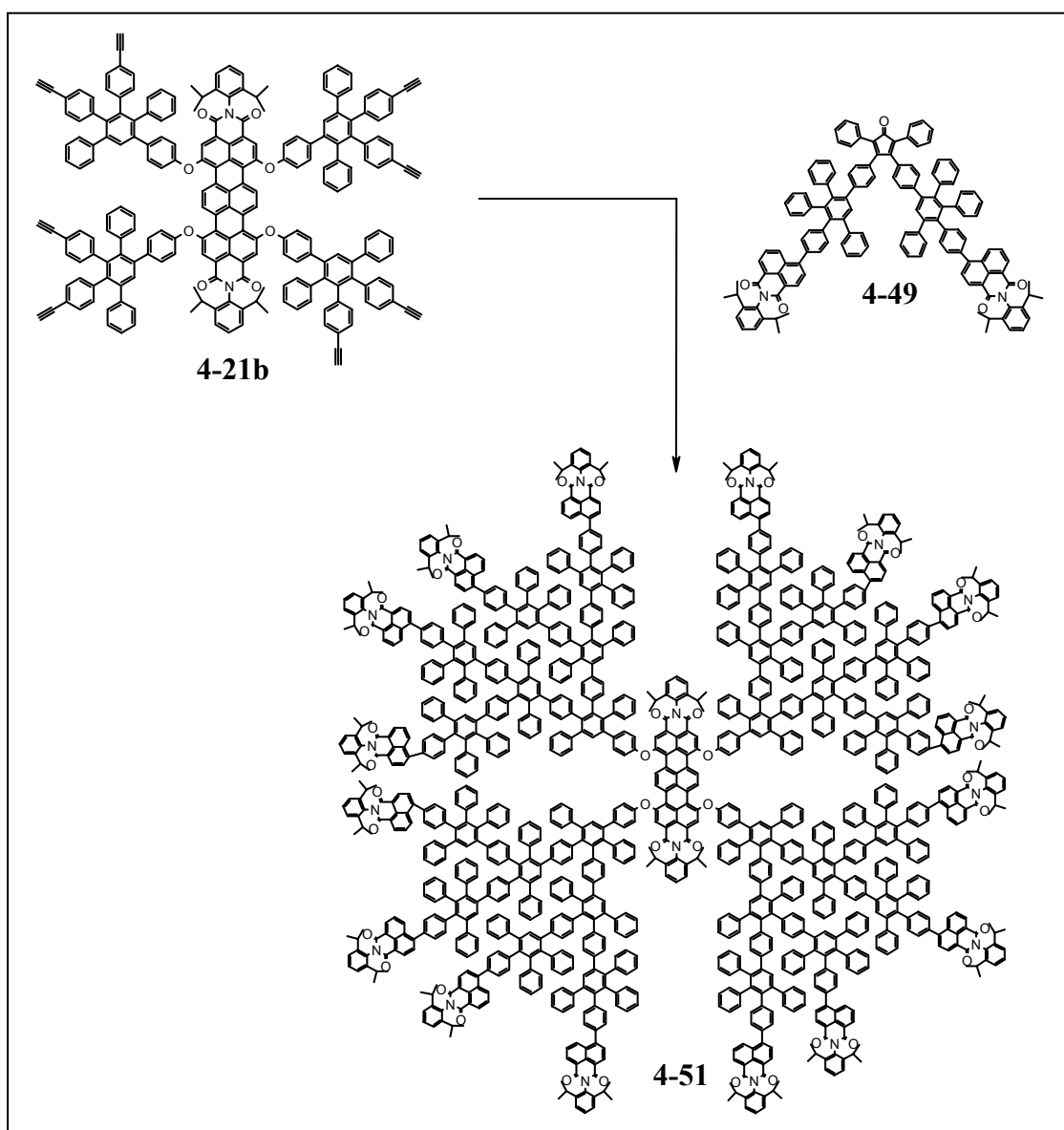


Abbildung 179: Synthese einer Modellverbindung bestehend aus NMI-Chromophoren in der Peripherie und einem TDI-Kern.

Als Reaktionsbedingungen wurde ein Überschuß an **4-49** in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol/Diphenylether (1:1) bei 195°C und einer Reaktionszeit von drei Tagen

gewählt. Nach chromatographischer Aufreinigung mit DCM als Eluens erhält man **4-51** als blauen Feststoff in 59 % Ausbeute.

4.3.5.2 Charakterisierung

Massenspektrometrie

Abbildung 180 zeigt ein MALDI-ToF-Spektrum der Triade **4-50**. Dieses Spektrum wurde mit Dithranol als Matrix bei Zugabe eines Silbersalzes aufgenommen. Es wird nur ein einziges Signal bei $m/z = 12165$ detektiert, das einem Multichromophor-Silber-Cluster zugeordnet werden kann. Die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentell bestimmten m/z -Verhältnis bestätigt die Monodispersität der Verbindung, da ansonsten sowohl Edukt als auch mögliche Spaltprodukte bei niedrigeren Molekulargewichten sichtbar wären.

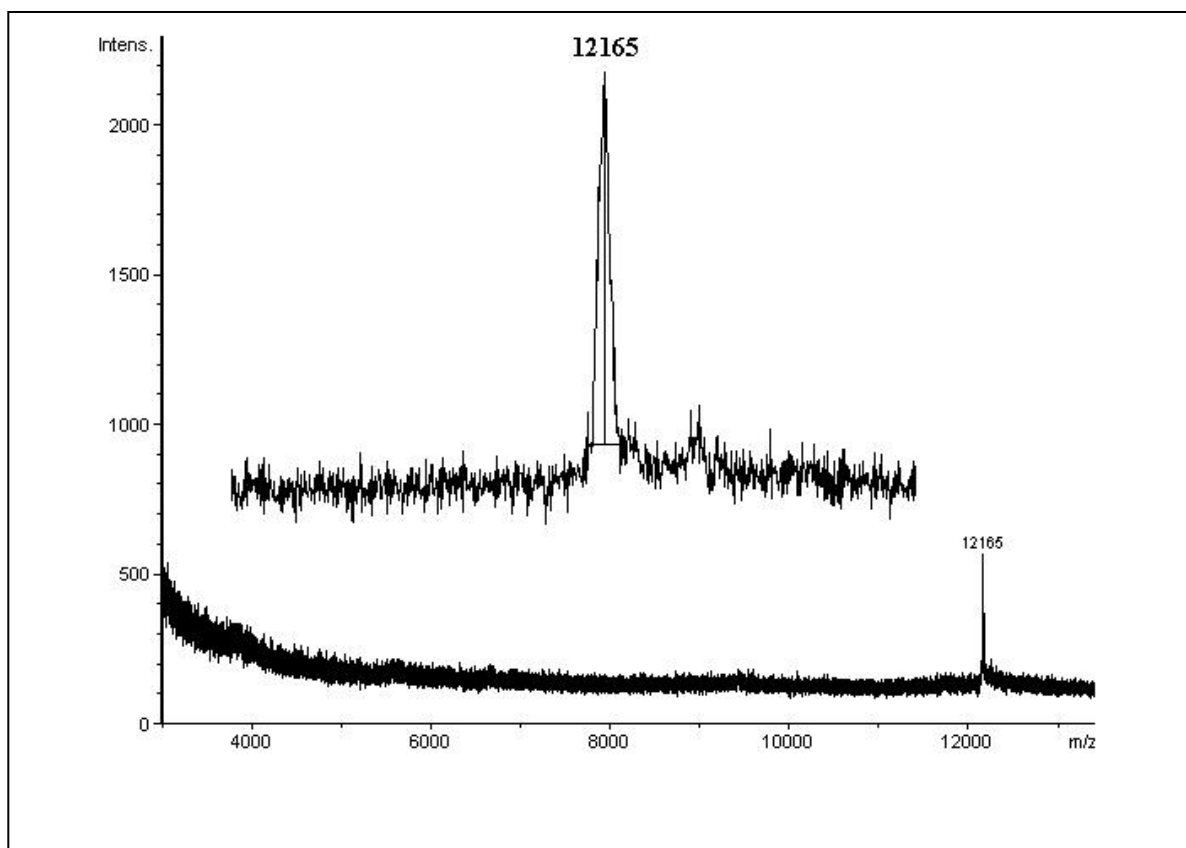


Abbildung 180: MALDI-ToF-Massenspektrum der Triade **4-50** mit Dithranol als Matrix nach Zugabe eines Silbersalzes (berechnetes Molekulargewicht: 12053 g/mol).

NMR-Spektroskopie

Abbildung 181 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des NMI-Dendrons **4-49** in DCM. Die Zuordnung der Signale erfolgte in Anlehnung an H,H-Cosy-Experimente, die in einer Parallelarbeit^[116] für eine analoge, aber strukturell einfachere Verbindung durchgeführt wurde. Die Protonen H-1 der Naphthylsubstituenten treten bei 8.64-8.57 ppm in Resonanz. Bei 7.92 ppm und 7.84 ppm absorbieren die Protonen H-2 und H-3 der Naphthalineinheiten. Die Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.78 ppm und 6.69 ppm entsprechen den restlichen Protonen des NMI-Chromophors und des Polyphenylengerüsts. Im aliphatischen Bereich erkennt man bei 2.73 ppm die Methinprotonen und bei 1.11 ppm die Methylprotonen der Isopropylgruppen der NMI-Substituenten.

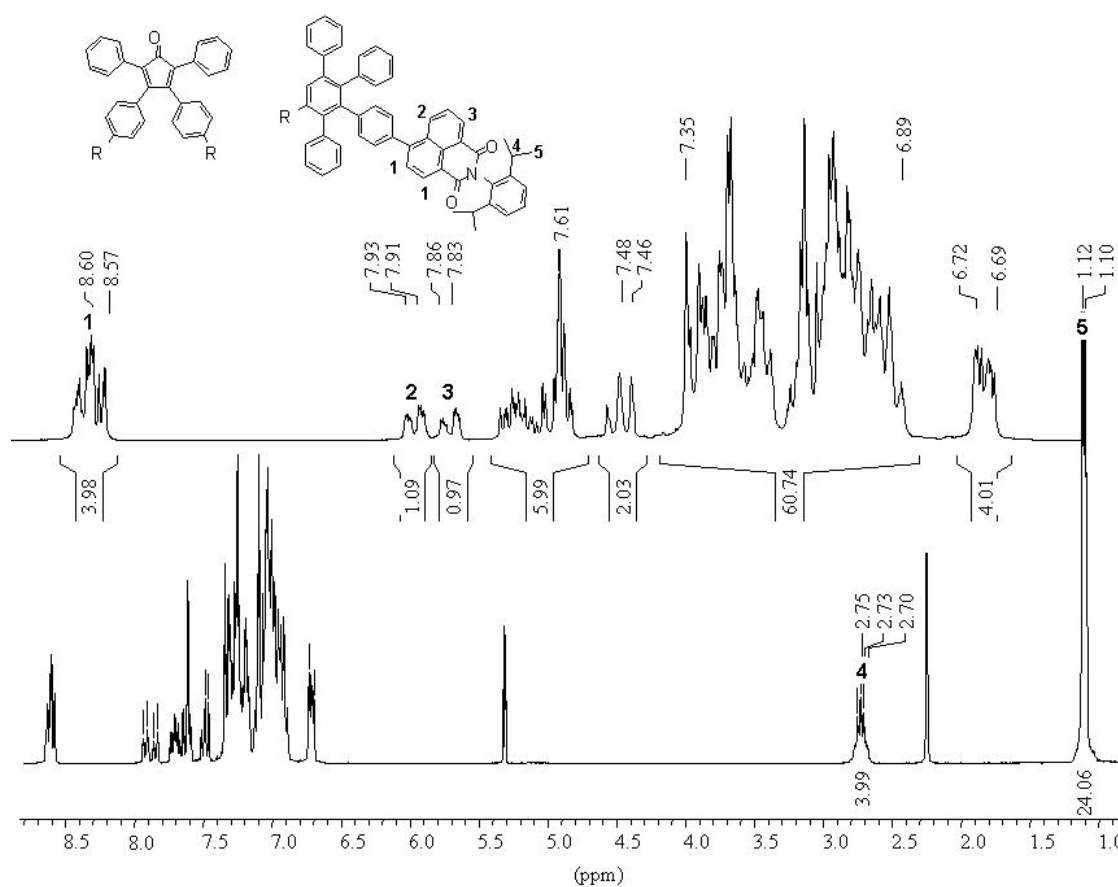


Abbildung 181: 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **4-49** in d^2 -DCM bei 298 K.

Abbildung 181 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Triade **4-50**. Trotz der offensichtlichen Komplexität dieses Spektrums lassen sich die charakteristischen Signale der verschiedenen Chromophorsubstituenten gut unterscheiden. Bei 9.35 und 8.23 ppm absorbieren die Protonen H-1 und H-2 aus der bay-Region des TDI-Chromophors. Das Multiplett zwischen 8.65 und 8.55 ppm kommt durch eine Überlagerung einiger Gerüstprotonen H-3 der Perylen- und der Naphthalinchromophore zustande. Bei 7.87 und 7.89 treten die restlichen Protonen H-3 und

H-4 des Naphthalingerüsts in Resonanz. Die restlichen aromatischen Protonen der NMI, PMI-Chromophore und des TDI-Kerns werden von den Protonen des Polyphenylengerüsts überlagert. Im aliphatischen Bereich bei 2.75 erkennt man die Methinprotonen H-6 mit einer relativen Intensität von 28 Protonen, während die Methylprotonen H-7 mit einer relativen Intensität von 168 Protonen bei 1.10 ppm in Resonanz treten. Somit lässt sich die Funktionalisierung des Dendrimers mit den unterschiedlichen Chromophorsubstituenten sehr gut anhand des ^1H -NMR-Spektrums nachvollziehen.

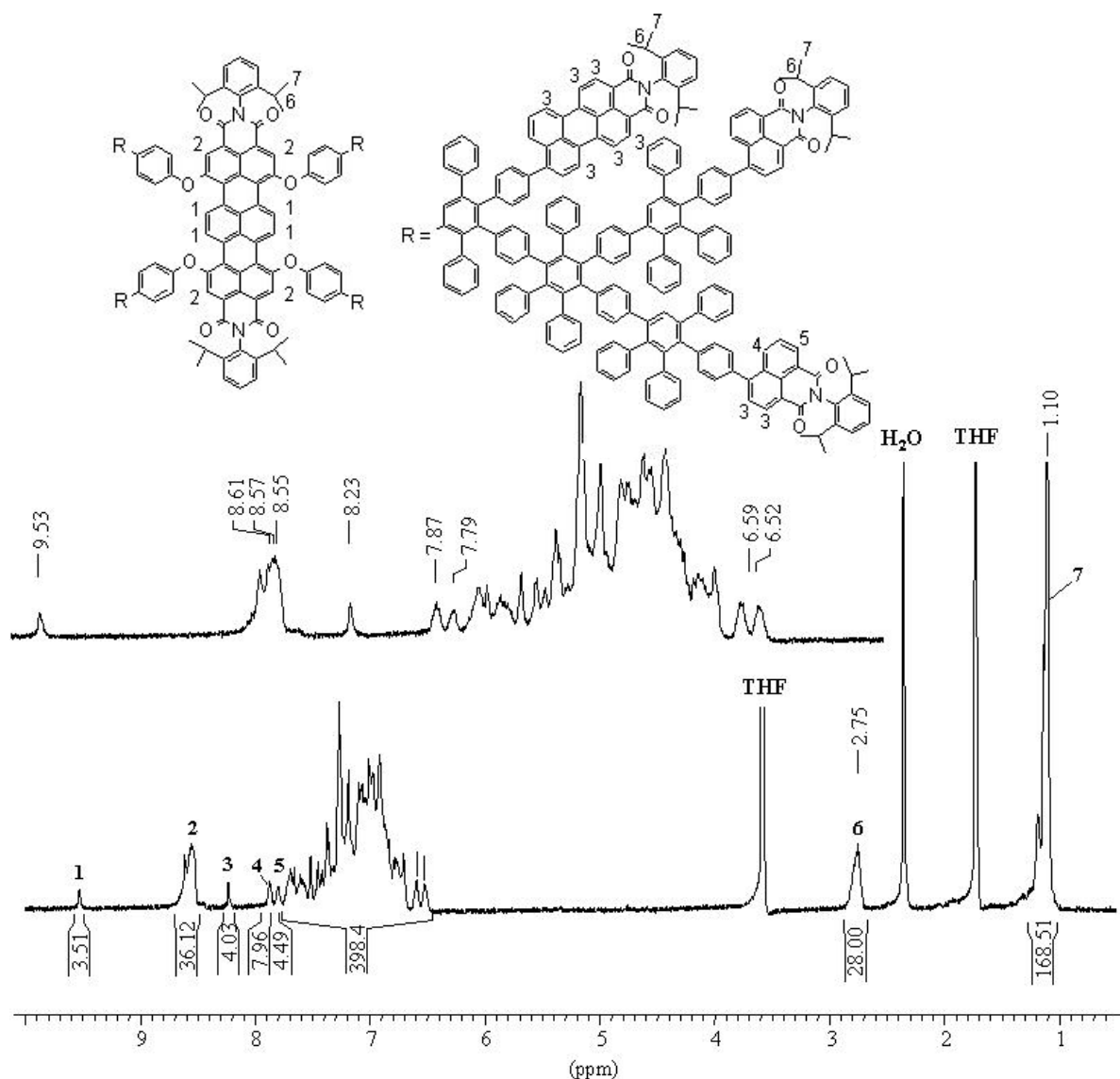


Abbildung 182: ^1H -NMR-Spektrum der Triade **4-50** in d^8 -THF bei 298 K.

4.3.5.3 Visualisierung der Triade

Eine Darstellung der 3D-Struktur der Triade **4-50** wurde mit Hilfe des Programmpakets Hyperchem 6.0 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „Conjugate-Gradient“-Algorithmus ermittelt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden nicht berücksichtigt.

Der Weg zur Berechnung der dreidimensionalen Struktur der Diade **4-27** der ersten Generation mit vier Chromophoren auf der Oberfläche wurde bereits in *Kapitel 4.3.4.3* beschrieben. Dieser Chromophor soll nun auch hier für die Darstellung der 3D-Struktur der Triade herangezogen werden. Weiterhin wird ein Polyphenylen-Dendrimerastr der zweiten Generation mit zwei NMI-Chromophoren in der Peripherie separat unter Verwendung des MM+-Kraftfelds und des o. g. Algorithmus minimiert. Für diesen Teil des Dendrimers konnte ein globales Minimum erhalten werden. Im Folgeschritt werden vier der optimierten Dendrimeraeste mit der Diade **4-27** so verbunden, daß der Abstand zwischen den Dendrimeraesten möglichst groß ist. Danach wird das Dendrimer erneut in seiner Gesamtheit optimiert. Die dreidimensionale Struktur von **4-50** aus *Abbildung 183* stellt eines von vielen möglichen lokalen Minima dar. Aus dieser Struktur lassen sich die wichtigsten geometrischen Größen, wie die Dimension des Dendrimers und die Interchromophorabstände, entnehmen, die in *Tabelle 27* aufgelistet sind. Die Abstände zwischen den NMI- und den PMI-Chromophoren sowie den PMI- und TDI-Chromophoren betragen ungefähr zwei Nanometer, während der Interchromophorabstand zwischen den entfernten NMI-Chromophoren und dem zentralen TDI-Chromophor ca. drei Nanometer groß ist.

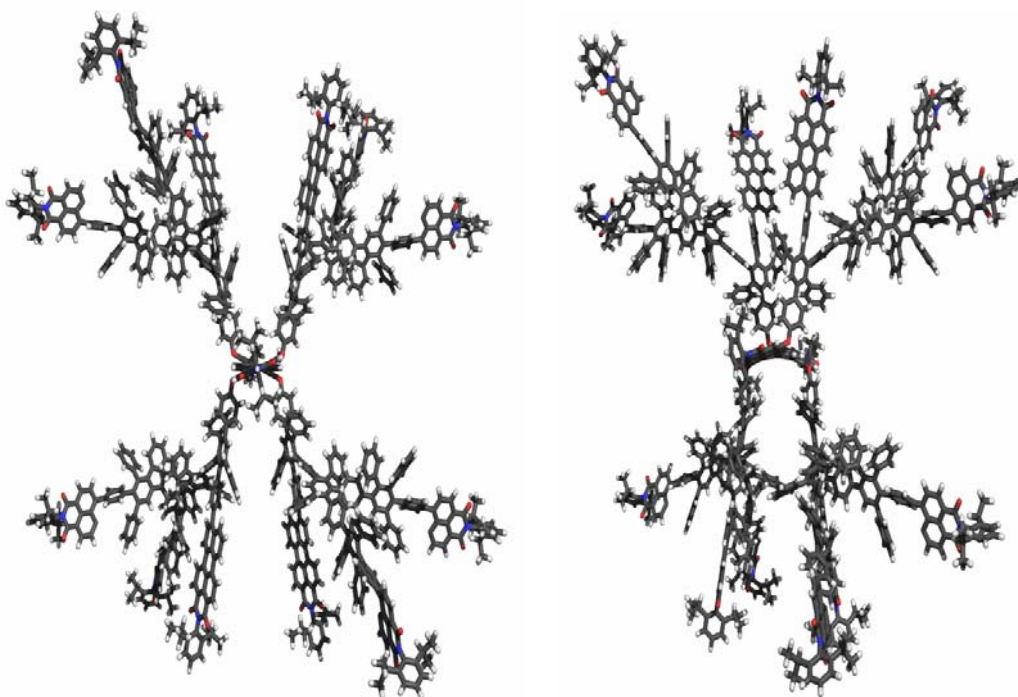


Abbildung 183: Dreidimensionale Struktur des Polyphenylen-Dendrimers der dritten Generation mit vier PMI-Chromophoren in der ersten Schale und acht NMI-Chromophoren in der dritten Schale.

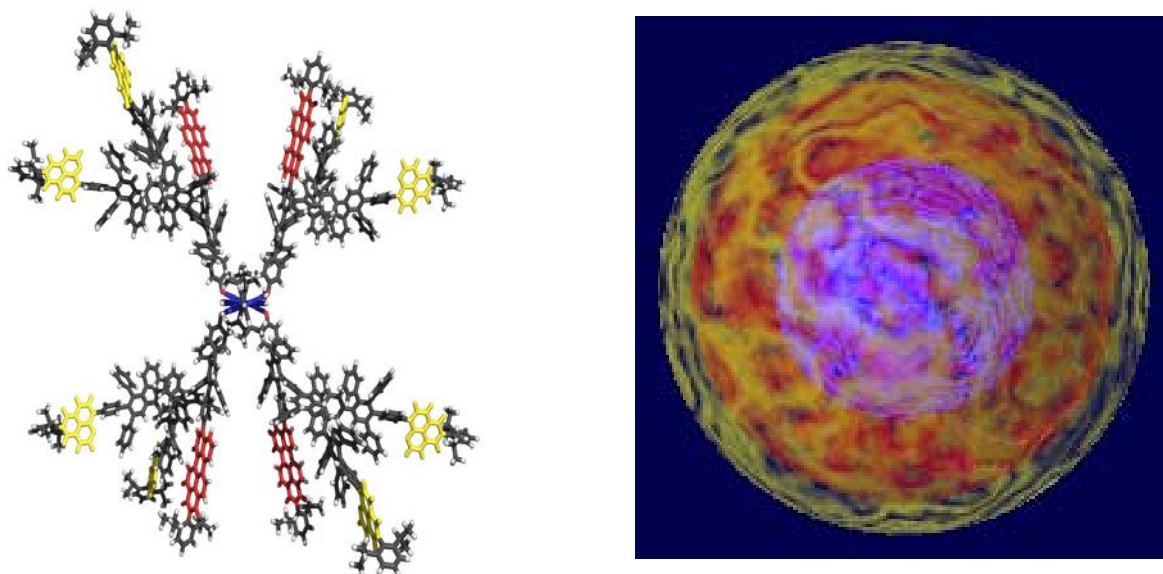


Abbildung 184: Links: Optimierte 3D-Struktur der Triade **4-50**. Rechts: Visualisierung der Farbverteilung und des Schalenbaus innerhalb des Makromoleküls.

Tabelle 27: Zusammenfassung der geometrischen Daten der Triade **4-50**, wie die Dimension des Dendrimers und die Interchromophorabstände der unterschiedlichen Farbstoffsubstituenten.

	Höhe [nm]	Breite [nm]	Durchmesser [nm]	d(NMI→PMI)* [nm]	d(PMI→TDI) [nm]	d(NMI→TDI) [nm]
4-50	5.81	6.91	8.1	2.15	1.83	2.85

4.3.5.4 Optische Charakterisierung

Die Triade **4-50** konnte als schwarz-violetter Feststoff erhalten werden, der sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie DCM, CHCl_3 , Toluol und THF löst. Das Absorptionsspektrum der Triade weist drei separate Absorptionsbanden auf, welche die Absorption der beiden Donorchromophore und des Akzeptorchromophors widerspiegeln. Das Absorptionsmaximum bei 370 nm entspricht den äußersten acht NMI-Chromophoren, die beiden Maxima bei 500 und 526 nm rühren von den inneren vier PMI-Chromophoren her und das am weitesten bathochrom auftretende Maximum bei 676 nm ist für den zentralen TDI-

* Mittler Abstand zwischen den Chromophoren, die sich am selben Dendrimerast befinden.

Chromophor charakteristisch. Aus den zugehörigen Absorptionskoeffizienten der einzelnen Absorptionsmaxima kann man die Anzahl der Farbstoffeinheiten in jeder Generation entnehmen. Die hohe Zahl an Chromophoren in der Peripherie und im Dendrimergerüst spiegelt sich somit direkt in dem erhöhten Extinktionskoeffizienten wider. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Molekül im Gegensatz zu analogen Verbindungen mit nur wenigen Chromophoren auf der Oberfläche eine verhältnismäßig große Menge an Licht zu sammeln vermag. Das Absorptionsmaximum des zentralen TDI-Chromophors zeigt verglichen mit dem nicht-dendronisierten Tetraethinyl-TDI ebenfalls eine bathochrome Verschiebung. Diese wurde bereits in *Kapitel 3.3.2.4* diskutiert. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß die Absorptionsbanden der einzelnen Chromophore keine (oder nur eine geringe) spektrale Überlappung aufweisen. Dadurch ist es möglich, jeden Chromophor einzeln anzuregen, um den Energietransfer zu verfolgen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den von Fréchet beschriebenen Multichromophoren, bei denen sich die Absorptionsspektren der Donorchromophore mit denen der Akzeptorchromophore z. T. signifikant überlappen, so daß eine gezielte Anregung eines Chromophortyps nicht möglich ist.^[86, 89]

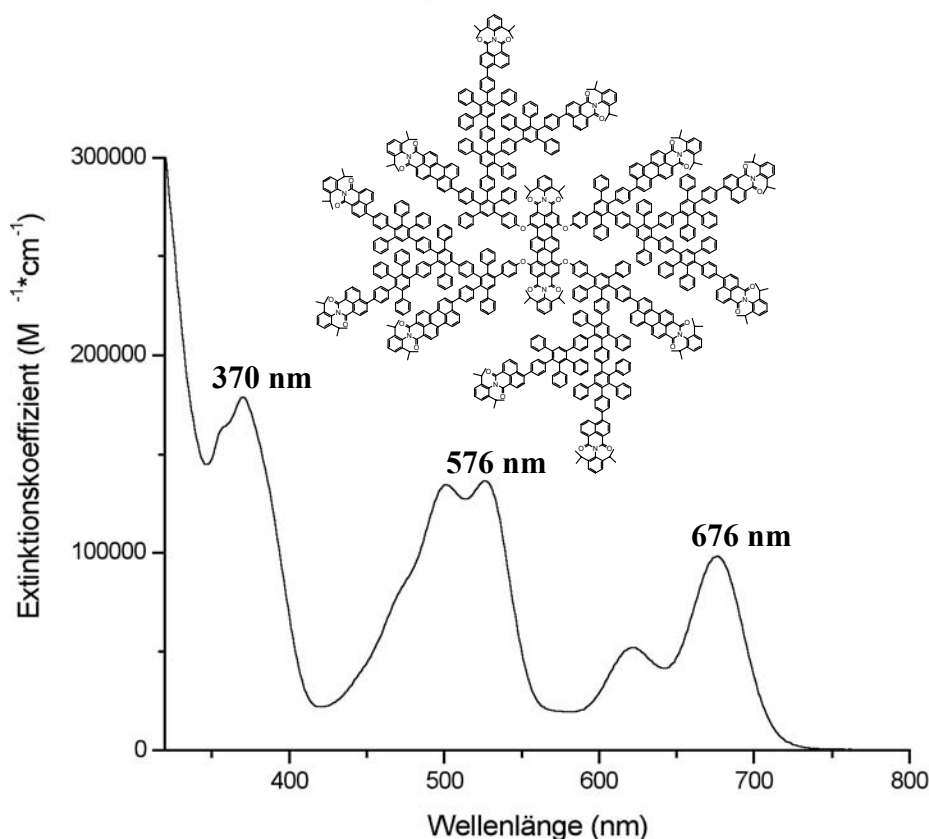


Abbildung 185: Absorptionsspektrum der Triade **4-50** in Toluol ($c = 10^{-5}$ M).

In *Abbildung 186* ist ein Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von Modelldonoren und -akzeptoren dargestellt. Als Modellverbindungen wurden käufliches 1,8-

Naphthalimid, ein Polyphenylen-Dendrimer mit vier PMI-Substituenten (Verbindung **4-12**) und Tetraethinylterrylendiimid **3-18** gewählt. Ein Molekül, das all diese Chromophore in sich vereint, ist besonders faszinierend, da diese Rylenchromophore in der Lage sind, nahezu den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts abzudecken. Für einen effektiven Energietransfer ist weiterhin wichtig, daß die Absorptions- und Emissionspektren der Chromophore eine möglichst große spektrale Überlappung aufweisen. Betrachtet man einen möglichen Energietransfer, dann dienen die äußeren NMI-Chromophore ausschließlich als Energiedonoren, und der zentrale TDI-Chromophor nimmt immer die Funktion eines Energieakzeptors ein, während die mittleren PMI-Chromophore sowohl als Energiedonoren als auch als Energieakzeptoren agieren können. In *Abbildung 186* sind die Flächen der spektralen Überschneidung der einzelnen Rylenmodellverbindungen farblich hervorgehoben. Man erkennt deutlich, daß sowohl zwischen der Emission des NMI-Chromophors und der Absorption der PMI-Chromophore als auch zwischen dem Emissionspektrum der PMI-Chromophore und dem Absorptionsspektrum des TDI-Chromophors eine spektrale Überlappung besteht. Allerdings ist die Schnittfläche der PMI- und TDI-Chromophore wesentlich ausgeprägter, was in der Regel als ein erstes Indiz für einen effizienteren Energietransfer gilt.

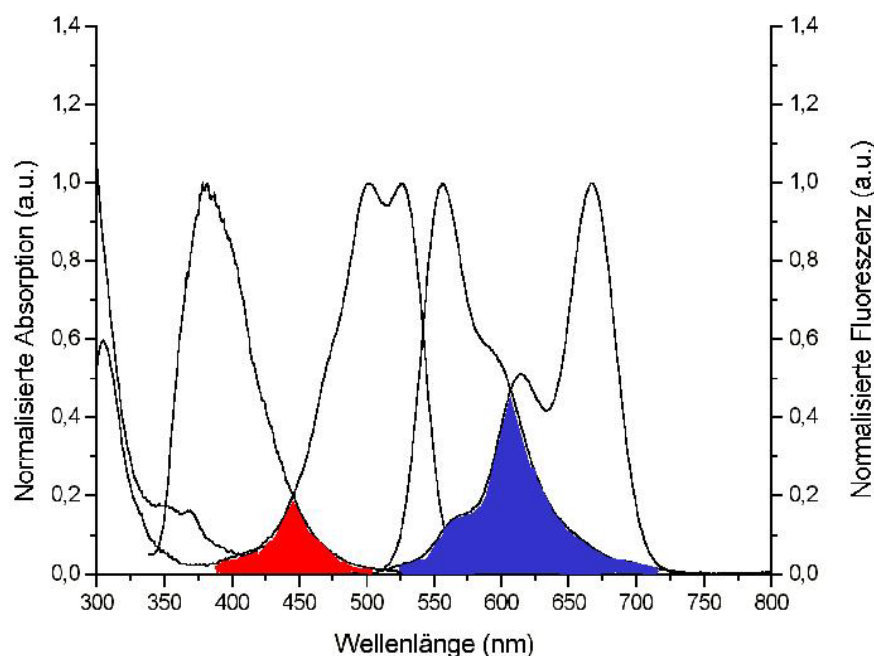


Abbildung 186: Darstellung der spektralen Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum der 1,8-Naphthalimidmodellverbindung und dem Absorptionsspektrum des PMI-Donors **4-12** (rote Farbe) als auch zwischen der Emission des PMI-Donors **4-12** und der Absorption des TDI-Akzeptors **3-18** (blaue Farbe).

Im nächsten Schritt soll die Peripherie des Dendrimers angeregt und der mögliche Energietransfer verfolgt werden. Das Absorptionsmaximum der NMI-Farbstoffe liegt bei 370 nm. Eine Anregung bei dieser Wellenlänge führt zu einer starken Emission bei 700 nm (vgl. *Abbildung 187*). Die Emissionsbande der NMI-Chromophore ist drastisch reduziert, die der PMI-Chromophore ist kaum noch wahrnehmbar. Dieser Befund deutet darauf hin, daß ein effizienter Energietransfer von der Peripherie ins Innere des Dendrimers stattfindet. Aus diesem Spektrum kann die relative Fluoreszenzquantenausbeute jedes einzelnen Chromophors bestimmt werden (*siehe unten*).

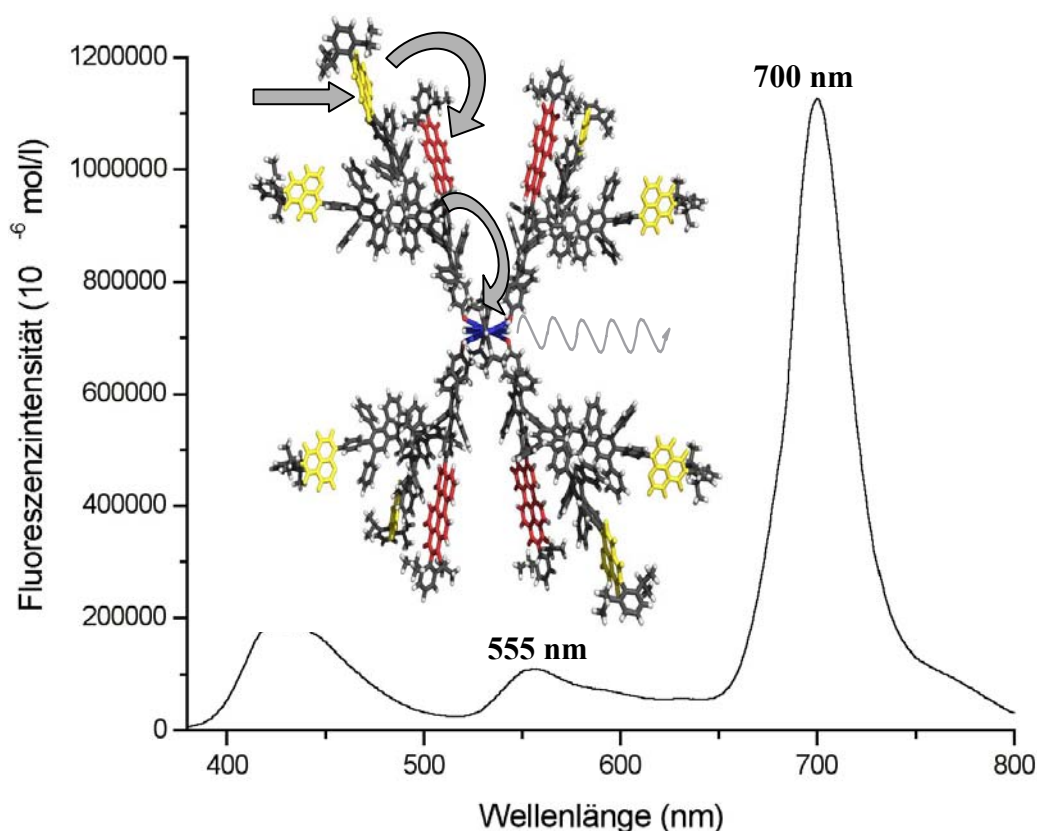


Abbildung 187: Emissionsspektrum der Triade **4-50** in Toluol nach einer Anregung in der Peripherie des Dendrimers bei 370 nm ($c = 10^{-6} \text{ M}$).

Abbildung 188 zeigt Emissionsspektren, die nach einer Anregung bei 370 nm (a), 500 nm (b) und 676 nm (c) aufgenommen wurden. Ein Vergleich der Fluoreszenzintensität zwischen einer direkten gegenüber einer sensibilisierten Emission des TDI-Kerns deutet darauf hin, daß man eine wesentlich intensivere Emission des Kerns erhält, wenn man erst die Peripherie des Dendrimers anregt (ca. viermal höhere Fluoreszenzintensität). Ähnliche Ergebnisse konnten von *Fréchet* et al. an flexiblen dendritischen Multichromophoren erhalten werden.^[6] Die Donorchromophore nehmen hierbei die Rolle einer riesigen Antenne ein, die das

Anregungslicht sammelt und an den zentralen Chromophor weiterleitet. Der dendritische Multichromophor ist demnach wesentlich effizienter hinsichtlich der Aufnahme von Photonen als der alleinige TDI-Kern. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität verhält sich ungefähr proportional zu dem beobachteten Anstieg der Extinktionskoeffizienten der Donor-Chromophore gegenüber dem Akzeptorchromophor bei einer Anregung im Absorptionsmaximum des NMI-Chromophors (370 nm). Weiterhin sind die Emissionsspektren der Modellverbindungen in Toluol dargestellt. Wie erwartet führt eine Anregung der PMI-Donorchromophore bei $\lambda_{\text{exc.}} = 370$ nm und 667 nm und des TDI-Chromophors bei 370 nm und 500 nm zu keiner sichtbaren Emission. Hieraus folgt, daß beide Chromophore in der dendritischen Struktur separat angeregt werden können.

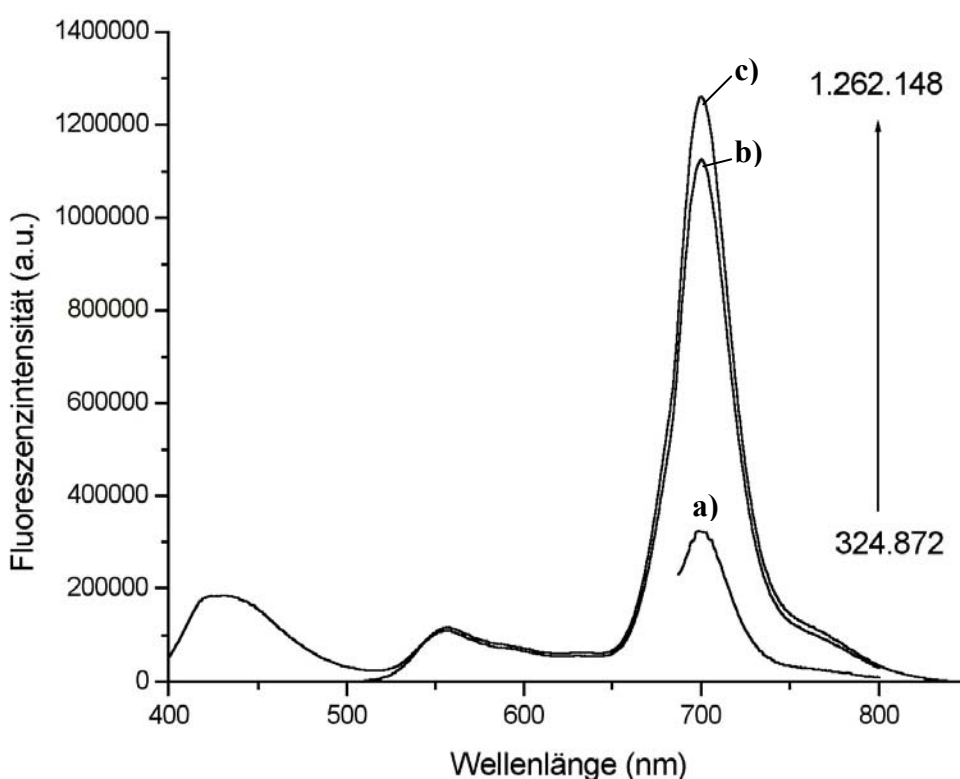


Abbildung 188: Emissionsspektrum der Triade **4-50** in Toluol ($c = 10^{-6}$ M). a) Direkte Emission des TDI-Kerns bei 676 nm, b) Anregung bei 500 nm c) Anregung bei 370 nm. Die Fluoreszenzintensität vervierfacht sich nahezu.

Bestimmung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f^{rel}

Die relative Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{rel} der verschiedenen Chromophore kann anhand von *Gleichung 14* abgeschätzt werden.^[111] $Em_{beobachtet}$ bezieht sich auf die Fluoreszenzintensität des betrachteten Chromophortyps (NMI, PMI, TDI) in der Triade **4-50**, nach einer Anregung im Absorptionsmaximum des NMI-Energiedonors. $Em_{maximal}$ bezeichnet die beobachtete Fluoreszenzintensität des entsprechenden Rylenchromophors nach einer Anregung in seinem Absorptionsmaximum, und ε steht für den Extinktionskoeffizienten des betrachteten Chromophors und des NMI-Donors, während $\varepsilon (NMI)_{370}$ den Extinktionskoeffizienten des NMI-Donors unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wiedergibt.

$$\phi_f^{rel}(n) = \left(\frac{Em(n)_{beobachtet}}{Em(n)_{maximal}} \right) \left(\frac{\varepsilon(n)}{\varepsilon(NMI)_{370}} \right) \quad \text{Gleichung 14}$$

Tabelle 28: Nach *Gleichung 14* berechnete relative Quantenausbeuten der einzelnen Chromophore in der Triade **4-50**. $Em_{maximal}$ bezieht sich jeweils auf eine 10^{-6} M Lösung einer Vergleichssubstanz, die nur aus einer Sorte Chromophor besteht.

	NMI	PMI	TDI
ϕ_f	0.17	0.2	1.77

Aus *Tabelle 28* geht hervor, daß die Fluoreszenzquantenausbeute der Donorchromophore bei Anwesenheit des TDI-Akzeptors drastisch abgesenkt wird. Bei diesen Angaben handelt es sich allerdings nur um eine grobe Näherung, da besonders Wägefehler der Modellverbindungen einen großen Einfluß auf den berechneten Zahlenwert nehmen. Trotz allem stellen diese Werte eine gute erste Näherung dar, die zeigt, daß die Energie der Donorchromophore effizient an den Akzeptorchromophor weitergeleitet wird.

Tabelle 29: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der in diesem Kapitel beschriebenen Multichromophore.

	$\lambda_{\max}$ (Toluol)	$\lambda_{\max}$ (Chloroform)	λ_{em} (Toluol)	λ_{em} (Chloroform)	ϕ_f
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	
1	667 (87125)	665 (88865)	698	706	0.98
3	501 (118200)	509 (135016)	559	578	0.04
	526 (111350)	526 (133404)	701	709	(PMI)
	675 (85671)	675 (85635)			
5	500 (227270)	509 (258150)	557	577	0.09
	524 (222680)	526 (251611)	702	709	(PMI)
	674 (89990)	675 (85413)			
9	370 (178854)	371 (182163)	431	438	0.17
	501 (134576)	509 (138112)	555	576	(NMI)
	526 (136565)	527 (141218)	700	710	0.20
	676 (98462)	677 (98578)			(PMI)

In diesem Abschnitt wurde die erste Synthese einer Dendrimers, das drei unterschiedliche Chromophortypen in sich vereint, erfolgreich durchgeführt. Die Chromophore befinden sich hierbei, je nach ihren optischen Eigenschaften, an präzise definierten Positionen in der Peripherie, im Gerüst und im Zentrum des Dendrimers. Durch die separaten Absorptionsbanden der individuellen Chromophoreinheiten ist es möglich, selektiv die Farbstoffe in der Peripherie des Dendrimers anzuregen, wonach ein effizienter Energietransfer über die Chromophore des Dendrimergestüts in das Zentrum erfolgt. Ein über die Antenne angeregter TDI-Chromophor zeigt eine starke Fluoreszenz, die wesentlich ausgeprägter ist als bei einer direkten Anregung des zentralen TDI-Chromophors. Die herausragenden photophysikalischen Eigenschaften der Rylenchromophore und ihre definierte Position innerhalb des Dendrimers lassen auf wichtige neue photophysikalische Erkenntnisse über die komplexen Energietransferphänomene in Multichromophoren hoffen.

Um bei einem derart komplexen Multichromophor die photophysikalischen Meßergebnisse verstehen zu können, ist das Vorhandensein geeigneter Modellverbindungen unbedingt erforderlich. Als Modellverbindungen dienen die im ersten Teil dieses Kapitels untersuchten PMI-Multichromophore mit einer unsymmetrisch substituierten Oberfläche und die zu Beginn

dieses Teilbereichs diskutierten Multichromophordiaden **4-27**, **4-28** und **4-51**. Das Vorhandensein dieses großen Fundus an aufeinander aufbauenden Multichromophoren bietet die einzigartige Möglichkeit, einen detaillierten Einblick in die Wechselwirkungen von verschiedenen Chromophoren in einem Makromolekül, das eine ähnliche Ausdehnung wie ein natürlicher Lichtsammelkomplex besitzt.

4.3.6 Diskussion der photophysikalischen Erkenntnisse in Vergleich mit analogen, literaturbekannten aliphatischen Dendrimeren und Polymeren

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind die in dieser Arbeit vorgestellten Farbstoff-dekorierten Dendrimere keineswegs die einzigen bislang beschriebenen lichtsammelnden Makromoleküle. Zu Beginn dieses Kapitels wurde darauf hingewiesen, daß sich niedermolekulare Verbindungen, die ein oder zwei Chromophore tragen, nicht eignen, um die Effekte *natürlicher* Lichtsammelsysteme nachzuahmen. Auf die Notwendigkeit, formstabile Dendrimere für photophysikalische Untersuchungen heranzuziehen, wurde aber nur am Rande hingewiesen. In diesem Abschnitt sollen nun die erzielten photophysikalischen Erkenntnisse der *lichtsammelnden* multichromophorsubstituierten Polyphenylen-Dendrimere mit den wichtigsten Beispielen von bereits literaturbekannten analogen multichromophorsubstituierten Dendrimeren und Polymeren verglichen werden.

4.3.6.1 Vorteile von Dendrimeren gegenüber Polymeren

Eine der ersten Fragen an neue Veröffentlichungen über Dendrimere ist die, ob der in der Regel enorme synthetische Aufwand eigentlich gerechtfertigt ist. Aufgrund ihrer definierten Struktur und der vergleichsweise hohen Molekulargewichte stellen Dendrimere das Bindeglied zwischen niedermolekularen organischen Verbindungen und Polymeren dar. Ihre ästhetische Struktur war in den ersten Jahren Grund genug, die Synthesen neuer Dendrimere zu veröffentlichen. Obwohl die Faszination an diesen perfekten Polymeren über die Jahre hinweg erhalten blieb, wird von dem synthetisch orientierte Chemiker immer häufiger eine Art Rechtfertigung verlangt, warum er den vergleichsweise hohen sythetischen Aufwand auf sich nimmt. Polymere könnten doch für spätere Anwendungsmöglichkeiten genauso gut oder – wenn man die Einfachheit der Polymersynthese in Betracht zieht – sogar besser als Dendrimere geeignet sein. Auf den fragwürdigen industriellen Einsatz von Dendrimeren gegenüber Polymeren soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. In diesem Kapitel wurden farbstofffunktionalisierte Dendrimere herangezogen, um die photophysikalischen

Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Chromophoren theoretisch zu verstehen. Zu demselben Zweck stattete die Arbeitsgruppe von *Fréchet* Polystyrol mit einer unterschiedlichen Anzahl an zwei verschiedenen Coumarin-Farbstoffen aus.^[112] Mit diesem Experiment wollten sie testen, ob ein Polymer, das ein unterschiedliches Verhältnis an Coumarin Donor- und Akzeptoreinheiten trägt (*Abbildung 189*) und eine ähnliche chemische Beschaffenheit wie die ebenfalls von ihnen synthetisierten Dendrimere **4-21** und **4-22** aufweist, sich in seinem photophysikalischen Verhalten von den entsprechenden Dendrimern unterscheidet.

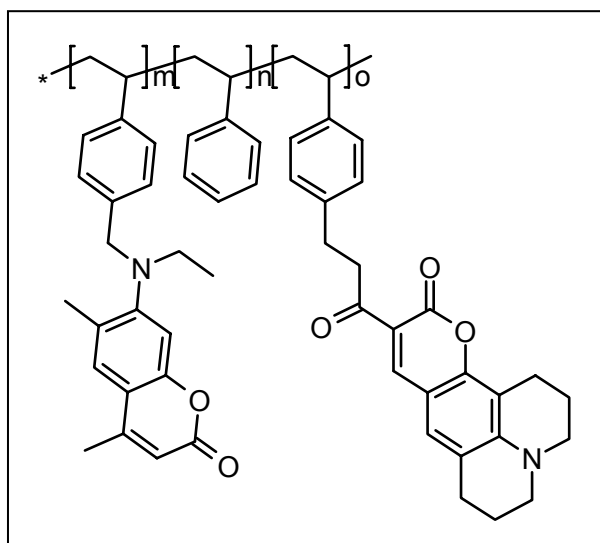


Abbildung 189: Polystyrol, das zwei unterschiedliche Coumarin Chromophore in statistischer Verteilung trägt

Zu diesem Zweck verwendeten sie Monomerverhältnisse, die dem Verhältnis der Chromophoreinheiten der Donor-Akzeptor substituierten G1 bis G5 Dendrimere ähnelten. Es stellte sich heraus, daß das Polymer einen vergleichbar effektiven Energietransfer zeigt.^[112] Ansonsten wichen die physikalischen und photophysikalischen Ergebnisse von denen der analogen Dendrimere **4-21** und **4-22** (siehe unten) stark ab. Die Löslichkeit des Polymers in Toluol und THF erwies sich als wesentlich schlechter, wodurch Lösungsmittelleffekte nicht studiert werden konnten. Die Quantenausbeute war deutlich niedriger als bei den Dendrimern und wies auf ein hohes Maß an Excimerenbildung hin. Das hohe Maß an konformeller Freiheit des Polymers begünstigte die π - π -Wechselwirkung der relativ planaren Coumarin-Chromophore, wodurch die gesamte freie Energie des Systems als auch die Fluoreszenzquantenausbeute stark reduziert wurde. Weitere Studien bezüglich der Wechselwirkung der Chromophore, die Erstellung eines kinetischen Modells o. ä. sind bei derartigen Systemen von vornherein aussichtslos. Die ultimative Vorrangstellung der

Dendrimere im Bereich der Lichtsammel- und Antennensysteme bleibt somit unangetastet. Die kugelförmige Architektur der Dendrimere sorgt für ein Maß an Ortsisolation der Akzeptorchromophore, dem die lineare Architektur eines Polymers nichts entgegenzusetzen hat.

4.3.6.2 Vorteile von formstabilen gegenüber flexiblen Dendrimern

Einen direkten Vergleich der Einflußnahme eines flexiblen im Gegensatz zu einem rigiden Gerüsttyps auf die Photophysik von Multichromophoren bieten die unter *Kapitel 4.3.2.1* beschriebenen coumarinfunktionalisierten Polyaryletherdendrimere von *Fréchet*. *Fréchet* et al. führten an ihren coumarinsubstituierten Dendrimern der ersten bis vierten Generation Femtosekunden-auflösende Fluoreszenzmessungen durch, mit der Intention, einen Einblick in die Energietransfermechanismen zwischen den einzelnen Chromophoren zu erlangen.^[87] Im Rahmen ihrer Messungen hatten sie mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß sich die verwendeten Coumarinfarbstoffe als wenig photostabil erwiesen, so daß das von den äußeren Coumarinchromophoren absorbierte UV-Licht irreversible Schäden in der Struktur der Chromophore verursachte. Durch diese hohe Instabilität der Chromophore mußten sie äußerste Vorsicht bei der Wahl der Belichtungsintensität und –dauer walten lassen, was im Verlauf ihrer Arbeit zu Schwierigkeiten bei der Interpretation ihrer Meßergebnisse führte. Femtosekundenauflösende Absorptionsstudien lieferten für nahezu alle Dendrimere multiexponentiale Abklingprofile. Somit konnten keine „exakten“ Abklingzeiten, sondern nur Mittelwerte angegeben werden. Als Trend beobachteten sie einen Anstieg in der Intensität der langsamen Zeitkomponenten mit zunehmender Generationszahl. Diese Beobachtung wurde damit erklärt, daß das flexible Dendrimergerüst das Auftreten einer Vielzahl verschiedener Konformere in Lösung begünstigt, was zu einer großen Verteilung unterschiedlicher Abstände zwischen den einzelnen Chromophoren in einem dendritischen Teilsegment führt. Mit steigender Generation und somit Größe des Dendrimers erhöht sich auch die Anzahl möglicher Interchromophorabstände, besonders wenn man bedenkt, daß mit steigender Generationszahl auch die Tendenz der Dendrimeräste sich zurück zu falten (*backfolding*) zunimmt. Dieses Phänomen erschwert besonders bei den hier diskutierten Energiedonor-akzeptor-Systemen die Interpretation der Ergebnisse, da sich durch ein Rückfalten der Dendrimeräste die Energiedonoren dem fokalen Akzeptorchromophor nähern können, was einen starken Einfluß auf die Kinetik des Energietransfers hat. Das beobachtete multiexponentielle Verhalten bei Zunahme der Population des angeregten Zustands des Akzeptors deutet auf inhomogene Energietransferraten hin. Trotz dieser

Interpretationsschwierigkeiten berechneten *Fréchet* et. al. für ihre Multichromophorsysteme Energietransferraten. Sie diskutierten die Möglichkeit, eine Verteilung der Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, die in direktem Zusammenhang zu den unterschiedlichen Donor-Akzeptorgeometrien des Dendrimers stehen sollten. Aufgrund der Komplexität dieser Methode entschieden sie sich aber, die Meßergebnisse mit einer biexponentiellen Funktion anzunähern und im weiteren nur mittlere Geschwindigkeitskonstanten anzugeben. Weiterhin konnten sie „theoretische“ Werte für den Energietransfer ermitteln, in dem sie die Lebenszeit des Donors bei Abwesenheit des Akzeptors für ihre Berechnungen verwendeten (mit der selben Methode ermittelt, Interchromophor Abstand R aus Computersimulationen erhalten). Erstaunlicherweise ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den „theoretischen“ und „experimentell“ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, wonach sich der bei den Coumarindendrimeren beobachtete Energietransfer quantitativ nach Förster erklären läßt.

Die photophysikalischen Studien an den hier beschriebenen aliphatischen Multichromophorsystemen lieferten weder ein Modell für den Mechanismus des Energietransfers noch Aussagen über die Kommunikation zwischen den einzelnen Chromophoren. Demgegenüber wurden in diesem Kapitel die optischen Eigenschaften von Polyphenylen-Dendrimeren mit Rylenchromophoren auf der Oberfläche detailliert photophysikalisch untersucht. Es stellte sich heraus, daß die genaue Ortsdefinition der Chromophore unabdingbar ist. Auch bei den Polyphenylen-Dendrimeren ist der Aufenthaltsort der funktionellen Gruppe nicht exakt definiert. Die entstehenden Isomere lassen sich aber klassifizieren und photophysikalisch unterscheiden. Weiterhin sollen noch kurz die drastischen Unterschiede der Energietransferraten bei Variation des Substitutionsmusters (von *meta* zu *para*) in Erinnerung gerufen werden. Auch konnte bei Polyphenylen-Dendrimeren eine Aussage getroffen werden, in welcher Weise die Chromophore miteinander kommunizieren.

Möchte man lediglich makromolekulare Antennensysteme mit hohen Energietransferraten synthetisieren, sei es allein aus ästhetischen Gründen oder hinsichtlich einer möglichen Anwendung im Bereich der Solarzellen, dann stellen flexible Multichromophor-Dendrimere sicherlich interessante Systeme dar. Aber auch hier sollte auf die Wahl des Chromophors Wert gelegt werden, da die meisten organischen Farbstoffe nur eine sehr geringe Photostabilität aufweisen. Möchte man hingegen einen tieferen physikalischen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Chromophoren erreichen, dann sollte die Position der

Chromophore hinreichend bekannt sein. Hier bieten die synthetisch aufwendigeren Polyphenylen-Dendrimere bislang einzigartige Möglichkeiten. Weiterhin bieten sie eine hohe chemische und physikalische Gerüststabilität, so daß abzuwarten bleibt wie sich dieser Dendrimertyp im Hinblick auf mögliche Anwendungen in den oben diskutierten Bereichen von den übrigen Dendrimern abgrenzen wird.

4.3.6.3 Vergleich unterschiedlicher formstabiler Dendrimertypen

Weitere wichtige Beispiele von Dendrimern, die aus einem rigiden Gerüst aufgebaut sind und photoaktive Gruppen tragen, sind außer den hier behandelten Polyphenylen-Dendrimern die von *Moore* et al. synthetisierten Phenylacetylen-Dendrimere. Diese Dendrimere weisen eine hochsymmetrische Struktur, eine perfekte Verzweigung und, analog den Polyphenylen-Dendrimern, eine hohe chemische und thermische Stabilität auf. Interessante Vertreter dieser Serie tragen einen Perylen-Chromophor im Zentrum des Dendrimers, während ihr Gerüst aus Phenylacetyleneinheiten mit einer unterschiedlich großen Konjugationslänge besteht. Die Variation in der Konjugationslänge der Phenylacetylenäste konnte, wie unter *Kapitel 4.3.1* bereits beschrieben, durch die Einführung von *meta*-verknüpften Verzweigungseinheiten in den Dendrimerästen erreicht werden, wobei die linear verbundenen Segmente jeweils Regionen mit einer erweiterten π -Konjugation darstellen.

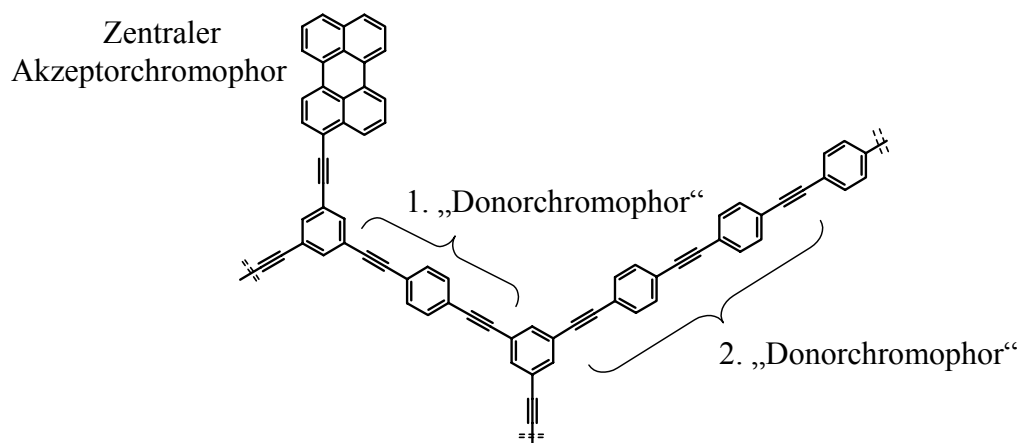


Abbildung 190: Strukturausschnitt aus einem Phenylacetylen-Dendrimer mit einem Energiegradienten. Segmente mit unterschiedlich ausgedehnter Konjugationslänge können als verschiedene Arten von Donorchromophoren betrachtet werden.

Im Gegensatz zu den Polyphenylen-Dendrimern wurden hier somit nicht separate Chromophore eingeführt, sondern ein photoaktives Gerüst verwendet. Durch die rigide Struktur der Dendrimeräste nehmen die photoaktiven Gruppen allerdings eine recht genaue

Position im Dendrimer ein und es erfolgt im Gegensatz zu den Polyphenylen-Dendrimern keine Bildung von Isomeren (*siehe unten*), was die Interpretation photophysikalischer Studien hinsichtlich des Energietransfers sehr erleichtern sollte.

Aus diesem Grund sollten bei diesen Makromolekülen keine der im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Schwierigkeiten bei der Interpretation photophysikalischer Meßergebnisse auftreten, da sich hier, anders als bei den Polyarylether-Strukturen von *Fréchet* et al., die photoaktiven Gruppen in einer definierten Nanoumgebung und in einem bekannten Abstand voneinander befinden. Doch auch bei diesen Dendrimern ließen sich die photophysikalischen Ergebnisse nicht ohne Schwierigkeiten erklären. Dem ersten, wichtigen experimentellen Resultat, daß aufgrund der Einführung eines Energiegradienten eine deutlich erhöhte Energietransferrate beobachtet werden konnte, d.h. daß ein wesentlich schnellerer Energietransfer der Anregungsenergie von der Peripherie zum Zentrum stattfand^[76,77], folgten auch viele Schwierigkeiten hinsichtlich der Interpretation der photophysikalischen Meßergebnisse: Aufgrund des kreuzkonjugierten Grundgerüsts blieben alle Versuche, den genauen Mechanismus des Energietransfers aufzuklären (d.h. ob der Energietransfer nach dem *Dexter*- oder nach dem *Förster*-Mechanismus stattfindet) erfolglos.^[77] Dadurch, daß keine separaten Chromophore (wie bei den o.g. „*Fréchet*“-Dendrimern), sondern ein photoaktives Dendrimergerüst für den Energietransfer gewählt wurde und aufgrund der hohen spektralen Überlappung der Absorptionsspektren unterschiedlich großer π -Segmente (*siehe Abbildung 190*) war es weiterhin nicht möglich, gezielt einzelne Chromophortypen im Dendrimergerüst oder in der Peripherie anzuregen. Folglich konnten ebenfalls die Zwischenschritte des Energietransfers nicht näher beleuchtet werden, die wiederum einen genaueren Einblick in den eigentlichen Mechanismus der Energieweiterleitung von Chromophor-Kaskaden ermöglicht hätten.

Darüber hinaus lassen sich Phenylacetylen-Dendrimere im Unterschied zu Polyphenylen-Dendrimern nicht am Einzelmolekül untersuchen, da zum einen die Akzeptoremission für derartige experimentelle Studien zu kurzweilig ist und eine Rest-Donoremission aus diesem Grund ebenfalls nicht beobachtet werden kann. Hierdurch sind sämtliche experimentelle Untersuchungen auf Messungen im Volumen limitiert.

Zusammenfassend stellen die von *Moore* eingeführten Phenylacetylen-Dendrimere hochmolekulare Antennensystemen dar, die synthetisch gut zugänglich sind und eine hohe Ortsdefinition der photoaktiven Gruppen und hohe Energietransferraten aufweisen. Durch die Verwendung photoaktiver Dendrimeräste besteht allerdings nur ein geringer synthetische Flexibilität, um beispielsweise die Chromophortypen zu variieren und so Lichtsammler

darzustellen, die ein breiteres Spektrum des sichtbaren Lichts absorbieren und dadurch einen höheren Energiewirkungsquerschnitt aufweisen.

4.3.6.4 Diskussion der Ortsdefinition terminaler Substituenten bei unterschiedlichen Dendrimertypen: Isomerenproblem versus Flexibilität

Es wurde bereits an einigen Stellen hervorgehoben, wie wichtig die Kenntnis der Orientierung und der Position der Chromophore in einem Multichromophor für die Interpretation von Energietransferprozessen ist. In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß insbesondere die definierte Einführung von Chromophorsubstituenten in ein Makromolekül in der Regel synthetische Schwierigkeiten bereitet. In den Anfängen der Dendrimerchemie wurden Dendrimere als strukturperfekte Makromoleküle angesehen, deren Funktionen eine wohldefinierte Position im Dendrimer einnehmen. Es stellte sich aber schnell heraus, daß die Position der funktionellen Gruppen im Dendrimer in Abhängigkeit vom Gerüsttyp sehr variieren kann (vgl. *Kapitel 3*), was vor allem dann sichtbare Auswirkungen hat, wenn es sich bei den Funktionen um Chromophore handelt. Die höchste Ortsdefinition erfahren die photoaktiven Gruppen in Phenylacetylen-Dendrimeren, da diese ein rigides Grundgerüst aufweisen und bei niedrigeren Dendrimergenerationen auch kein Rückfalten der Dendrimeräste stattfindet. Bei Phenylacetylen-Dendrimeren höherer Generation konnte allerdings ein starkes Rückfalten der Dendrimeräste beobachtet werden, wobei sich hier die terminalen Acetyls substituenten in direkter Nähe zum Perylenkern befinden.^[118] Darüber hinaus konnten bei allen Phenylacetylen-Dendrimeren in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan intermolekular gebildete Excimere detektiert werden.^[118] Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß selbst bei augenscheinlich rigiden Dendrimeren die Position terminaler Substituenten sowohl von der Dendrimergeneration als auch von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt und somit nur bei „kleineren“ Dendrimeren in einem geeigneten Lösungsmittel genau definiert ist.

Polyphenylen-Dendrimere bestehen wie Phenylacetylen-Dendrimere aus einem rigiden Dendrimergerüst^[119], und es konnte selbst für höhere Dendrimergenerationen bislang noch kein Rückfalten der Dendrimeräste nachgewiesen werden. Allerdings weisen Polyphenylen-Dendrimere höherer Generationen ($G > 2$) eine größere Mobilität der Dendrimeräste verglichen mit Dendrimeren niedrigerer Generation auf.^[120] Eine Herausforderung bei der Interpretation photophysikalischer Studien an chromophorsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren stellt die Bildung von Isomeren während der *Diels-Alder*-Reaktion dar (vgl. *Kapitel 4.2.1.3*). Unterschiedliche Isomere können in Abhängigkeit von der

Dendrimergeneration und der Chromophorzahl verschiedene Interchromophorabstände und Orientierungen der Chromophore aufweisen, was die photophysikalische Interpretation von Energietransfermechanismen erschwert. Andererseits kann die relative Position der Chromophore unterschiedlicher Isomere bei Polyphenylen-Dendrimern niedriger Generationen auf ein relativ geringes Volumenelement genau abgeschätzt werden. Es gelang weiterhin, unterschiedliche Isomere eines Dendrimers photophysikalisch zu identifizieren, klassifizieren und Subgruppen von Isomeren anhand photophysikalischer Studien einer dreidimensionalen Struktur zuzuordnen. Durch die systematische Variation der PMI-Chromophorzahl, der Orientierung und des Interchromophorabstands war es somit möglich, die fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimere vollständig photophysikalisch zu charakterisieren und Mechanismen für den Energietransfer zwischen den Chromophoren abzuleiten.

Die geringste Ortsdefinition funktioneller Gruppen besitzen Dendrimere, die aus flexiblen Ketten bestehen, da diese statistisch über das gesamte Dendrimervolumen verteilt sind und in Abhängigkeit von der Dendrimergeneration und dem Lösungsmittel ein starkes Rückfalten der Dendrimerräste ins Innere aufweisen. Demgemäß blieb der Versuch einer photophysikalischen Interpretation des Energietransfers in Coumarin-substituierten Polyarylether-Dendrimern erfolglos (vgl. *Kapitel 4.3.6.2*), oder gestaltete sich im Fall der Porphyrin-substituierten Poly(propylenimin)-Dendrimere (*PPI*) von *Meijer et al.* aufgrund von Wachstumsdefekten und diversen Annahmen hinsichtlich der ungefähren Lokalisation der Chromophore in Abhängigkeit von der Dendrimergeneration als recht schwierig.^[121]

4.4 Resümee

In diesem Kapitel wurde die Kombination von Polyphenylen-Dendrimern oder Dendronen mit Rylene-Farbstoffen thematisiert. In dem ersten Abschnitt wurde das Dendrimer lediglich als starrer Träger für Farbstoffsubstituenten verwendet. So konnte die Oberfläche der Dendrimere symmetrisch und unsymmetrisch funktionalisiert werden. Die unsymmetrische Funktionalisierung eines starren, formstabilen Nanoträgers ist bislang einzigartig in der Chemie und sollte neue Maßstäbe für die Untersuchung von Wechselwirkungen auf nanoskopischer Ebene bieten. Diese Hoffnungen konnten dann auch für die Untersuchung von Chromophorwechselwirkungen bestätigt werden. Durch Variation des Substitutionsmuster von einer *meta*- zu *para* konnte ein neuer Einblick in den *Förster*-Energietransfer gegeben werden und die generelle Annahme eines Wertes von 2/3 für den Orientierungsfaktor kritisch hinterfragt werden. Die physikalischen Erkenntnisse der Wechselwirkungen von multiplen Energiedonoren lieferten einen ersten Einblick in das Verhalten komplexer Lichtsammler, die aus verschiedenen Chromophoren bestehen. Hierfür

kamen zwei unterschiedliche Chromophorkaskaden zum Einsatz: In der ersten befand sich der verwendete BTI-Chromophor ebenfalls auf der Oberfläche des Dendrimers, in der zweiten befand sich der TDI Chromophor im Inneren. Diese Systeme ließen sich physikalisch beschreiben und stellen faszinierende Analoga für die natürlichen Lichtsammelkomplexe dar.

4.5 Bibliographie

- [1] D.-P. Häder, *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [2] L. Stryer, *Biochemie*.
- [3] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 375, 517.
- [4] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40.
- [5] M. J. Frampton, R. Beavington, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, *Synthetic Metals* **2001**, 121, 1671.
- [6] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. J. Frechet, K. Ohta, V. R. Neuwahl, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1175.
- [7] R. Kopelman, M. R. Shortreed, Z.-Y. Shi, W. H. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1239.
- [8] M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U.-M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2001**, *accepted*.
- [9] A. Adronov, J. M. J. Frechet, *Chem. Comm.* **2000**, 18, 1701.
- [10] V. Balzani, S. Capagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 26.
- [11] C. B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 60.
- [12] S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 74.
- [13] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1422.
- [14] T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8101.
- [15] V. R. Neuwahl, R. Righini, A. Adronov, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Frechet, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1307.
- [16] D. L. Dexter, *J. Phys. Chem.* **1953**, 21, 836.
- [17] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 2, 55.
- [18] T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, 4, 321.
- [19] R. S. Knox, *Primary Processes of Photosynthesis, Vol. 2*, Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [20] B. Deming-Adams, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, 1020, 1.

- [21] J. D. Goedheer, *Biochem. Biophys. Acta* **1969**, 172, 252.
- [22] R. J. Cogdell, H. A. Frank, *Biochem. Biophys. Acta* **1987**, 895, 63.
- [23] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517.
- [24] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, *Single Molecule Optical Detection, Imaging, and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [25] a) X. S. Xie, J. K. Trautman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 441. b) J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Science* **1996**, 272, 255.
- [26] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 333, 255-263.
- [27] T. Gensch, J. Hofkens, A. Heirmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3752.
- [28] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 752.
- [29] J. Hofkens, L. Latterini, G. D. Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. D. Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 1.
- [30] M. Maus, S. Mitra, M. Lor, J. Hofkens, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3961.
- [31] a) G. D. Belder, G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, S. Mitra, J. Hofkens, S. D. Feyter, M. V. d. Auweraer, A. Herrmann, T. Weil, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 1, 49.
b) Prof. F. C. De Schryver, Dr. J. Hofkens und Arbeitsgruppe, Katholike Universiteit Leuven, Belgien.
- [32] R. P. Haugland,., 6th ed., Molecular Probes, Inc, Eugene, OR, **1996**, p. 46.
- [33] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [34] D. J. Nesbitt, R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12735.
- [35] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17311.
- [36] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12981.
- [37] D. D. Harcourt, K. P. Ghiggino, G. D. Scholes, R. P. Steer, *J. Phys. Chem.* **1998**, 109, 1310.
- [38] V. Sundstrom, T. Gillbro, R. A. Gadonas, A. Piskarskas, *J. Phys. Chem.* **1988**, 89, 2754.
- [39] V. Gulbinas, L. Valkunas, D. Kuciauskas, E. Katilius, V. Liuolia, W. L. Zhou, R. E. Blankenship, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17950.

- [40] W. H. J. Westerhuis, M. Vos, R. v. Grondelle, J. Armesz, R. A. Niederman, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1998**, 317, 1366.
- [41] V. Barzda, G. Garab, V. Gulbinas, L. Valkunas, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1996**, 231, 1273.
- [42] G. Paillotin, C. E. Swenberg, J. Breton, N. E. Geacintov, *Biophys. J.* **1979**, 25, 513.
- [43] M. F. Gacia-Parajo, J. A. Veerman, R. Bouwhuis, R. Valleé, N. F. v. Hulst, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 2, 347.
- [44] T. Wilson, C. Sheppard, *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy*, Academic Press, London, **1984**.
- [45] J. B. Pawley, *The Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum, New York, **1990**.
- [46] M. A. Bopp, Y. W. Jia, L. Q. Li, R. J. Cogdell, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 94, 10630.
- [47] D. C. Nguyen, R. A. Keller, J. H. Jett, J. C. Martin, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2158.
- [48] K. Peck, L. Stryer, A. N. Glazer, R. A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 4087.
- [49] J. Hofkens, W. Schroeyens, D. Loos, M. Cotlet, F. Köhn, T. Vosch, M. Maus, T. Gensch, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Spectrochim. Acta B* **in press**.
- [50] L. Ying, X. S. Xie, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10399.
- [51] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 721.
- [52] T. Sauter, R. Blatt, W. Neuhauser, P. E. Toschek, *Opt. Comm.* **1986**, 60, 287.
- [53] D. A. VandenBout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *ibid* **1997**, 277, 1074.
- [54] J. Yu, D. Hu, P. F. Barbara, *ibid* **2000**, 289, 1327.
- [55] T. Huser, M. Yan, L. J. Rothberg, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **2000**, 97, 11187.
- [56] J. Hofkens, W. Schroeyens, D. Loos, M. Cotlet, F. Köhn, T. Vosch, M. Maus, T. Gensch, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Spectrochimica Acta* **in press**.
- [57] M. F. García-Parajó, J.-A. Veerman, R. Bouwhuis, R. Valleé, N. F. v. Hulst, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 2, 347.
- [58] S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 55.
- [59] S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11408.
- [60] S. Tretiak, W. M. Zhang, V. Chernyak, S. Mukamel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 13003.
- [61] S. Tretiak, C. Middleton, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4519.

- [62] a) T. Vosch, J. Hofkens, M. Cotlet, F. Köhn, H. Fujiwara, R. Gronheid, K. Van Der Best, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, S. Mukamel, M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, *Angew. Chem.* **accepted 2001** b) T. Vosch, J. Hofkens, K. Van der Biest, F. Köhn, T. Weil, K. Müllen, S. Mukamel, F. C. De Schryver, *Chem. Phys.* **accepted 2001**
 “Structural Isomers visualized in a Rigid Dendrimer with four Peryleneimide Chromophores
- [63] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4055.
- [64] a) K. D. Weston, P. J. Carlson, H. Metiu, S. K. Buratto, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7474. b) Y. Hou, A. M. Bardo, C. Martinez, D. A. Higgins, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 212. c) F. Stracke, C. Blum, S. Becker, K. Müllen, A. J. Meixner, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 196.
- [65] D. Gust, T. A. Moore, *Adv. Photochem.* **1991**, *16*, 1.
- [66] D. Gust, J. S. Moore, A. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 1.
- [67] J. E. Guillet, N. A. D. Burke, M. Nowokowska, H. Reese, D. M. Gravett, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 53.
- [68] D. Gust, T. A. Moore, A. Moore, C. Devadoss, P. A. Liddell, R. M. Hermant, R. A. Nieman, L. J. Demanche, J. M. DeGraziano, I. Gouni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.
- [69] S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1469.
- [70] M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 569.
- [71] D. M. Watkins, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6441.
- [72] T. Yamamoto, T. Yoneda, K. Kizu, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 549.
- [73] S. Campangna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2982.1
- [74] G. Denti, S. Campangna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- [75] P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, C. Seel, F. Vögtle, L. De Cola, F. Barigelletti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4076.
- [76] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 83.
- [77] C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635.
- [78] M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6318.
- [79] S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Lumin.* **1998**, *76-77*, 193.
- [80] A. Bar-Haim, J. Klafter, R. Kopelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6197.

- [81] A. Bar-Haim, J. Klafter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1662.
- [82] A. Bar-Haim, J. Klafter, *J. Lumin.* **1998**, 76-77, 197.
- [83] A. Adronov, J. M. J. Frechet, *Chem. Comm.* **2000**, *18*, 1701.
- [84] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Frechet, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7474.
- [85] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1422.
- [86] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. J. Fréchet, K. Ohta, F. V. R. Neuwahl, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175.
- [87] V. R. Neuwahl, R. Righini, A. Adronov, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Frechet, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1307.
- [88] L. A. J. Chrisstoffels, A. Adronov, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2163.
- [89] A. Adronov, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1463.
- [90] A. W. Freeman, J. M. J. Frechet, S. C. Koene, M. E. Thompson, *Polym. Prepr.* **1999**, *40*, 1246.
- [91] S. C. Koene, A. W. Freeman, K. A. Killeen, J. M. J. Frechet, M. E. Thompson, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 238.
- [92] P. Gregory van Patten, A. P. Shreve, J. S. Lindsay, R. J. Donohoe, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4209.
- [93] A. Osuka, N. Tanabe, R. P. Zhang, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1993**, *9*, 1505.
- [94] S. E. Wagner, J. M. Lindsay, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.
- [95] J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S. Lindsay, D. F. Bocian, R. J. Donohoe, *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, 11181.
- [96] P. Schlichting, B. Duscherer, G. Seisenberger, T. Basche, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.
- [97] T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101.
- [98] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [99] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [100] M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7668.
- [101] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517.

- [102] G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, G. De Belder, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **2001**, *submitted*.
- [103] R. J. Cogdell, H. A. Frank, *Biochem. Biophys. Acta* **1987**, 895, 63.
- [104] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 375, 517.
- [105] G. P. Wiederrecht, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 81.
- [106] J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 704.
- [107] I. M. Dixon, J.-P. Collin, J. P. Sauvage, F. Barigelletti, L. Flamigni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1292.
- [108] D. Kuciauskas, P. A. Liddell, J. S. Lin, T. E. Johnson, S. J. Weghorn, J. M. Lindsay, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8604.
- [109] U. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1999**, 22, 2293.
- [110] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [111] S.-i. Kawahara, T. Uchimar, S. Murata, *Chem. Commun.* **1999**, 563.
- [112] A. Adronov, D. R. Robello, J. M. J. Frechet, *J. Polym. Science A* **2001**, 1366.
- [113] B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 335, 737.
- [114] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.
- [115] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Math, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2357.
- [116] E. Reuther, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [117] R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, accepted.
- [118] S. F. Swallen, R. Kopelman, J. S. Moore, C. Devadoss, *J. Mol. Structure* **1999**, 485-486, 585-597.
- [119] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Langmuir* **2000**, 16, 9009.
- [120] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 752.
- [121] A. W. Bosman, M. J. Bruining, H. Kooijman, A. L. Spek, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8547.

5 Polyphenylen-Dendrimere und Perylen-Chromophore für Anwendungen in biologischen Systemen

5.1 Einleitung

In jüngster Zeit wuchs das Interesse, Dendrimere auch für biologische Fragestellungen heranzuziehen.^[1] Zum einen eignen sich Dendrimere eher als Polymere für einen Einsatz in biologischen Systemen, da sie, ähnlich wie Biopolymere (DNA, Proteine), eine Größe von wenigen Nanometern und eine definierte dreidimensionale Struktur besitzen. Insbesondere für klinische Anwendungen und für die Zulassung von Medikamenten ist die Verwendung von „monodispersen“ Substanzen, die eine genau definierte Struktur besitzen, oft erforderlich.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Dendrimern für biologische Fragestellungen sind vielfältig: Wie bereits beschrieben zeichnen sich Dendrimere insbesondere durch ihre Multifunktionalität, d.h. durch das Vorhandensein einer Vielzahl funktioneller Gruppen auf der Dendrimeroberfläche, aus. In der Natur findet man das Prinzip der Multifunktionalität wieder, wenn durch kooperative Effekte vieler Substrate schwache Substrat-Rezeptor-Bindungskonstanten verstärkt werden sollen.^[2] Es gibt zahlreiche Beispiele von biologisch aktiven Molekülen, deren Bindungsstellen zwar nur eine schwache Affinität für ein Zielmolekül aufweisen, die aber trotz allem in der Lage sind, mit diesem starke Wechselwirkungen einzugehen. Die geringe Affinität des *Immunoglobulin M* kann beispielsweise für repetitive Antigen determinanten auf der Oberfläche von Viren und Bakterien während einer ersten Immunantwort durch sein Auftreten als Pentamer kompensiert werden.^[3] Als synthetische Nachempfindung dieses Konzepts zeigte die Darstellung eines „Peptabodys“, eines Proteins, das multivalente, biologisch aktive Peptidsequenzen aufweist, eine $2 \cdot 10^5$ -fach gesteigerte biologische Aktivität im Vergleich mit einer einzelnen Peptidsequenz.^[4] Da Dendrimere einzigartige Beispiele für Moleküle mit einer hohen Anzahl von Oberflächenfunktionen darstellen, übertrugen *Wilbur* und *Vessella* dieses Konzept auf die Synthese von Starburst-Dendrimern (PAMAM), deren Oberfläche sie mit bis zu 32 Biotinsubstituenten funktionalisierten^[5]. An diese Dendrimere konnte radioaktiv markiertes Streptavidin gebunden werden, wobei maximal vier Proteinmoleküle mit Dendrimern der zweiten bis vierten Generation in Wechselwirkung treten konnten. Ziel dieser

Untersuchungen war es, die Dendrimere mit einer maximalen Zahl (in diesem Fall vier) radioaktiv markierter Streptavidinmoleküle zu beladen, die dann wiederum an ein Antikörperkonjugat binden konnten, das sich speziell in Tumorzellen befindet. Auf diesem Weg konnte eine hohe Menge Radioaktivität in die Tumorzellen eingeführt werden. Die Verwendung dieser dendritischen Biotin-Multimere führte zu einem 300 %igen Anstieg der Radioaktivität in den Zellen verglichen mit einem Biotin-Streptavidinmonomer. In diesem Zusammenhang konnten Dendrimere weiterhin als Substrate für die Anbindung von Antikörpern, als Kontrastreagenzien und Radiopharmazeutika verwendet werden.^[6-8] Die Einführung von Gadoliniumkomplexen in das Dendrimergerüst führte beispielsweise zu einem verbesserten Kontrast in dem angereicherten Gewebe verglichen mit monomolekularen Kontrastreagenzien.^[9] Weiterhin wurden Dendrimere auch als Träger von DNA für die effiziente Transfektion von fremden Erbmateriale in den Zellkern verwendet.^[10] PAMAM-Dendrimere eigneten sich insbesondere für derartige Untersuchungen, da sie eine hohe positive Ladungsdichte auf ihrer Oberfläche aufweisen, wodurch negativ geladene Biomoleküle wie DNA durch attraktive, elektrostatische Wechselwirkungen gebunden werden können.

In diesem Kapitel soll nun die Multivalenz von Dendrimeren dazu herangezogen werden, um die Oberfläche eines Dendrimers mit mehreren Chromophorsubstituenten und biologisch aktiven Gruppen auszustatten. Aus den vorhergehenden *Kapiteln 3* und *4* ist bereits bekannt, daß auf diesem Weg hochfluoreszente Dendrimere zugänglich sind. Der Gedanke liegt nun nahe, diese Nanoemitter für Anwendungen in der Sensorik hinzuzuziehen, da die Funktion der Lichtemission vor allem für analytische bzw. diagnostische Zwecke in der Biochemie^[11] Molekularbiologie und Medizin^[12] eine breite Anwendung findet. Maßgeblich dabei ist die Tatsache, daß Fluoreszenz heute höchst empfindlich, bis hin zur Emission eines einzelnen Moleküls, gemessen werden kann^[13]. Die Verwendung von Dendrimeren als sehr effiziente Fluoreszenzsonden könnte sowohl für die Detektion von Zielmolekülen *in vivo* und *in vitro* eingesetzt werden als auch die Empfindlichkeit von herkömmlichen Assays erhöhen. Für derartige Anwendungen ist insbesondere eine sorgfältige Auswahl geeigneter Chromophore als auch biologisch aktiver Verbindungen, die eine spezifische Anbindung des nachzuweisenden Zielmoleküls ermöglichen, erforderlich. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über einige, für diagnostische Fragestellungen häufig verwendete Fluoreszenzsonden gegeben werden und weiterhin ein einfacher und bereits vielfach verwendeter Bioassay auf Basis des Biotin-Avidin-Systems vorgestellt werden.

5.1.1 Fluoreszenzsonden

5.1.1.1 Natürliche Fluoreszenzsonden

Das *green fluorescent protein* der Qualle *Aequorea victoria* ist ein 21 kDa Apoprotein, das sich spontan in eine leuchtend grün fluoreszierende Struktur falten kann.^[14] Die Fluoreszenz wird durch einen Chromophor hervorgerufen, der sich im Inneren einer Peptidhülle befindet (*Abbildung 191*). Die Verwendung von GFP als universeller molekularer Fluoreszenzmarker hat sich nicht zuletzt deswegen durchgesetzt, weil das kodierende Gen für GFP in viele, nichtquallenartige Zelltypen exprimiert werden kann. Für die Verwendung von GFP als Fluoreszenzsonde wirkt sich die geringe chemische und photochemische Stabilität des Chromophors häufig nachteilig aus; in der Regel beobachtet man ein Ausbleichen der Fluoreszenz schon nach einer relativ kurzen Zeit. Aus diesem Grund gab es bereits zahlreiche Versuche, photochemisch stabilere Mutanten zu züchten. Das ursprünglich isolierte GFP emittiert bei ca. 500 nm. In jüngster Zeit konnte allerdings auch eine Mutante von GFP, das *yellow fluorescent protein* gezüchtet werden, dessen Emissionsspektrum deutlich bathochrom im Vergleich zum GFP verschoben ist. Dieses Protein konnte auch erfolgreich für Einzelmolekülsudien verwendet werden.

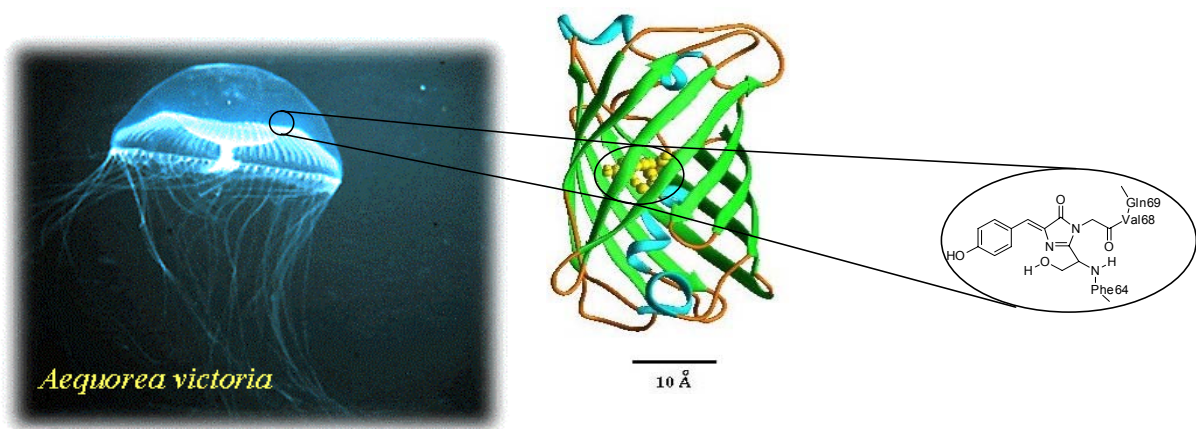


Abbildung 191: Links: Die Qualle *Aequorea victoria* Mitte: Fluoreszenzfarbstoff im Inneren eines Peptidstranges Rechts: Chemische Strukturformel des Farbstoffs

Ein Nachteil bei der Verwendung von GFP als Fluoreszenzmarker für biologisch aktive Moleküle ist die Größe und das hohe Molekulargewicht dieses Proteins. So kann eine Anknüpfung von GFP an Biopolymere deren biologische Aktivität beeinflussen. Dies kann auch als Erklärung dienen, warum organischen Farbstoffen für die Markierung von Proteinen oder Antikörpern auch bei Studien *in vivo* häufig der Vorzug gegeben wird.

5.1.2 Organische Farbstoffe als Fluoreszenzsonden

Organische Fluoreszenzfarbstoffe sind in der Regel synthetisch leicht zugänglich, und es gibt mittlerweile eine Vielzahl verschiedener kommerziell erhältlicher Fluoreszenzfarbstoffe, die das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts abdecken. Sie werden, wie oben erwähnt, bevorzugt für die Markierung biologisch aktiver Substanzen herangezogen, deren Weg dann *online* verfolgt werden kann. Auch sind viele diagnostische Testsysteme auf Basis von Fluoreszenzmarkern erhältlich, da diese billig sind und durch ein Fluoreszenzsignal selbst niedrige Analytkonzentrationen detektiert werden können. Im Hinblick auf eine weitere Absenkung der Nachweisgrenze wurde in jüngster Zeit die Detektion eines einzelnen Analytmoleküls für hochsensitive Nachweisverfahren mittels Einzelmolekülspektroskopie diskutiert. Viele Fluoreszenzfarbstoffe besitzen allerdings nur eine geringe photochemische Stabilität, was ihre Anwendung für Studien am Einzelmolekül stark einschränkt.

5.1.2.1 Rylenchromophore

Auf dem Gebiet der funktionellen Farbstoffe finden Rylenchromophore ein breites Anwendungsspektrum. Sie konnten bereits erfolgreich als Markierungsgruppe in hochempfindlichen, analytischen Nachweisverfahren verwendet werden^[15, 16]. Besonders Perylenchromophore sollten einige wichtige Voraussetzungen für einen Einsatz in biologischen Systemen erfüllen: Zum einen emittieren sowohl PMI als auch PDI bei einer Wellenlänge von 550 nm und höher, bei der die Autofluoreszenz der Zelle, des Gewebes und des Zellplasmas i.d.R. vernachlässigt werden kann. Weiterhin besitzen Perylenchromophore eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und eine exzellente (photo-) chemische und thermische Stabilität und scheinen somit ideale Kandidaten für die Entwicklung neuer fluoreszenter Sonden zu sein. Diesen Vorteilen steht eine geringe Löslichkeit in wässrigen Medien möglichen Anwendungen als fluoreszente Sonden in der Biologie entgegen.

Die Einführung von Wasserlöslichkeit unter Erhalt der Fluoreszenz ist ein vergleichsweise schwieriges Unterfangen. Beispielsweise gelang in der Vergangenheit bereits die Funktionalisierung von Perylendiimidchromophoren mit vier Carboxyfunktionen. Es resultierte ein wasserlöslicher Chromophor, der jedoch leider keine Fluoreszenz in alkalischer Lösung mehr aufwies.^[17] Die Fluoreszenzlöschung beruht wahrscheinlich auf der Neigung des hydrophoben Chromophors, $\pi\pi^*$ -Wechselwirkungen einzugehen und Aggregate auszubilden.^[18] Insofern besteht nicht nur das Problem, das Löslichkeitsverhalten des Rylenchromophors durch geeignete Funktionalisierung zu verändern, sondern auch die

Aggregationsneigung des Chromophors zu unterdrücken, sobald dieser wasserlöslich geworden ist. Das Aggregationsverhalten von Perylenchromophoren in Lösung und im Festkörper war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Das Auftreten einer Excimeremission äußert sich durch eine Verbreiterung der Absorptions- und Emissionsspektren sowie einer bathochromen Verschiebung der optischen Spektren.^[19] In wäßriger Lösung zeigen PDI-Chromophore sowohl eine sehr geringe Löslichkeit als auch niedrige Fluoreszenzquantenausbeuten. In der Vergangenheit gab es bereits unterschiedliche Versuche, Perylenchromophore in das wäßrige Medium zu überführen. So konnte unfunktionalisiertes Perylen in das Innere eines wasserlöslichen Polymers auf Basis von Calixaren-Wiederholungseinheiten aufgenommen und so in wäßriger Lösung solubilisiert werden.^[20] Es wurde ferner berichtet, daß Perylen als Gastmolekül innerhalb des Polymers eine hohe Fluoreszenzemission aufweist. Leider konnten im Rahmen dieser Publikation keine Fluoreszenzquantenausbeuten angegeben werden, so daß eine Aussage über das Ausmaß einer möglichen Fluoreszenzlöschung nicht getroffen werden kann. Weiterhin konnte, wie bereits in der Einleitung unter *Kapitel 5.1* vorgestellt, ein wasserlösliches Polymer mit einem PDI-Kern und vier Polylysinseitenketten erfolgreich verwirklicht werden.^[21] Dieses Polymer zeigt in Wasser eine meßbare Emission, allerdings wurde auch hier auf eine Angabe der Fluoreszenzquantenausbeute verzichtet. Kürzlich wurde die Synthese eines wasserlöslichen und, so wurde behauptet, hochfluoreszenten PDI-Chromophors veröffentlicht.^[22] Der PDI-Chromophor 4-carboxyphenyl-*bis*-diimide soll in Wasser sowohl eine gute Löslichkeit besitzen als auch eine nahezu identische Fluoreszenzquantenausbeute wie in Chloroform aufweisen. Als einziges Charakteristikum konnte eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums beobachtet werden. Diese Ergebnisse wirken eher zweifelhaft, da durch das Fehlen sterisch anspruchsvoller Substituenten am hydrophoben Chromophorgerüst dieser Chromophor zur Ausbildung von Aggregaten neigen sollte. Weiterhin wurde bisher noch nie eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande berichtet. Diese Resultate konnten zwar nicht direkt auf ihre Richtigkeit hin untersucht werden, da hierfür die Wiederholung der Synthese des publizierten PDI-Chromophors erforderlich gewesen wäre, allerdings wirken die veröffentlichten, optischen Spektren wenig glaubwürdig, da in Wasser eine wesentlich ausgeprägtere Feinstruktur als in Chloroform zu erkennen war. Vor kurzem wurden von einem Perylenderivat Fluoreszenzspektren in Lösung publiziert.^[21] Bis zu diesem Zeitpunkt waren zwar einige wasserlösliche Perylenderivate aus der Literatur bekannt, von diesen Verbindungen wurden allerdings keine Fluoreszenzspektren publiziert. *Klok* konnte zeigen, daß die Abschirmung eines Perylendiimidchromophors durch eine Funktionalisierung

mit vier räumlich anspruchsvollen Polypeptidketten den isolierten Chromophor an der Aggregation hindert (*Abbildung 191*), wodurch ein in Wasser löslicher, und immer noch fluoreszenter Chromophor optisch charakterisiert werden konnte. Obwohl leider keine Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt wurden, zeigt dieses Beispiel bereits eindrucksvoll die Notwendigkeit der räumlichen Abschirmung des inneren Chromophors von dem umgebenden Medium.

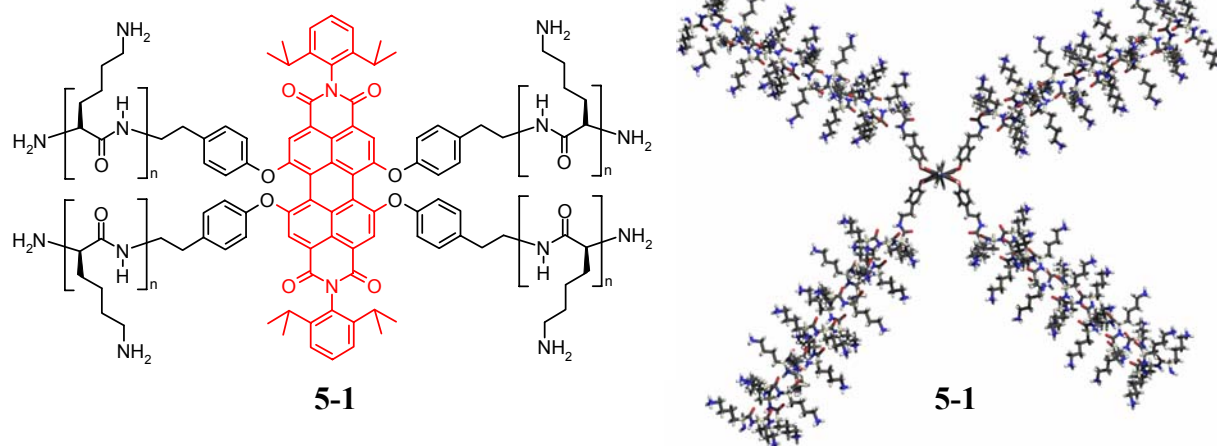


Abbildung 192: Links: Perylendicarboxydiimidkern mit einer Polylysinschale Rechts: Molekülsimulation eines Polylysins-20-mers (*HyperChem*, 6.0, MM+ Kraftfeld, minimierte Struktur).

Will man ein derartiges Sternpolymer allerdings als Fluoreszenzsonde in biologischen Medien einsetzen, dann fehlt hier die Möglichkeit der Anbindung biologisch aktiver Substanzen, die eine selektive Detektion des Zielmoleküls ermöglichen könnten.

5.1.3 Bioassays auf Basis des Biotin-Avidin-Systems

In unserem Leben nehmen Testsysteme, wenn auch häufig ganz unbemerkt, eine wichtige Rolle ein. Lebensmittel werden auf ihre Güte und den Nährstoffgehalt, Wasser auf Verunreinigungen und beim Menschen wird bei Schwangerschaft, Krankheit oder zur Kontrolle der Hormonhaushalt, das Blutbild oder die Anwesenheit von Krankheitserregern untersucht, um nur einige Beispiele zu nennen. Eines der am häufigsten verwendeten Testsystem für den Nachweis von Hormonen und Antikörpern basiert auf der Erkennung des Vitamins Biotin (Vitamin H) durch das Eiweißprotein Avidin.^[23, 24] Avidin ist ein 66000 Da Glykoprotein, das in der Lage ist, vier Biotinmoleküle mit einer sehr hohen Bindungskonstante ($K_{\text{dissoziation}} = 10^{-15} \text{ M}$) zu binden. Einer der Hauptvorteile dieses Systems ist, daß Biotin einfach und schnell an eine Vielzahl verschiedener Zielmoleküle gebunden

werden kann (beispielsweise Antikörper, Antigene, Substrate, Hormone, RNA, DNA). Aus diesem Grund gibt es mittlerweile verschiedene Protokolle, um Assays auf Basis dieses Systems durchzuführen. Ein häufig verwendetes Verfahren ist die in *Abbildung 193* dargestellte Reaktion eines markierten Antikörpers oder Antigens, das mit einem anderen Antikörper oder Antigen in Wechselwirkung tritt. Hierbei wird einer der Reaktanden an einer festen Phase immobilisiert und kann anschließend seinen biotinylierten Partner binden (Schritt 1). Anschließend wird markiertes Avidin (Marker = Enzym oder eine fluoreszente Probe) zugegeben, das nur dann gebunden werden kann (Schritt 2), wenn die Antigen-Antikörperreaktion zuvor stattgefunden hat. Die Anbindung des Avidins kann anschließend spektroskopisch oder über einen Enzymassay (Verdau eines Substrats) nachgewiesen werden. In den vergangenen Jahren wurde alternativ häufig auch das stark positiv geladene Protein Streptavidin verwendet, das sich weniger basisch (isoelektrischer Punkt $IP = 6.5$) als das Protein Avidin verhält und deswegen eine geringere Tendenz zeigt, unspezifische Wechselwirkungen einzugehen.

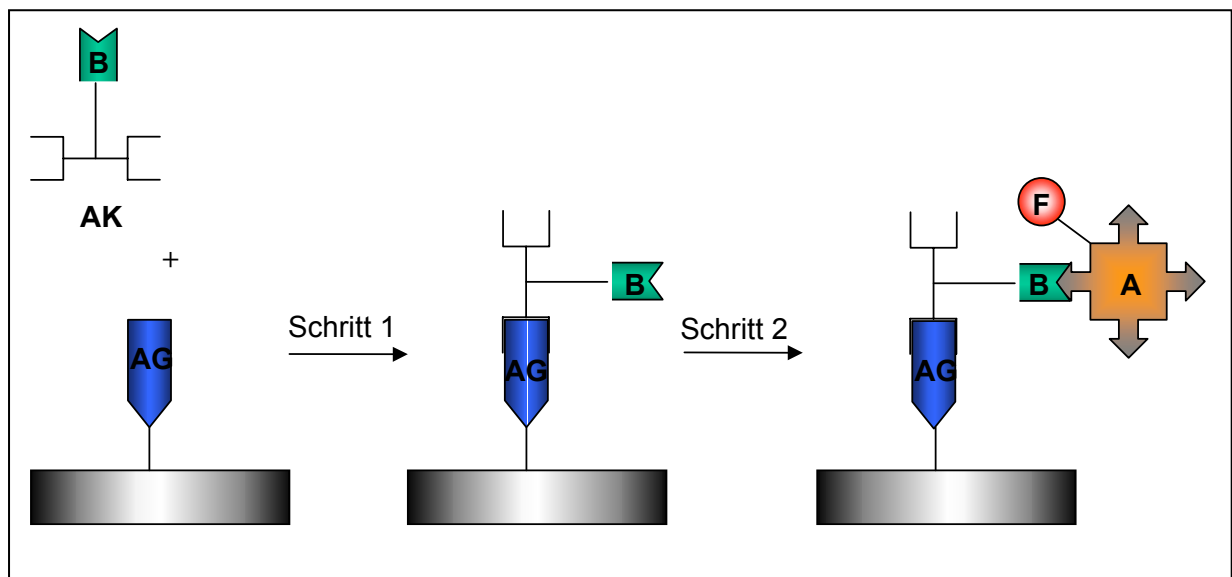


Abbildung 193: Schematische Darstellung eines Immunoassays. Das immobilisierte Antigen („AG“, blau) wird von dem biotinylierten („B“, grün) Antikörper („AK“) erkannt. Anschließend kann markiertes („F“, rot) Avidin („A“, orange) an den Biotinsubstituenten gebunden werden.

5.1.4 Motivation

Perylenchromophore zeigen eine Vielzahl attraktiver Eigenschaften wie hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, eine exzellente Photostabilität und eine Absorption und Emission im „richtigen“ Wellenlängenbereich (s.o.), so daß ihr Einsatz als Fluoreszenzmarker

in Biosystemen viele Vorteile bringen würde. Um so verwunderlicher ist es, daß diese Farbstoffe für biologische Fragestellungen nur selten herangezogen werden. Dies liegt sehr wahrscheinlich in der hydrophoben Natur der Rylenchromophore begründet, die in wäßrigem Medium aggregieren und dann nur noch eine drastisch reduzierte oder keine Fluoreszenz mehr aufweisen. Bislang existiert noch keine allgemeingültige Funktionalisierungsstrategie, durch welche die außerordentlichen Eigenschaften von Rylenfarbstoffen (hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, leuchtende Farben) auch in wässriger Lösung erhalten werden können.

In den vorhergehenden *Kapiteln 3 und 4* wurde die Synthese und Charakterisierung von Polyphenylen-Dendrimeren präsentiert, die mehrere PMI-Chromophore auf ihrer Oberfläche tragen und somit hochfluoreszente Nanoemitter darstellen. Es wurde ferner hervorgehoben, daß bei Verwendung eines rigiden Dendrimerträgers die Fluoreszenzintensität mit steigender Chromophorzahl stetig zunimmt. Bei einer Verwendung von flexiblen Dendrimeren als Träger für Chromophore wurden hingegen häufig die Bildung von Excimeren und damit einhergehend verminderte Fluoreszenzquantenausbeuten beobachtet (vgl. *Kapitel 3.2.3*). Aus diesem Grund sollten sich insbesondere rigide Polyphenylen-Dendrimere für diagnostische Anwendungen eignen. Diese Makromoleküle sind allerdings ebenso wie Rylenchromophore in wäßrigem Medium nicht löslich und können somit nicht *per se* für Studien in biologischen Medium herangezogen werden. Ferner eignen sich sowohl Perylenchromophore als auch Polyphenylen-Dendrimere, die diese Farbstoffe auf der Oberfläche oder im Zentrum tragen, hervorragend für Studien am Einzelmolekül (vgl. *Kapitel 4*). Diese Methode hat in den vergangenen Jahren einen enormen Aufschwung erfahren und könnte zukünftig insbesondere ein erweitertes Verständnis der Vorgänge in biologischen Systemen ermöglichen.

Die Verwendung von Rylenfarbstoffen sowie der Kombination von Polyphenylen-Dendrimeren und Perylenchromophoren als neue Hochleistungsfluoreszenzsonden könnte neue Maßstäbe für die Diagnostik oder Visualisierung von biologischen Vorgängen setzten. Aus diesem Grund soll im folgenden eine Strategie entwickelt werden, diese hydrophoben Makromoleküle unter größtmöglichem Erhalt der Fluoreszenz ins wäßrige Medium zu überführen. Hierfür sollen aufeinander aufbauende Ziele verfolgt werden: Zum einen soll ein Konzept zur Einführung von Wasserlöslichkeit unter möglichst quantitativem Erhalt der Fluoreszenz realisiert werden, und zum anderen sollen diese Chromophore auf ihre Verwendbarkeit in Bioassays hin untersucht werden. Für die Einführung von Wasserlöslichkeit sollen verschiedene Wege beschritten werden: Zuerst soll ein PMI-Chromophor durch Anbindung einer Polyethylenglykolkette ins wäßrige Medium überführt

und seine Zellverträglichkeit in ersten Studien untersucht werden. Durch das Fehlen von Funktionen, die der Aggregationsneigung des PMI-Chromophors entgegenwirken, ist zu erwarten, daß dieser, ähnlich wie die meisten literaturbekannten Perylenfarbstoffe, nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute in wäßriger Lösung aufweist. Im zeitlichen Anschluß an diese Studien und bei einem positiven Befund bezüglich der Zellverträglichkeit des PMI-Chromophors soll dieser durch Anknüpfung von sterisch anspruchsvollen Funktionen von der Umgebung abgeschirmt und so an der Aggregation gehindert werden, wodurch eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute in wäßrigem Medium erzielt werden könnte. Durch eine Funktionalisierung mit Polyphenylen-Dendronen entsteht eine hydrophobe Umgebung in der räumlichen Nähe des Rylenchromophors und seine Aggregation sollte durch die sterisch anspruchsvollen Dendrimeräste ebenfalls gehindert werden.(vgl. *Kapitel 3.3*). Die Einführung der Wasserlöslichkeit soll durch eine Funktionalisierung mit Polyphenylen-Dendrimerästen, die hydrophile Substituenten tragen, forciert werden. Zuletzt soll ein Polyphenylen-Dendrimer dargestellt werden, das mehrere PMI-Chromophore und eine biologisch aktive Gruppe trägt. Dieses soll durch ein geeignetes Detergenz solubilisiert werden, wobei die Multiplikation der PMI-Chromophore auf der Oberfläche den Erhalt der Fluoreszenz möglichst garantieren sollte. Nachdem ein geeignetes Detergenz gefunden wurde, kann die biologisch aktive Gruppe dazu herangezogen werden, ein geeignetes Protein selektiv zu binden, wodurch eine erste Aussage hinsichtlich der Eignung eines solchen supramolekularen Dendrimer-Detergenz-Komplexes für die Durchführung von Assays ermöglicht wird. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß viele Assays auf dem Avidin-Biotin-System basieren. Aus diesem Grund soll ein fluoreszentes Polyphenylen-Dendrimer konkret mit einem Biotin-Substituenten funktionalisiert werden. Nach einer erfolgreichen Solubilisierung könnte dann die Anbindung an die Proteine Avidin oder Streptavidin untersucht werden. Hierfür würden sich sowohl Assays an der Festphase, wobei sich das Protein auf einer Oberfläche immobilisiert befindet, als auch in Lösung anbieten. Bei einer Eignung des supramolekularen Dendrimer-Detergenz-Komplexes in derartigen, wegweisenden Experimenten würde nachfolgend die Möglichkeit bestehen, in konkreten Immunoassays die aufgrund der hohen Chromophorzahl beabsichtigte Absenkung der Nachweisgrenze, beispielsweise eines Hormon, zu verfolgen.

5.2 Perylenchromophore für eine membranspezifische Visualisierung von Zellen *in vivo*

Im folgenden wird die Synthese eines wasserlöslichen PMI-Farbstoffs vorgestellt und seine Verwendung für die Visualisierung von Zellen *in vivo* diskutiert. In früheren Studien wurde bereits die Gentoxizität von Perylendicarboximiden untersucht.^[25] Mittels eines Ames-Test^[26] wurde festgestellt, daß unsubstituiertes PMI und in der 9-Position funktionalisierte Derivate keine mutagenen Eigenschaften besitzen. Diese Studien ermutigen bereits dazu, die Aufnahme von Perylenfarbstoffe in Zellen oder Zellkompartimenten zu untersuchen. Weiterhin würde die Synthese eines wasserlöslichen PMI-Chromophors einzelmolekülspektroskopische Studien in biologischen Systemen ermöglichen, die bislang nur mit speziellen Mutanten des GFP möglich sind. Bislang wurden noch keine Perylenfarbstoffe für die Einfärbung von Zellen oder Zellkompartimenten eingesetzt. Dies liegt u. a. in dem hydrophoben Charakter dieser Farbstoffe begründet, da für derartige Studien Wasserlöslichkeit eine notwendige Voraussetzung darstellt

5.2.1 Synthese

Die Funktionalisierung des PMI-Chromophors soll ausgehend von 9-Bromperylendicarboxmonoimid (PMI-Br, *Kapitel 1.3.1, Abbildung 17*) erfolgen, da dieses in großen Mengen und in ausreichender Reinheit und Löslichkeit zugänglich ist. An den PMI-Chromophor soll eine Carboxyfunktion eingeführt werden, an die sowohl Amin- als auch Hydroxygruppen geknüpft werden können. Hierfür kann der Bromsubstituent von PMI-Br unter den in *Kapitel 2.3.1.2* beschriebenen Reaktionsbedingungen in eine geschützte Boronsäure überführt werden (vgl. *Abbildung 194*). Die Reaktion wird unter Verwendung von 3 Äquivalenten KOAc, 5 % Pd(dppf)-Katalysator in Dioxan bei 75°C unter Argon durchgeführt. Je nach Verlauf der Reaktion kann hierbei auch eine signifikante Menge des entbromierten Edukts oder ein gleichzeitig verknüpfter PMI-Bichromophor gebildet werden. Die Reaktionsmischung läßt sich danach chromatographisch an Kieselgel und DCM als Eluens trennen, wobei darauf zu achten ist, daß der PMI-Boronsäureester nur kurze Zeit auf der Säule verweilt, da sonst die Ausbeute drastisch reduziert wird (vgl. *Kapitel 2.3.1*). Andererseits kann **5-2** auch als Rohsubstanz ohne vorhergehenden Aufreinigungsschritt in der nachfolgenden *Suzuki*-Kupplung eingesetzt werden. Die Anbindung einer geschützten Carboxyfunktion erfolgt unter Verwendung von **5-2** sowie eines zweifachen Überschusses des 4-Brombenzoesäuremethylesters (**5-3**) in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol,

2M K_2CO_3 und EtOH bei 85°C und 10 Stunden Reaktionszeit. Man erhält **5-4** als leuchtend roten Feststoff in 63 % Ausbeute. **5-4** kann anschließend in THF und wenig wäßriger KOH-Lösung bei 80°C und 24 Stunden Reaktionszeit nahezu quantitativ in die freie Säure **5-5** überführt werden. Während der Reaktion sollten alle zwei Stunden wenige Mengen wäßriger KOH-Lösung zugefügt werden (genauere Angaben siehe *Experimenteller Teil*), bis die vollständige Spaltung des Esters erfolgt ist. Dieser Vorgang läßt sich gut mittels DC unter Verwendung von Ethylacetat als Eluens verfolgen.

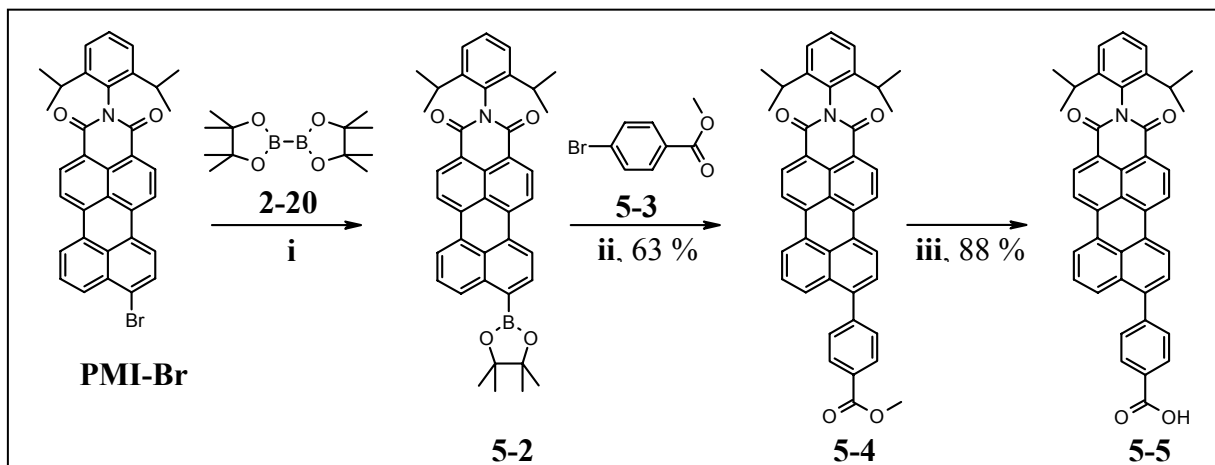


Abbildung 194: Synthese eines PMI-Chromophors, der eine Carboxyfunktion trägt.

i) 1.5 Äquivalente **2-20**, 3 Äquivalente KOAc, 5 % Pd(dppf), Dioxan, 12 Std., 75 °C, Argonatmosphäre. ii: 1.5 Äquivalente **5-3**, 2M K_2CO_3 , Toluol, EtOH, 12 Std., 80°C, Argonatmosphäre. iii) 2 M KOH, THF, 24 Stunden, 80°C.

Um nun die Wasserlöslichkeit zu induzieren, wird an die Carboxyfunktion des PDI-Chromophors **5-5** eine Polyethylenglykolkette geknüpft. Hierfür wird **5-5** mit einem käuflichen Polyethylenglykolmonomethylether (das mittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt 5000 g/mol) unter Verwendung von EDC und DMAP in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus DCM und DMF (1:3) umgesetzt. Nach einer Woche wird das Reaktionsgemisch mit H_2O und DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und chromatographisch aufgereinigt. Man erhält **5-6** als roten Feststoff in ca. 24 % Ausbeute (*Abbildung 195*).

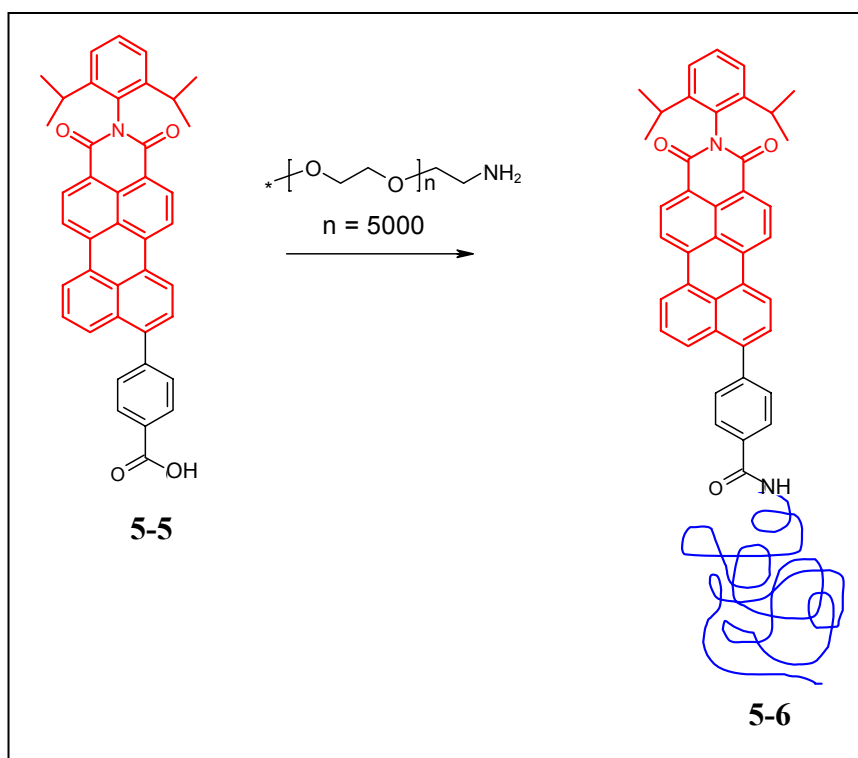


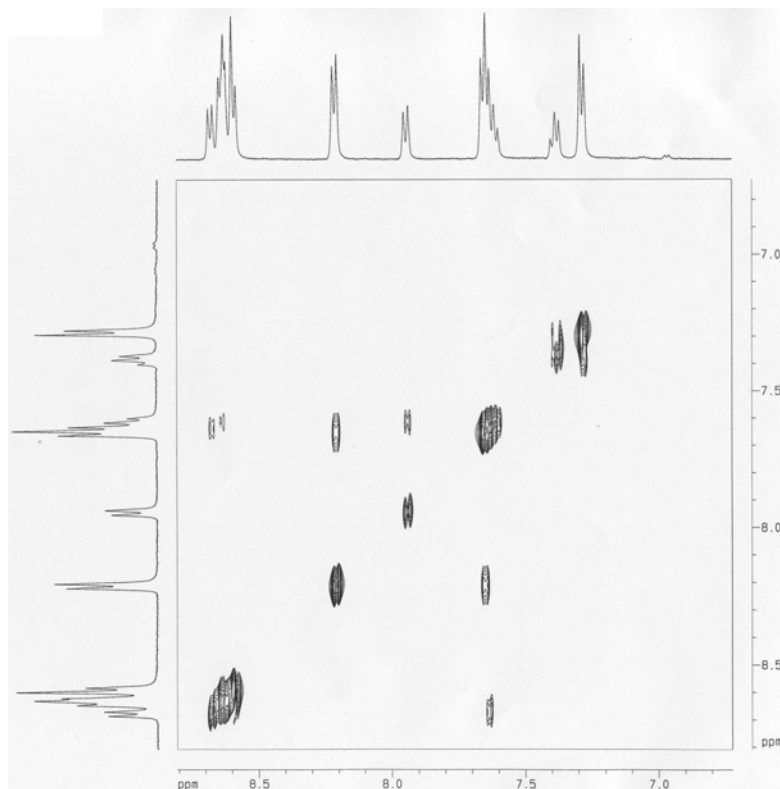
Abbildung 195: Darstellung des wasserlöslichen PMI-Chromophors **5-6**.

5.2.2 Charakterisierung

5.2.2.1 NMR-Spektroskopie

Die angestrebte Verifizierung der Struktur von Verbindung **5-5** stützt sich sowohl auf den Molekülionenpeak des FD-Massenspektrums, die korrekte Elementaranalyse als auch vor allem auf das ^1H -NMR-Spektrum. Das H,H-COSY -Experiment erlaubt es dabei, die Signale im aromatischen Bereich genau zuzuordnen. Im ^1H -NMR von **5-5** erscheinen die Protonen aus der bay-Region (H-1) des PMI-Chromophors zwischen 8.69 und 8.58 ppm. Bei 8.21 ppm treten die Protonen H-2 des Substituenten aus der 9-Position des PMI-Chromophors in Resonanz. Das Dublett bei 7.95 ppm entspricht dem Proton H-3 des PMI-Chromophors. Zwischen 7.66 und 7.60 ppm absorbieren die Protonen H-4 des PMI-Chromophors, die von den Protonen H-4 des Substituenten überlagert. Über das H,H-COSY -Experiment kann weiterhin im aromatischen Signalbereich das AB_2 -System des 2,6-Diisopropylphenylrestes bei 7.38 ppm (H-5) und bei 7.29 ppm (H-6) eindeutig zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich treten die Signale der Isopropylgruppen als Septett (H-7) bei 2.80 ppm und als Dublett (H-8) bei 1.14 ppm in Erscheinung.

Die Zuordnung der Signale wurde durch ein ^1H , ^1H -COSY-Experiment verifiziert (vgl. *Abbildung 197*).



317

5.2.2.2 Molekulargewicht

In *Abbildung 198* ist das mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) erhaltene Eluogramme des Polymers **5-6** dargestellt. Man erhält eine nahezu monomodale Verteilung mit einer zahlenmittleren Molekularmasse, die einem $M_n = 7420$ g/mol und einer Polydispersität $D = 1,13$ entspricht. Diese niedrige Polydispersität begründet sich darauf, daß das für die Kondensation verwendete PEG ebenfalls nur eine geringe Polydispersität besitzt ($M_n = 4604$, $D = 1.03$). Ferner wurde ein FD-Massenspektrum aufgenommen um festzustellen, ob das Reaktionsprodukt noch nicht-reagierte PMI-Säure **5-5** enthält. Ein FD-Massenspektrum, das bis 3500 g/mol kalibriert war, zeigte kein Signal bei $m/z = 601$, was auf die erfolgreiche Abtrennung von **5-5** deutet.

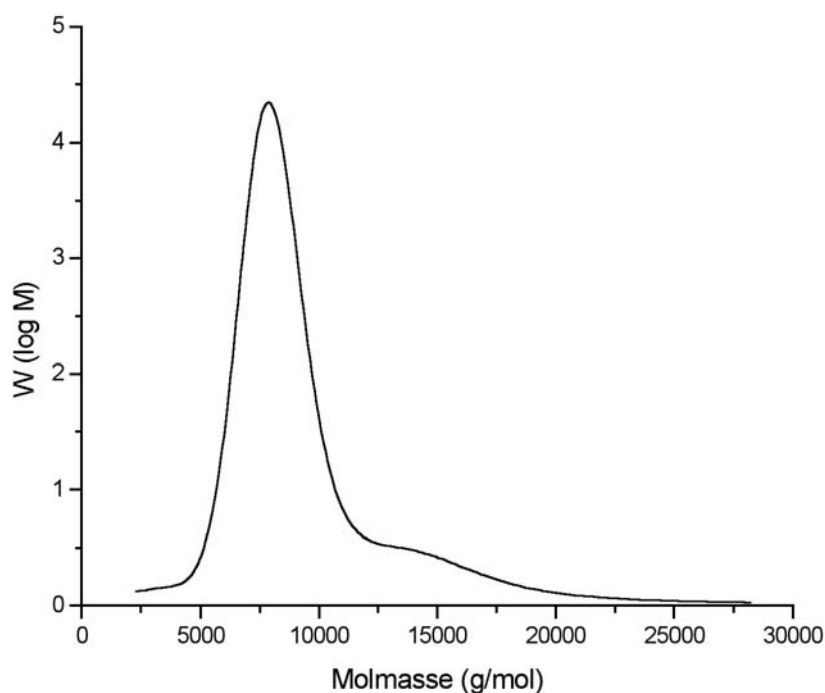


Abbildung 198: GPC-Molmassenverteilung von **5-6**.

5.2.2.3 Optische Spektroskopie

4-5 zeigt eine gute Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln wie DCM und THF als auch in Wasser. In *Abbildung 199* ist das Absorptionsspektrum von **5-6** in Wasser dargestellt. In wässriger Lösung sind die für PMI-Chromophore typischen Absorptionsbanden nicht mehr zu erkennen und man erhält ein Absorptionsspektrum, das nunmehr ein Maximum bei 499 nm aufweist. Das strukturlose Absorptionsspektrum deutet bereits darauf hin, daß der PMI-Chromophor in wässriger Lösung aggregiert, wodurch die Feinstruktur im Absorptionsspektrum verloren geht. Das ebenfalls in *Abbildung 199* dargestellte Fluoreszenzspektrum von **5-6** ist im Vergleich zum organischen Lösungsmittel Chloroform um 52 nm bathochrom verschoben (vgl. *Abbildung 200*).

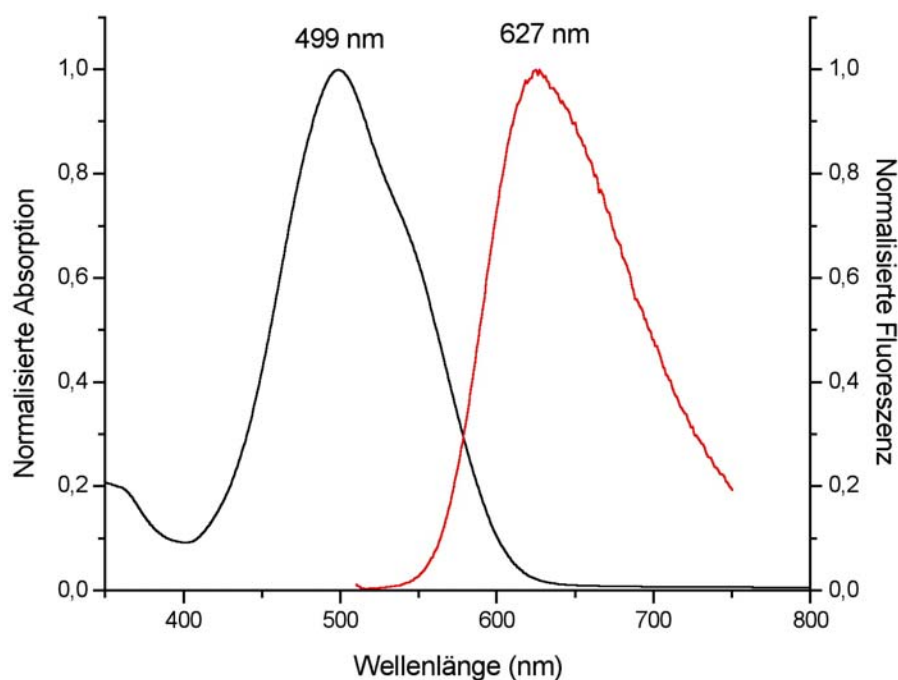


Abbildung 199: Absorption und Fluoreszenz von **5-6** in wäßriger Lösung ($c \approx 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm).

Abbildung 200 zeigt die Absorptionsspektren von **5-6** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. In Chloroform weist das Absorptionsspektrum zwei Maxima bei 496 nm und 515 nm und somit eine Feinstruktur auf. Diese Feinstruktur geht in polaren Lösungsmitteln weitgehend verloren, und das Spektrum verbreitert sich.

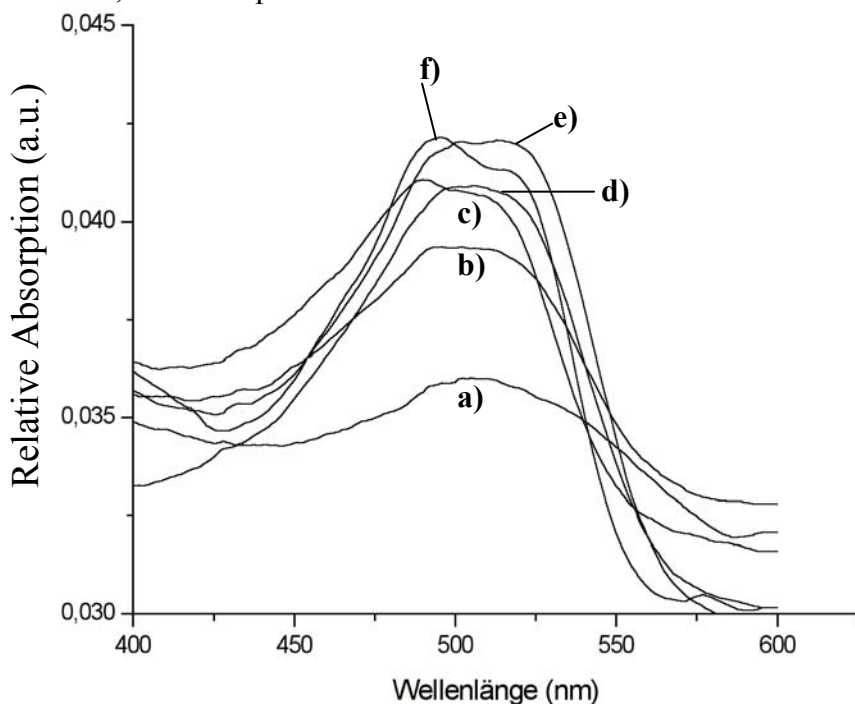


Abbildung 200: Absorptionsspektren von **5-6** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln a) Wasser, b) Methanol, c) Aceton, d) Ethanol, e) DMSO, f) Chloroform.

Die Emissionsspektren zeigen ein sehr ähnliches solvatochromes Verhalten: Je polarer das gewählte Lösungsmittel ist, desto ausgeprägter sind der Verlust der Feinstruktur sowie die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums.

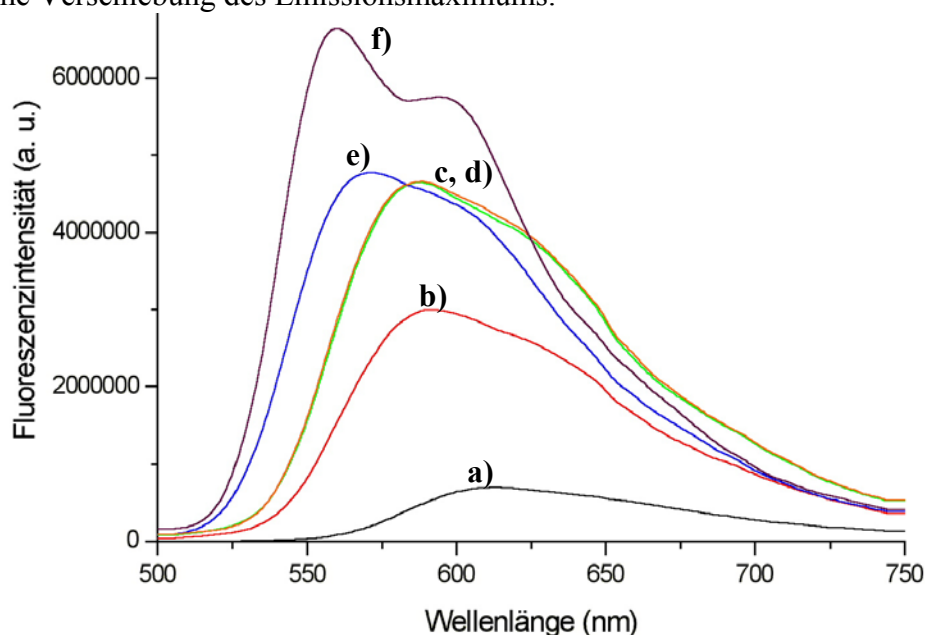


Abbildung 201: Fluoreszenzspektren von **5-5** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc.}} = 488 \text{ nm}$). a) Wasser, b) Methanol c,d) Ethanol, DMSO e) Aceton, f) Chloroform.

Tabelle 30 gibt einen Überblick über die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie über die Quantenausbeuten in den verschiedenen Lösungsmitteln. Es wird deutlich, daß auch die Quantenausbeute des PMI-Chromophors deutlich von dem umgebenden Medium beeinflusst wird: In Chloroform erhält man eine nahezu quantitative Quantenausbeute, während in Methanol nur 61 % und in Wasser gerade 15 % gefunden werden.

Tabelle 30: Spektroskopische Daten von **5-5** in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{Exc.}} = 488 \text{ nm}$).

Lösungsmittel	Absorption		Emission	Fluoreszenzquanten-
	λ_{max} [nm]		λ_{EM} [nm]	ausbeute ϕ_F [%]
Chloroform	1). 496	2). 515	561	99 ± 0.1
Aceton	490		572	88 ± 0.1
DMSO	1). 503	2). 513	587	73 ± 0.1
Ethanol	506		587	89 ± 0.1
Methanol	502		591	61 ± 0.1
Wasser	499		613	15 ± 0.1

Besonders auffällig ist die drastische Abnahme der Quantenausbeute in Wasser um nahezu 50 % verglichen mit dem Zahlenwert in Methanol. Bei ansteigender Polarität des verwendeten Lösungsmittels ist weiterhin ein Verlust der Feinstruktur des Absorptionsspektrums sowie eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums, und eine Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute von **5-6** erkennbar. Dieses charakteristische Verhalten von **5-6** in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels kann auf eine unterschiedlich ausgeprägte Tendenz des PMI-Chromophors, in diesen Lösungsmitteln Aggregate auszubilden, zurückgeführt werden. *Abbildung 202* soll einen Eindruck davon vermitteln, wie man sich diese Aggregate in wäßriger Lösung vorstellen kann: Sehr wahrscheinlich werden in dem polaren Lösungsmittel Wasser mizellare Strukturen ausgebildet, bei denen sich die hydrophoben PMI-Chromophore im Inneren der Mizelle befinden, um so durch die PEG-Kette möglichst effizient von dem Lösungsmittel abgeschirmt zu werden. Dabei könnten sich beispielsweise kolumnare Strukturen ausbilden, die auch bereits bei amphiphilen Hexabenzocorononen nachgewiesen werden konnten. Auch wäre es möglich, daß helikale Strukturen ausgebildet werden. Außer den bereits diskutierten optischen Studien liegen z.Z. allerdings noch keine weiteren experimentellen Ergebnisse vor, die eine nähere Aussage über das Vorliegen von **5-6** in Wasser zuließen.

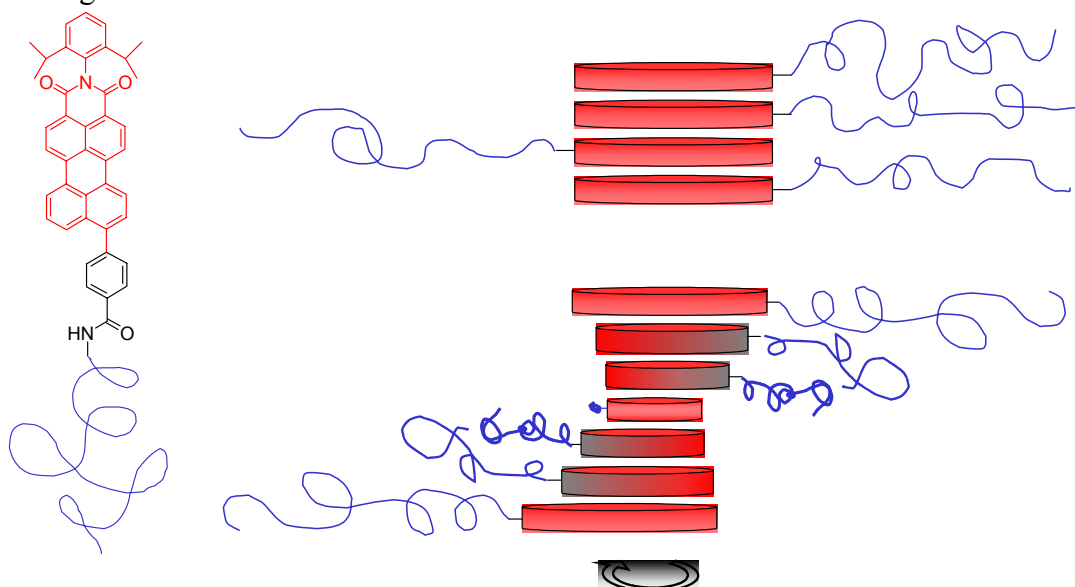


Abbildung 202: Links: Schematische Darstellung des Chromophors **5-6**. Rechts: Verschiedene hypothetische, schematische Darstellungen, um das Verhalten von **5-6** in wäßriger Lösung zu visualisieren. Rechts oben: Ausbildung einer geordneten, kolumnaren Anordnung. Rechts unten: helikale Anordnung.

Im folgenden Abschnitt soll die Zellverträglichkeit des Chromophors **5-6** in ersten Experimenten *in vivo* beleuchtet werden

5.2.3 Einfärbung der Zellen

5.2.3.1 Lichtmikroskopie

Für die Einfärbungsexperimente wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. J. Hengstler* aus der Abteilung für Toxikologie der Universitätsklinik in Mainz durchgeführt. Für die ersten Studien wurden LU-1 Zellen eines Bronchialkarzinoms verwendet, die auf einem Glasträger gewachsen sind. Zuerst wurde der Farbstoff in einem Milliliter DMSO gelöst, so daß man eine ca. 10^{-3} M Lösung erhielt. Anschließend wurde der Farbstoff zu einer Nährlösung gegeben. Hierbei wurde die Konzentration des Farbstoffs auf ca. 10^{-5} M verdünnt. Die Zellen wurden in der Zwischenzeit aus dem Brutschrank genommen und mehrfach vorsichtig mit der Nährlösung gespült. Anschließend wurde die Nährlösung, welche auch den Farbstoff **5-5** enthielt, auf die Zellen gegeben, und die Zellen wurden 40 Minuten lang im Brutschrank bei 37°C inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde die Nährlösung vorsichtig dekantiert, und die Zellen wurden fünfmal mit frischer Nährlösung, die keinen Farbstoff enthielt, gewaschen. Dieser Schritt mußte sehr sorgfältig vorgenommen werden, da Farbstoffreste im Medium den Kontrast zu zellular inkorporierten Farbstoff drastisch reduzieren würden. *Abbildung 203* zeigt eine Aufnahme der LU-1 Zellen durch ein Lichtmikroskop nach vierzigminütiger Inkubation mit einer 10^{-5} M Lösung des Chromophors **5-5**.

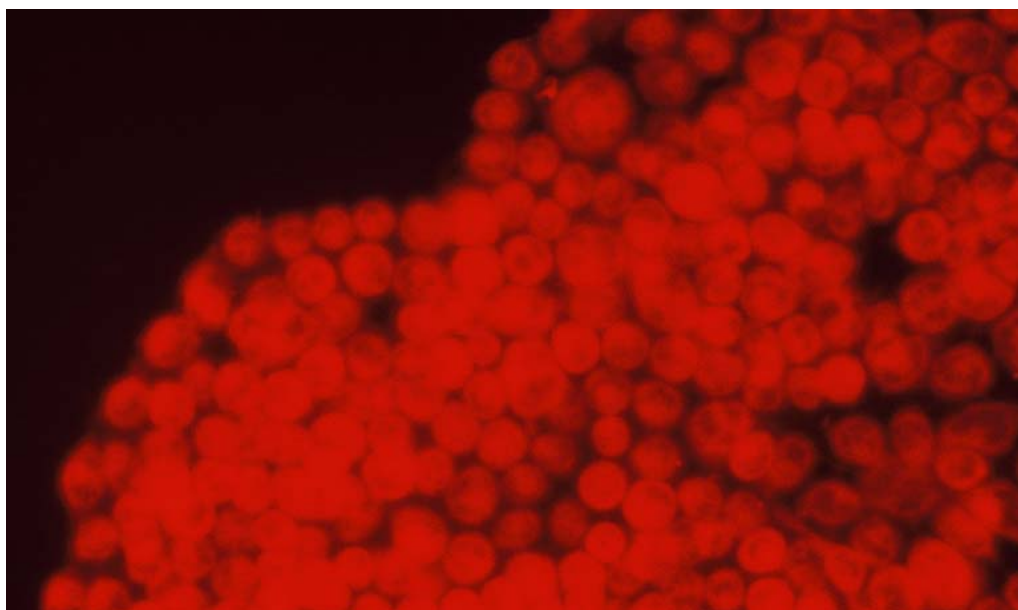


Abbildung 203: LU-1 Zellen eines Bronchialkarzinoms, die 40 Minuten mit dem Chromophor (ca. 10^{-5} M Lösung) inkubiert wurden. Die Aufnahme erfolgte unter Verwendung eines Lichtmikroskops.

Man erkennt deutlich eine homogene Anfärbung der Zellen und einen exzellenten Kontrast zum umgebenden Medium. Die Formen der Zellen haben sich während der Inkubation nur wenig verändert, was bereits darauf hindeutet, daß der Farbstoff, wie erwartet, nur eine

geringe oder keine Toxizität besitzt. Im anderen Fall würden sich die Zellen vom Boden ablösen (dies würde zu einer Erniedrigung des Kontrasts der Zellen führen) und sich verformen. Mit diesen vorläufigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß sich der neue Chromophor **5-6** gut zur Zelleinfärbung eignet, da einige wichtige Voraussetzungen wie beispielsweise eine intensive Fluoreszenz, ein guter Kontrast zum umgebenden Medium und eine bislang nicht nachweisbare Toxizität erfüllt sind. Nach diesen Vorversuchen stellt sich nun natürlich die Frage, ob sich der PMI-Chromophor in bestimmten Bereichen der Zelle anreichert, d. h. ob einige Stellen in der Zelle selektiv einfärbt werden. Bereits in der Aufnahme durch das Lichtmikroskop in *Abbildung 203* erkennt man eine Struktur in den Zellen, d.h. stark fluoreszente und weniger fluoreszente Bereiche in den Zellen. Im folgenden sollen einige Studien an Zellen unter Verwendung eines konfokalen Mikroskops vorgestellt werden. Diese wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. J. Hofkens* von der Universität in Leuven durchgeführt.

5.2.3.2 Konfokale Laser-Raster-Mikroskopie

*Das Prinzip der konfokalen Raster-Mikroskopie wurde im Jahre 1957 von Petran entwickelt. Da jeder lichtmikroskopische Strahlengang nur eine endliche Tiefenschärfe besitzt wird bei der Beobachtung ausgedehnter, durchstrahlbarer Objekte im konventionellen Lichtmikroskop die eigentliche Information aus der fokalen Ebene von unscharfer Information aus Ebenen unterhalb und oberhalb der Fokusebene überlagert. Das Ziel der konfokalen Raster-Lichtmikroskopie besteht darin, nur die Information im Fokus zur Bilddarstellung zu verwenden und die zu beobachtenden 3D-Objekte in optische, konfokale Schnittebenen zu zerteilen. *Abbildung 204* verdeutlicht das Prinzip eines konfokalen Bildstapels. Durch die computergestützte Datenverarbeitung können diese Stapel digitalisiert und gespeichert werden, wonach durch die Überlagerung dieser optischen Schnitte letztendlich ein 3D-Bild erzeugt werden kann. Jedem Bildelement wird hierbei nicht nur eine x- und y-Koordinate, sondern auch eine z-Koordinate zugeordnet. Die dritte Dimension (z -Ausdehnung) wird für jedes Bildelement durch die Distanz zwischen zwei konfokalen Ebenen definiert. Dadurch kann aus jedem Pixel einer Ebene (x-, y-Richtung) ein Voxel (x-, y-, z-Richtung) errechnet werden, wodurch mikroskopische Objekte unabhängig von ihrer ursprünglichen Lage in jeder beliebigen neuen Lage darstellbar werden.*

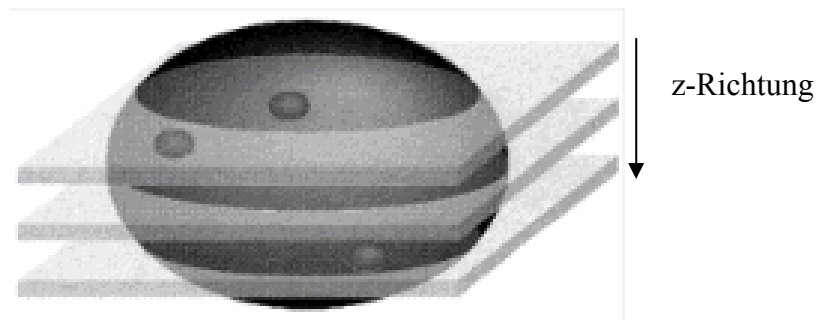


Abbildung 204: Konfokale Schnittebenen durch ein 3D-Objekt.

Unter Verwendung eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops soll nun eine Aussage über den Aufenthaltsort der PMI-Chromophore in der Zelle gewonnen werden. Analog, wie bereits unter *Abschnitt 5.2.3.1* beschrieben, werden BHC-Zellen* wenige Minuten mit **5-6** bei 37°C inkubiert. Anschließend wird die Fluoreszenz der PMI-Farbstoffe in der Zelle unter Variation der Richtungsordinate (z-Richtung) studiert. Hierbei wird deutlich, daß der PMI-Chromophor **5-6** sich besonders in den hydrophoben Kompartimenten der Zelle aufhält. *Abbildung 205* zeigt die Aufnahme von BHC-Zellen, wobei eine Schnittfläche 3.575 µm unterhalb der Oberfläche der Zellen angesetzt wurde. In der Mitte der Abbildung sieht man eine BHC-Zelle, deren äußere Zellwand, die Kernmembran und das Endoplasmatische Retikulum eine deutliche Färbung aufweisen. Die Strukturen außerhalb der lassen sich auf angrenzende Zellen zurückführen.

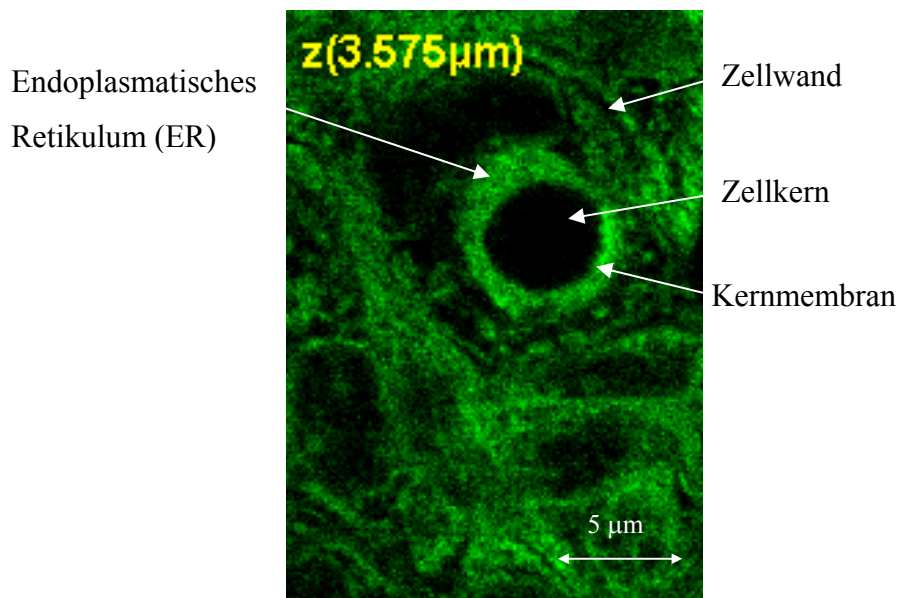


Abbildung 205: Aufnahme einer mit **5-5** inkubierten BHC-Zelle unter einem Fluoreszenzmikroskop ($\lambda_{\text{exc.}} = 488 \text{ nm}$, $z = 3.575 \text{ µm}$).

Aus der sichtbaren Einfärbung von Zellstrukturen, die sich innerhalb der Zelle befinden, geht hervor, daß der PMI-Chromophor **5-6** in der Lage ist, die äußere Zellmembran zu passieren. Dieses Phänomen soll im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet werden. Beeindruckend ist darüber hinaus der gute Kontrast zwischen den eingefärbten, hydrophoben Kompartimenten und dem umgebenden, hydrophilen Medium. Dieser kommt sehr wahrscheinlich dadurch zustande, daß der PMI-Chromophor **5-6** in wäßrigem Medium nur

* Baby-Hamster-Kidney-Zellen (BHC-Zellen) aus des Ovarien eines chinesischen Hamsters.

eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute besitzt, diese aber signifikant ansteigt, sobald er sich in einer hydrophoben Umgebung wiederfindet. Wenn man bedenkt, daß ein häufig auftretendes Problem bei der selektiven Einfärbung von Membranen die Restfluoreszenz der nicht-gebundenen Farbstoffe im Zellplasma darstellt, dann besitzt der hier vorgestellte Chromophor **5-6** mit seiner sehr schwachen Eigenfluoreszenz in wäßrigem Medium den deutlichen Vorteil, daß trotz einer u.U. unvollständigen Einlagerung des Chromophors immer noch ein hoher Kontrast erzielt werden kann.

5.2.3.3 Studien am Einzelmolekül

Unser Verständnis von der Struktur und Dynamik von Zellmembranen basiert noch immer auf dem von *Singer* und *Nicholson* entwickelten *Fluid-Mosaic Modell*. Nach diesem Modell dient die Lipiddoppelschicht der Zellmembran als ein neutrales, zweidimensionales Lösungsmittel, auf dem die Membranproteine „schwimmen“ und das die Funktion der Membranproteine nur in einem geringen Maße beeinflusst (*Abbildung 206, links*). Neue Erkenntnisse in Bezug auf die Gültigkeit dieses Modells können häufig nur unter Verwendung neuer Analysemethoden erhalten werden. In diesem Zusammenhang hat insbesondere die Einzelmolekül das Potential, neue Erkenntnisse aufzuwerfen, da durch sie Inhomogenitäten (beispielsweise Lösungsmittelleffekte) in der direkten Umgebung der Zielmoleküle nachgewiesen werden können.

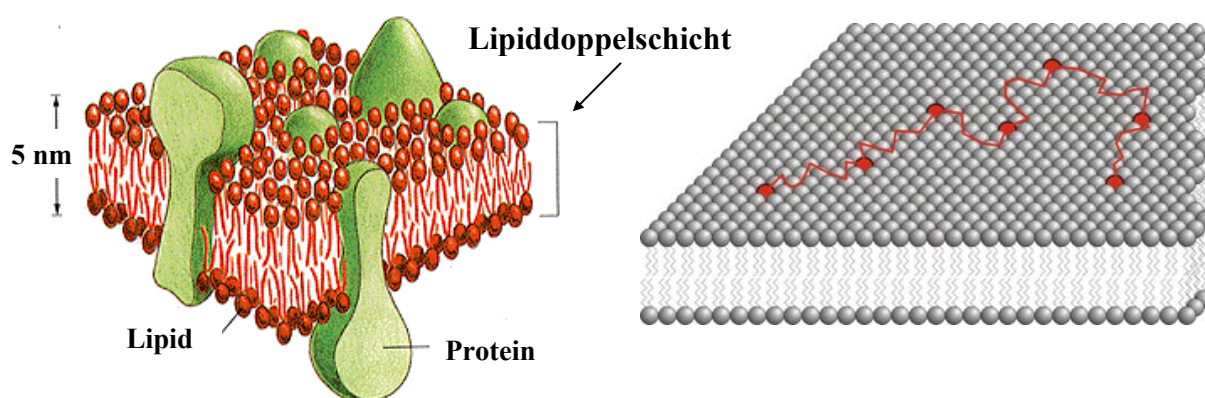


Abbildung 206: Links: Darstellung der Zellmembran nach dem Fluid-Mosaic Modell von *Singer & Nicholson*.^[27] Rechts: Schematische Darstellung des Diffusionsweges des PMI-Chromophors **5-6** auf der Lipiddoppelschicht.

In dem vorhergehenden *Kapitel 4* wurde bereits hervorgehoben, daß einer der Hauptvorteile der Verwendung von Rylenfarbstoffen in ihrer Anwendbarkeit für Studien am Einzelmolekül

liegt. Aufgrund des hydrophoben Charakters der bisher dargestellten Rylenchromophore konnten diese Untersuchungen unter Verwendung von Perylenchromophoren allerdings noch nie an Biomolekülen vorgenommen werden. Der hier beschriebene PMI-Chromophor **5-6** weist eine amphiphile Struktur und eine gute Löslichkeit in Wasser auf und kann somit hinsichtlich seiner Eignung für derartige Experimente untersucht werden. Erste Ergebnisse aus Einzelmolekülexperimenten an einer künstlichen Lipiddoppelschicht weisen bereits darauf hin, daß man die Diffusion des PMI-Chromophors auf der Lipiddoppelschicht (*Abbildung 206, rechts*) sowie durch die Membran hindurch am Einzelmolekül verfolgen kann.

Wenn eine bestimmte Stelle auf der Lipiddoppelschicht durch einen Laser fokussiert wird, dann kann die Bewegung einzelner PMI-Chromophore durch den Fokus beobachtet werden. Das Passieren eines PMI-Chromophors wird dann durch ein Fluoreszenzsignal (Fluoreszenzspektrum des Chromophors **5-6**) sichtbar gemacht (*Abbildung 207*).

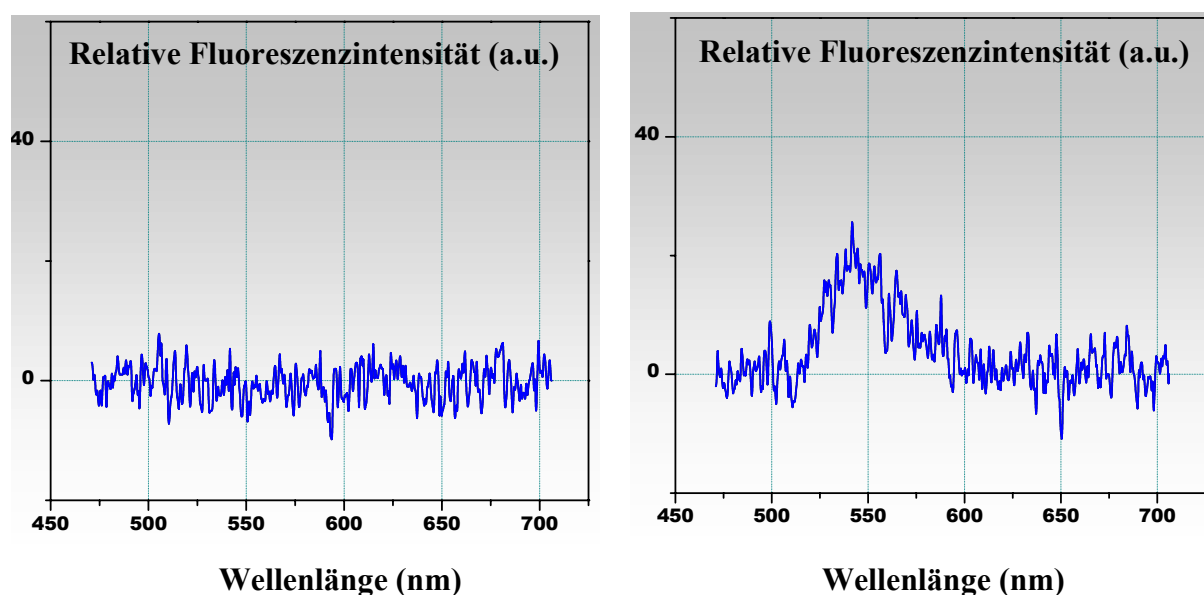


Abbildung 207: Links: Negatives Signal, das zeigt, daß kein PMI-Chromophor den Fokus durchquert. Rechts: Positives Signal. Durch das Auftreten des PMI-Emissionsspektrums kann man auf die Diffusion des Chromophors **5-6** durch den Fokus schließen.

Untersuchungen zur Ermittlung der Diffusionskonstante und die Diffusion des Chromophors durch die Membran sind noch nicht abgeschlossen und werden z.Z. in Zusammenarbeit mit *J. Hofkens* an der Universität in Leuven durchgeführt.

5.2.4 Bewertung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wurde die Synthese eines wasserlöslichen PMI-Farbstoffs vorgestellt. Dieser Farbstoff zeichnet sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in organischen Lösungsmitteln wie DCM oder Toluol aus, diese Quantenausbeute sinkt aber drastisch beim Übergang in wässriges Medium. Diese beobachtete Reduktion der Quantenausbeute kann auf das Vorhandensein von PMI-Aggregaten zurückgeführt werden. Dieser, auf den ersten Blick so große Nachteil kann aber durchaus wünschenswert sein, wenn man hydrophobe Bereiche selektiv visualisieren möchte. Als ein besonders eindrucksvolles Beispiel wurde hier die selektive Einfärbung von hydrophoben Zellkompartimenten vorgestellt. Aufgrund der geringen Quantenausbeute der PMI-Chromophore in wässriger Lösung ist nur eine geringe Hintergrundfluoreszenz detektierbar, was zu einem hervorragenden Kontrast der eingefärbten Kompartimente zum umgebenden Medium führt. Weiterhin verhält sich der PMI-Chromophor **5-6** sehr sensitiv auf Polaritätsunterschiede in seiner direkten Umgebung, d.h. die optischen Spektren des Chromophors ermöglichen einen direkten Eindruck von der Polarität in der Umgebung des Chromophors. Der hier vorgestellte, amphiphile PMI-Chromophor ist wasserlöslich, und sein Einsatz konnte bereits in ersten Einzelmolekülexperimenten erfolgreich getestet werden. Allerdings kann dieser PMI-Chromophor nicht für die Markierung von Analytmolekülen in wässrigem Medium herangezogen werden, da hierfür eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute erforderlich wäre.

5.3 Dendronisierte Rylen-Farbstoffe als Fluoreszenzmarker

Im vorhergehenden Abschnitt konnte ein wasserlöslicher PMI-Chromophors dargestellt werden, der allerdings in Wasser nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute aufwies, was auf die Ausbildung von Aggregaten zurückgeführt wurde. In diesem Abschnitt soll nun die Ausbildung von Aggregaten verhindert werden, indem der Perylenchromophor durch geeignete Funktionen räumlich abgeschirmt wird. Die Isolation eines PDI-Chromophors im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers durch Einführung von Polyphenylen-Dendronen in der Imidstruktur des PDI-Chromophors konnte bereits erfolgreich durchgeführt werden.^[28] In Kapitel 3.3.2 wurde die Dendronisierung eines TDI-Chromophors durch Einführung von sterisch anspruchsvollen Polyphenylenästen in der bay-Region des Chromophors vorgestellt. Die Charakterisierung der dendronisierten TDI-Chromophore mittels optischer Methoden ergab, daß bereits ab der ersten Dendrimergeneration eine nahezu vollständige Abschirmung des inneren Kerns vom Lösungsmittel stattfindet. Würde man nun statt der verwendeten unfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonbausteine solche verwenden, die bereits funktionelle Gruppen tragen (vgl. Kapitel 2), dann erhält man nach der finalen *Diels-Alder*-Cycloaddition ein Dendrimer mit einem Farbstoffkern und einer Polyphenylenhülle, das an seiner Außenseite funktionelle Gruppen aufweist (Abbildung 208). Diese Substituenten können nun so gewählt werden, daß sie *per se* bereits Wasserlöslichkeit induzieren (Carboxy-, Amin,- oder SO₃H-Substituenten) oder als Ankergruppen für die Anknüpfung wasserlöslicher Gruppen (Ethylenglykol-Substituenten) dienen.

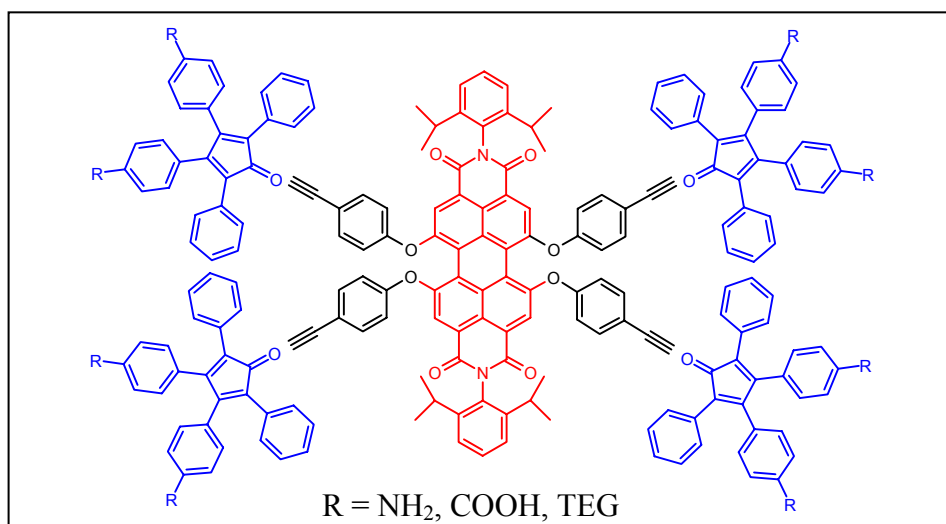


Abbildung 208: Schematische Darstellung der Abschirmung eines PDI-Chromophors unter gleichzeitiger Einführung funktioneller Gruppen. Rot: PDI-Kern, schwarz: Reaktive Ethinylfunktionen, blau: Funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine.

Das synthetische Ziel dieses Abschnitts umfaßt die Darstellung von PDI-Chromophoren, die durch eine Dendrimerhülle von der Umgebung abgeschirmt sind und weiterhin hydrophile Substituenten auf ihrer Oberfläche tragen. Dadurch soll ein Zugang zu wasserlöslichen Rylenchromophoren unter Erhalt ihrer Fluoreszenz eröffnet werden. Es muß an dieser Stelle noch angemerkt werden, daß die Grundidee der Darstellung funktionalisierter PDI-Chromophore durch Verwendung von Cyclopentadienonbausteinen von *D. Grebel-Köhler* in diesem Arbeitskreis entwickelt wurde. Deshalb findet man bei einigen Verbindungen, die sowohl von *D. Grebel-Köhler* als auch von mir dargestellt wurden, einen Verweis auf diese Parallelarbeit.

5.3.1 Synthese und Charakterisierung dendronisierter PDI-Chromophore

5.3.1.1 Strategie

Die Einführung von Polyphenylen-Dendrimerästen in der Imidstruktur wurde von *A. Herrmann* bereits erfolgreich durchgeführt.^[28, 29] Die zugrundeliegende Synthesestrategie ist allerdings recht aufwendig, und die Ausbeuten einzelner Reaktionsschritte, wie beispielsweise der *Hagihara*-Kupplung, sind nur gering. Darüber hinaus befinden sich die Dendrimeräste relativ weit von dem PDI-Kern entfernt, den sie abschirmen sollen (PDI-Grundgerüst). Aus diesem Grund soll im folgenden die Einführung von Polyphenylen-Dendrimerästen in der bay-Region des PDI-Chromophors verfolgt werden. Eine elegante Methode für die Einführung funktioneller Gruppen in der bay-Region des PDI-Chromophors stellt der bereits in der Einleitung beschriebene, nucleophile Austausch von Chlor gegen Phenolat dar (*Kapitel 1.3.2, Abbildung 19*).^[30, 31] Wird dieser Reaktionsschritt unter Verwendung eines funktionalisierten Phenolderivats durchgeführt, dann erhält man einen PDI-Chromophor, der weitere funktionelle Gruppen trägt. Auf diesem Weg gelang *Becker* bereits der Zugang zu fluoreszenten Sternpolymeren, indem er ein Phenolderivat, das polymerisierbare Funktionen aufwies, in diesem Reaktionsschritt einsetzte.^[21, 25] Im folgenden soll 4-Bromphenol für den nucleophilen Angriff an den PDI-Chromophor **1-39** verwendet werden, was den Zugang zu den für ein weiteres Dendrimerwachstum benötigten Ethinylsubstituenten eröffnen würde.

5.3.1.2 Synthese und Charakterisierung des PDI-Kerns

Die Darstellung des PDI-Kerbausteins **5-9** wurde erstmals von *D. Grebel-Köhler* realisiert. Da allerdings die Reaktionsbedingungen und daraus folgend die Ausbeuten der drei Reaktionsschritte (dargestellt in *Abbildung 209*) nicht identisch sind, soll die hier verwendete Syntheseführung noch einmal kurz resümiert werden.

Die Phenoxylierung der Ausgangsverbindung **1-39** (*Abbildung 209*) verläuft mit einem Überschuß an 4-Bromphenol und K_2CO_3 in NMP bei $90^\circ C$ unter Argonatmosphäre. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird die Rohmischung auf 2N HCl gegeben, wobei ein roter Feststoff ausfällt. Die chromatographische Aufreinigung an Kieselgel (DCM/PE, 2:1) liefert **5-7** in 55 % Ausbeute.

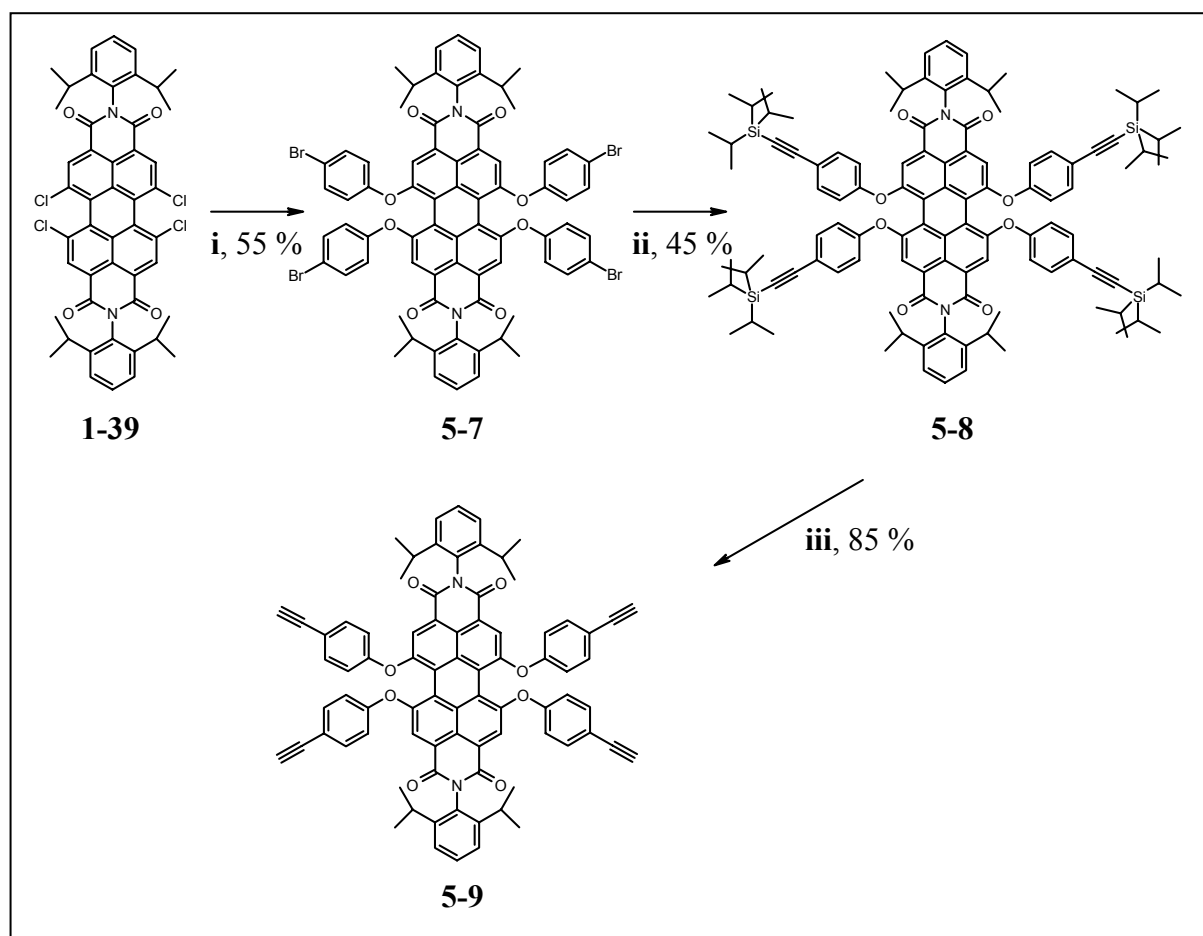


Abbildung 209: Synthese des PDI-Kerns **5-9**. i: 4-Bromphenol, K_2CO_3 , NMP, $90^\circ C$, 12 Std. ii: 5 Äquivalente Tipsacetylen, 0.2 Äquivalente CuI, 0.2 Äquivalente PPh_3 , 0.1 Äquivalente $Pd(PPh_3)_4$, THF, Et_3N (4:1), $80^\circ C$, 12 Std. iii: 1 Äquivalent Bu_4NF , THF, 3 min.

In der anschließenden vierfachen *Hagihara*-Kupplung werden die Bromsubstituenten mit Triisopropylsilylacetylen katalytisch in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Triethylamin (4:1) bei $80^\circ C$ und 12 Stunden Reaktionszeit umgesetzt und danach

chromatographisch (DCM/PE, 1:1.5) aufgereinigt. Hiernach erhält man **5-8** als roten Feststoff in 45 % Ausbeute. Die Abspaltung der Tips-Schutzgruppen erfolgt mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF und drei Minuten Reaktionszeit. Nach chromatographischer Aufreinigung (DCM/PE, 2.5:1) kann der benötigte den PDI-Kern **5-9** in einer Ausbeute 85 % isoliert werden.

Charakterisierung des PDI-Kernbausteins **5-9**

Abbildung 210 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **5-9**, der Ausgangsverbindung für die Darstellung der ins Auge gefaßten Zielmoleküle. Die vier Protonen aus der bay-Region des PDI-Chromophors **5-9** treten bei $\delta = 8.21$ ppm als Singulett in Resonanz. Die acht aromatischen Protonen der Phenoxygruppen erscheinen jeweils als Dublett bei $\delta = 7.47$ ppm und bei 6.98 ppm. Die Protonen der Imidstruktur absorbieren als Triplett (c) und Dublett (d) bei $\delta = 7.37$ ppm bzw. 7.26 ppm. Im aliphatischen Bereich erkennt man bei 3.55 ppm die Protonen der vier Ethinylgruppen, bei 2.73 ppm die Methinprotonen der Isopropylgruppen als Septett und bei 1.14 ppm die Methylprotonen der Isopropylgruppen.

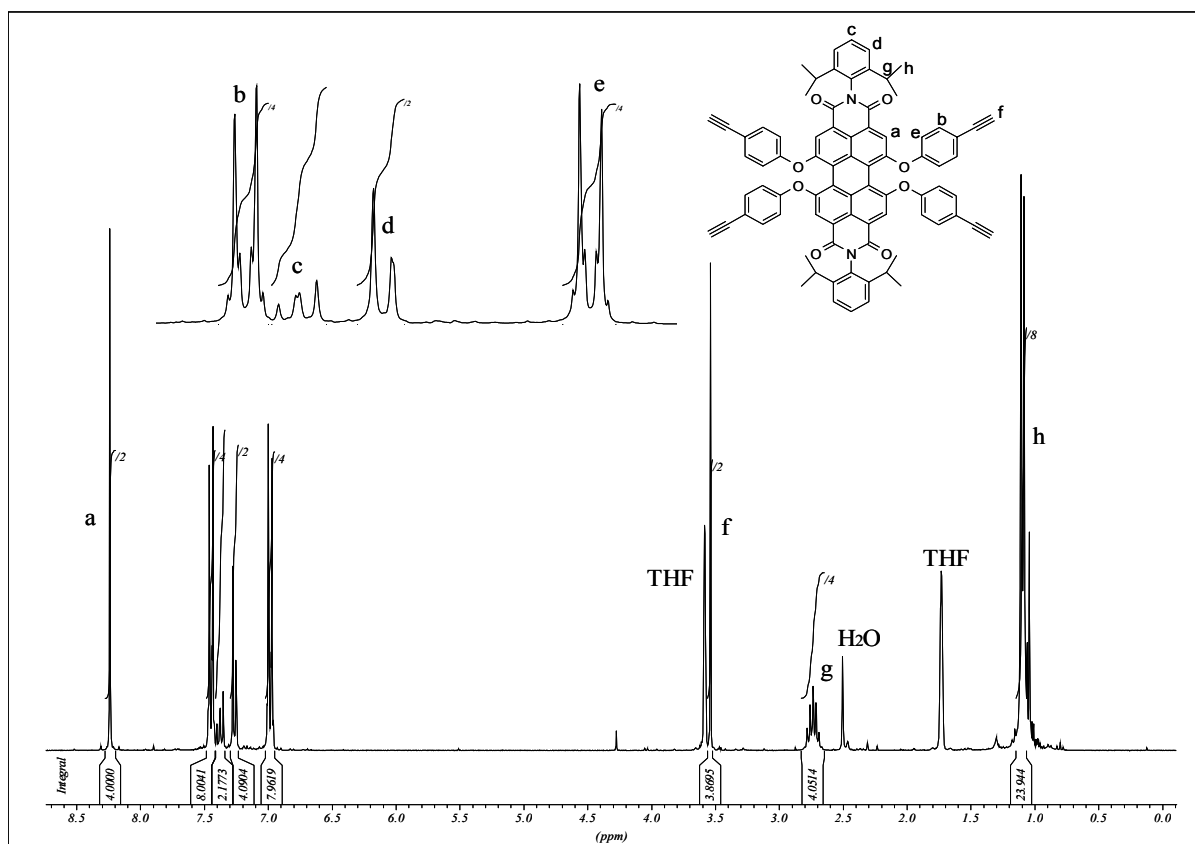


Abbildung 210: 300 MHz- ^1H NMR-Spektrum von **5-9** in d^8 -THF bei 298 K.

In *Abbildung 211* ist das MALDI-Tof-Massenspektrum von **5-9** dargestellt. Man erkennt nur ein Signal, das dem berechneten Molekulargewicht von **5-9** entspricht ($M_{\text{berechnet}} = 1175$ g/mol).

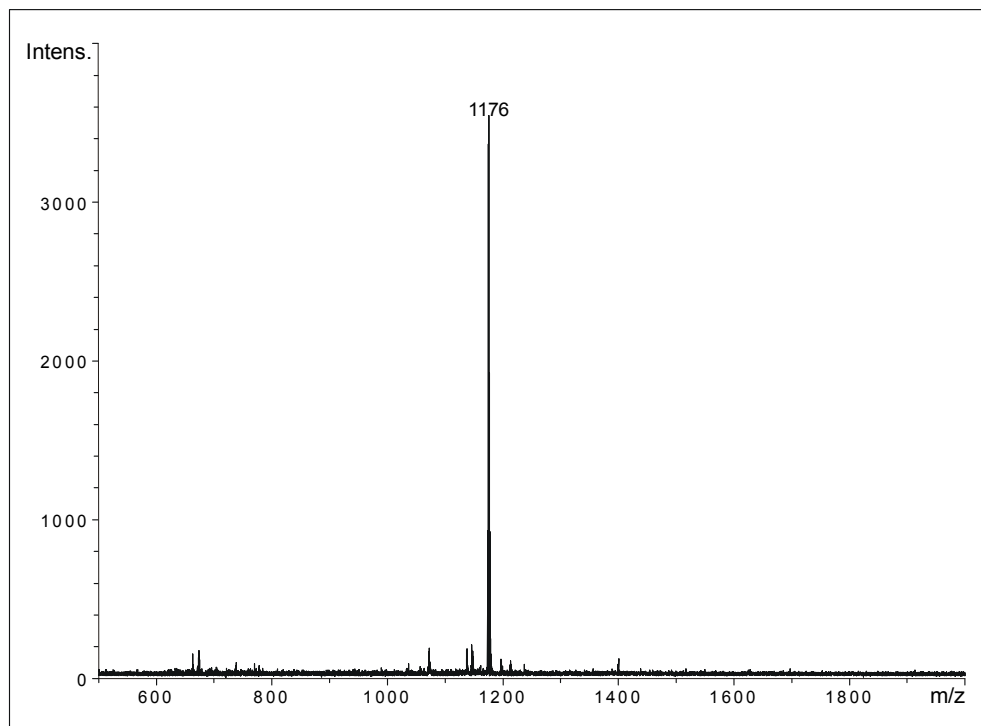


Abbildung 211: MALDI-Tof-Massenspektrum von **5-9** (Matrix: Dithranol).

5.3.1.3 Synthese und Charakterisierung amino- und carboxy-funktionalisierter PDI-Dendrimere

In diesem Teilabschnitt sollen sowohl amino- als auch carboxysubstituierte Polyphenylen-Dendrimere mit einem PDI-Kern dargestellt werden. Außer dem Kernbaustein **5-9** werden im folgenden somit auch entsprechend funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine benötigt, deren Zugang bereits in *Kapitel 2* ausführlich beschrieben wurde. In *Kapitel 2* wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern, die Carboxy-Substituenten tragen, erstmals von *U.-M. Wiesler* erfolgreich realisiert werden konnte.^[32] Er wählte eine Syntheseroute über ein Polyphenylen-Dendrimer, das Nitrilsubstituenten auf der Oberfläche aufwies, welche unter stark basischen Bedingungen verseift werden konnten. Hierfür waren einer hoher Überschuß an KOH und Reaktionstemperaturen von 200°C bei einer maximalen Reaktionszeit von einer Woche erforderlich. Einzig die chemisch sehr stabilen Polyphenylen-Dendrimere überstehen derartige Reaktionsbedingungen unbeschadet. Bei dem vorliegenden PDI-Kern ist zu vermuten, daß eine gewisser Anteil der Imidstruktur zum Anhydrid umgesetzt werden kann. Aus diesem Grund soll im folgenden der in *Kapitel 2.3.1.1* beschriebene, neue Cyclopentadienonbaustein **2-24**, der zwei Estergruppen trägt,

verwendet werden, da die Esterspaltung unter milderen Bedingungen als die oben genannte Verseifung des Nitrils erfolgreich ist. Weiterhin soll der ebenfalls in *Kapitel 2.3.1.1* beschriebene Cyclopentadienonbaustein **2-18**, der zwei Imingruppen trägt, zur Darstellung eines aminosubstituierten PDI-Chromophors herangezogen werden.

Synthese des carboxyterminierten PDI-Chromophors **5-11**

Die *Diels-Alder*-Reaktion zwischen dem PDI-Kern **5-9** und dem Cyclopentadienonbaustein **2-24**, der zwei Estersubstituenten trägt, liefert ein Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation **5-10** mit acht Esterfunktionen auf der Oberfläche (*Abbildung 212*). Diese Reaktion verläuft ausschließlich in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus o-Xylol und Diphenylether (3:1) und 24 Stunden Reaktionszeit in zufriedenstellenden Ausbeuten. Nach einer chromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (DCM/EE) kann **5-10** als dunkelroter Feststoff in 60 % Ausbeute erhalten werden.

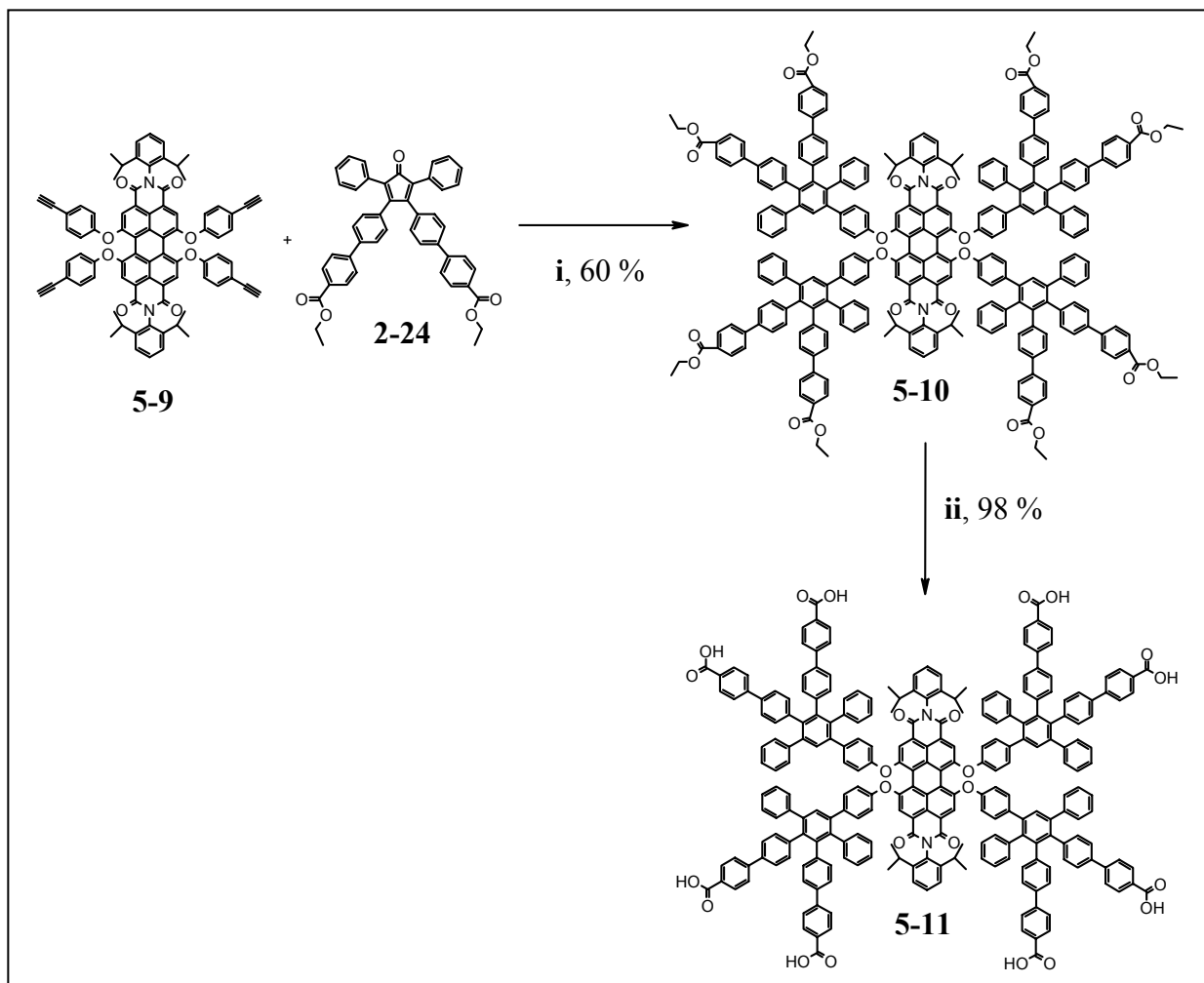


Abbildung 212: Synthese der Zielverbindung **5-11** mit acht Säurefunktionen auf der Oberfläche. i: 5 Äquivalente **2-24**, o-Xylol/Diphenylether (3:1), 24 Stunden. ii: THF, 2M, KOH, 80°C, 42 Stunden.

Die acht Esterfunktionen von **5-10** werden anschließend in THF unter Zugabe einer KOH-Lösung (2 M) bei 80°C und 42 Stunden Reaktionszeit quantitativ abgespalten. Allerdings müssen während der Reaktion geringe Mengen Wasser zugeführt werden, damit teilentschützte Zwischenprodukte nicht ausfallen. Nach Reaktionsende kann das Zielprodukt **5-11** durch Ausfällen aus Salzsäure (2 M) analysenrein in 98 % Ausbeute isoliert werden.

Charakterisierung von **5-10** und **5-11**

Die vier Protonen in der bay-Region des PDI-Chromophores **5-10** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 8.15$ ppm als Singulett. Bei $\delta = 7.64$ ppm erkennt man die vier Protonen der zentralen Phenylringe der Pentaphenyleinheiten des Polyphenylengerüsts. Das Multiplett zwischen 7.6 und 6.8 ppm entspricht den restlichen aromatischen Protonen des Polyphenylengerüsts und des PDI-Chromophors. Diese Signale überlagern sich, so daß eine genauere Zuordnung nicht möglich ist. Im aliphatischen Bereich treten die charakteristischen Signale der Estersubstituenten in Resonanz. Bei $\delta = 4.31$ ppm absorbieren CH_2 -Protonen der Estergruppen als Quartett und bei $\delta = 1.34$ ppm die CH_3 -Protonen als Triplett. Die Methinprotonen der Isopropylgruppen treten bei $\delta = 2.80$ ppm als Septett und die Methylprotonen der Isopropylgruppe bei $\delta = 1.16$ ppm als Dublett in Resonanz.

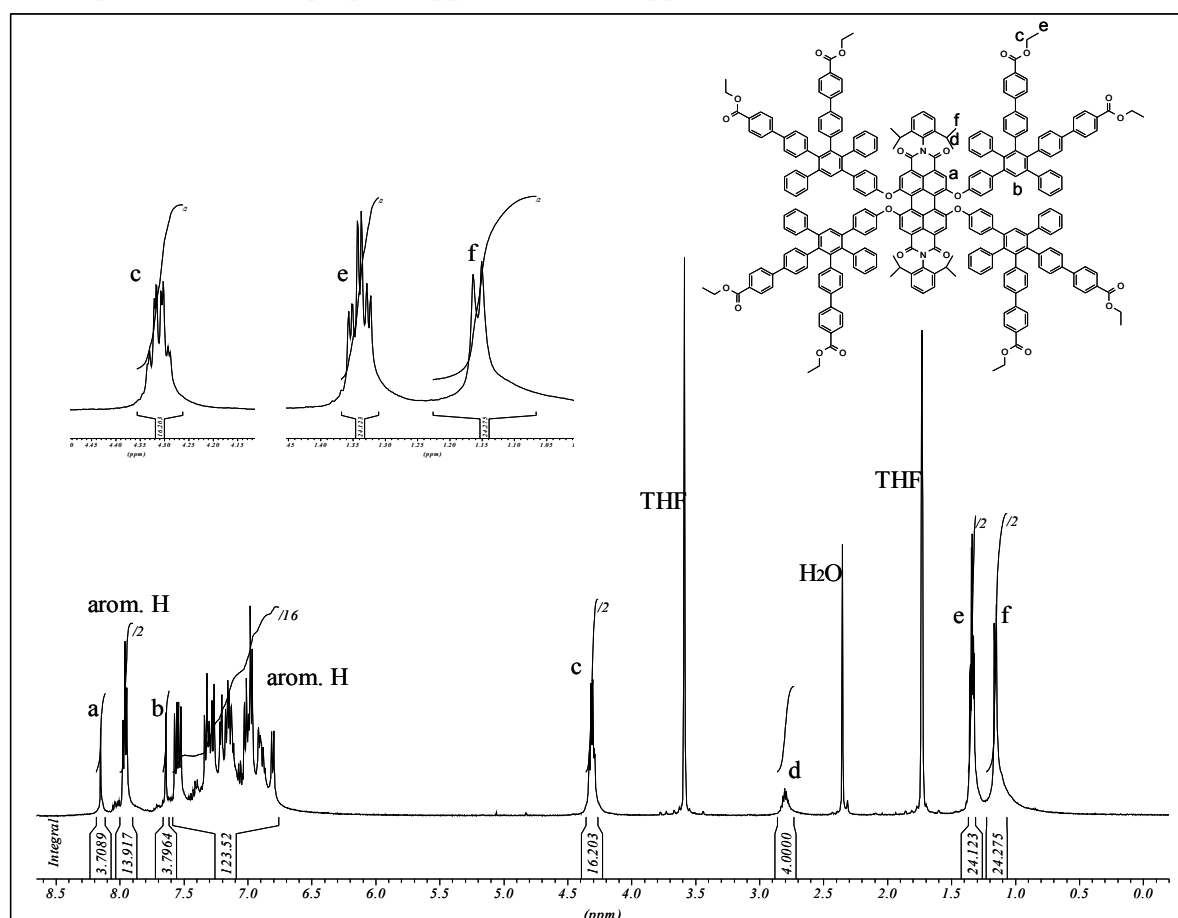


Abbildung 213: 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **5-10** in THF.

Abbildung 214 zeigt das MALDI-Tof-Massenspektrum des Zielprodukts **5-11**. Man erkennt nur ein Signal bei $m/z = 3562$ g/mol, das dem berechneten Molekulargewicht von **5-11** entspricht ($M_{\text{berechnet}} = 3562$ g/mol). Das Nebenbild zeigt das isotopenaufgelöste Signal des Moleküliions.

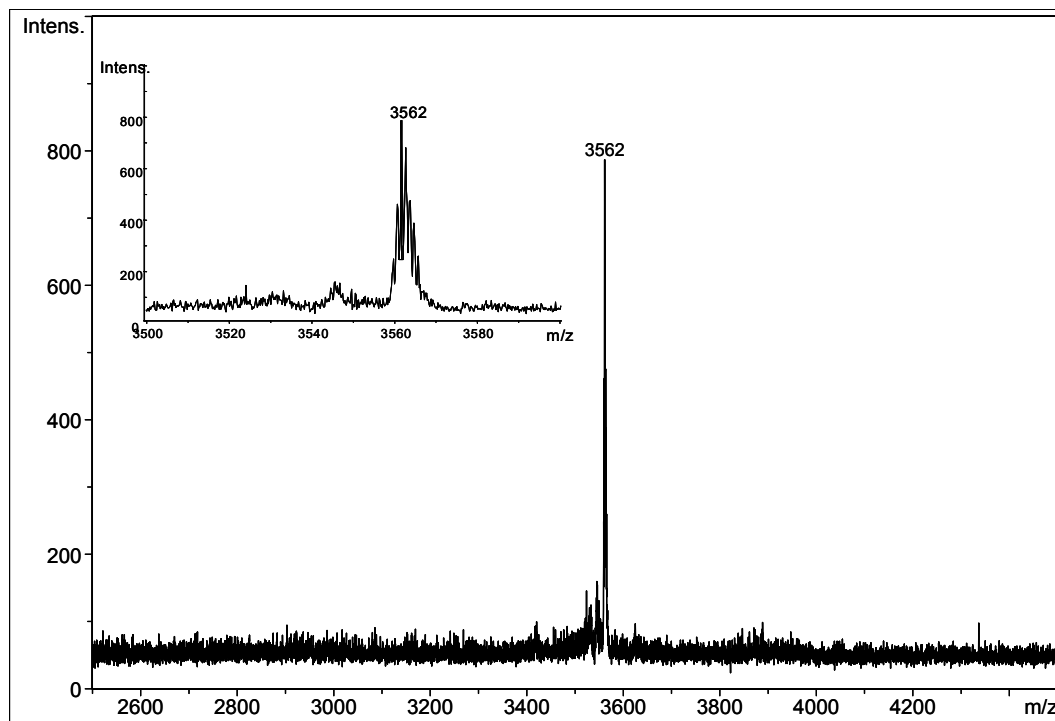


Abbildung 214: MALDI-Tof-Massenspektrum von **5-11** (Matrix: Dithranol).

Das IR-Spektrum der Zielverbindung **5-11** ist in Abbildung 215 dargestellt. Man erkennt deutlich die O-H Valenzschwingung der Säuregruppen bei $3600 - 3350$ cm^{-1} , sowie die C=O Valenz-Schwingung der Carbonylgruppen bei 1709 cm^{-1} .

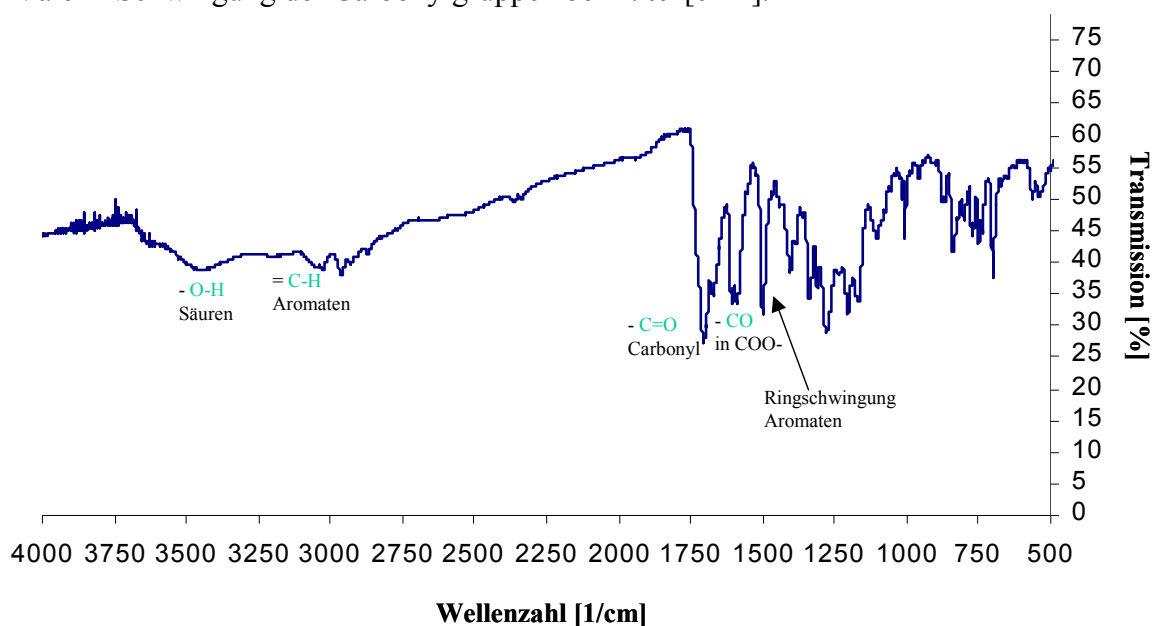


Abbildung 215: IR-Spektrum des carboxysäurefunktionalisierten Dendrimers **5-11** (KBr-Preßling).

Synthese des aminoterminierten PDI-Chromophors **5-13**

Die Synthese eines Polyphenylen-Dendrimers mit acht terminalen Aminofunktionen erfolgt unter Verwendung des PDI-Kernbausteins **5-9** und des iminsubstituierten Cyclopentadienonbausteins **2-18** in o-Xylol bei 170°C und 24 Stunden Reaktionszeit. Das Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation **5-12** kann durch Ausfällen aus Methanol analysenrein in 89 % Ausbeute isoliert werden. Die Freisetzung der Aminogruppen durch eine saure Hydrolyse der Iminsubstituenten von **5-12** gelingt quantitativ in THF und halbkonzentrierter Salzsäure. Es fällt ein violetter Feststoff aus, der nach 30 Minuten Reaktionszeit abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Hiernach erhält man **5-13** als dunkelroten Feststoff in 94 % Ausbeute. Die Charakterisierung von **5-13** kann der Literatur entnommen werden.*

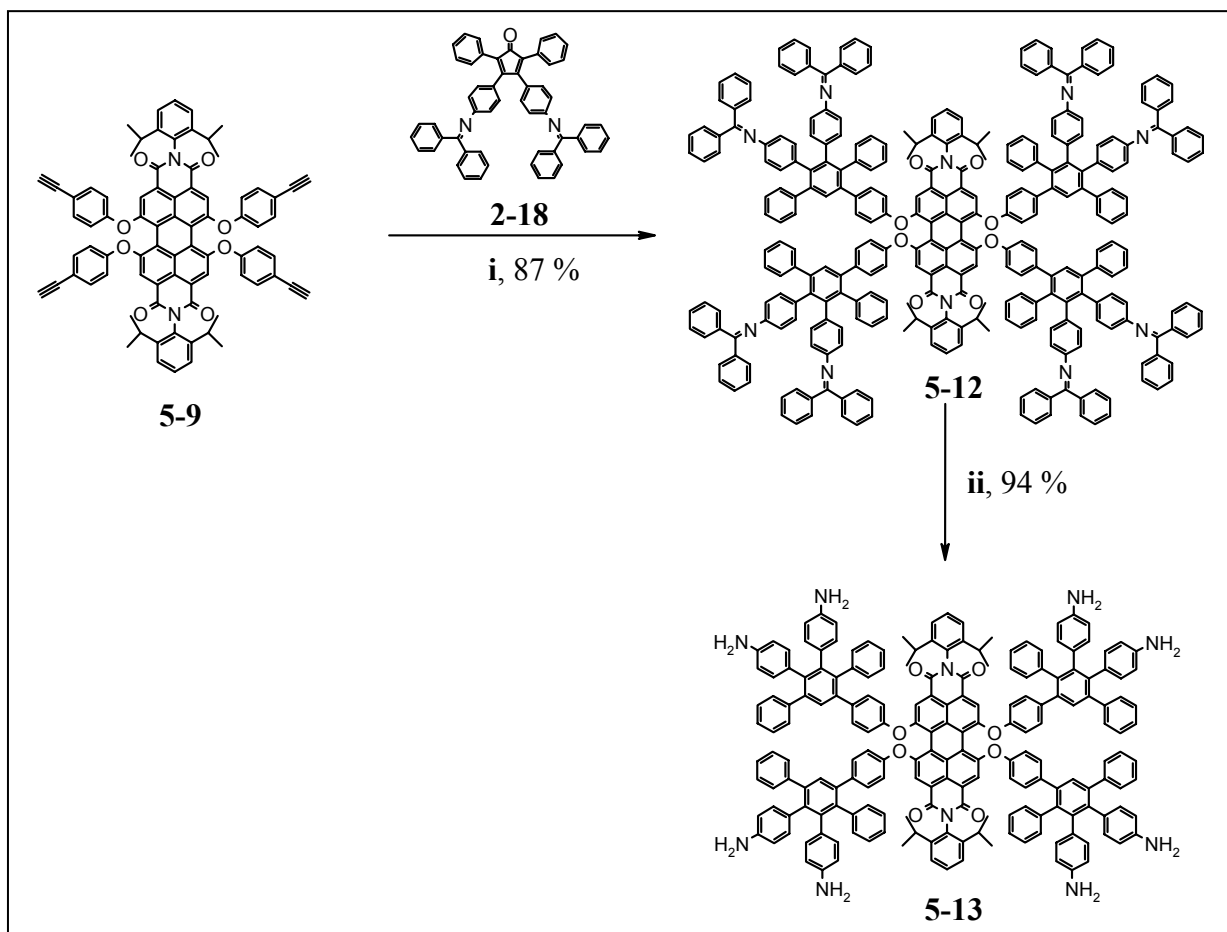


Abbildung 216: Reaktionssequenz zur Darstellung eines aminofunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers **5-13**. i: 5 Äquivalente **2-18**, o-Xylol, 170°C, 24 Stunden. ii: THF, HCl (5 M), 30 Minuten.

Charakterisierung von 5-12

Dem MALDI-Tof-Massenspektrum von **5-12** kann man nur ein Signal entnehmen, das mit dem berechneten Molekulargewicht von **5-12** in guter Übereinstimmung steht (*Abbildung 217*).

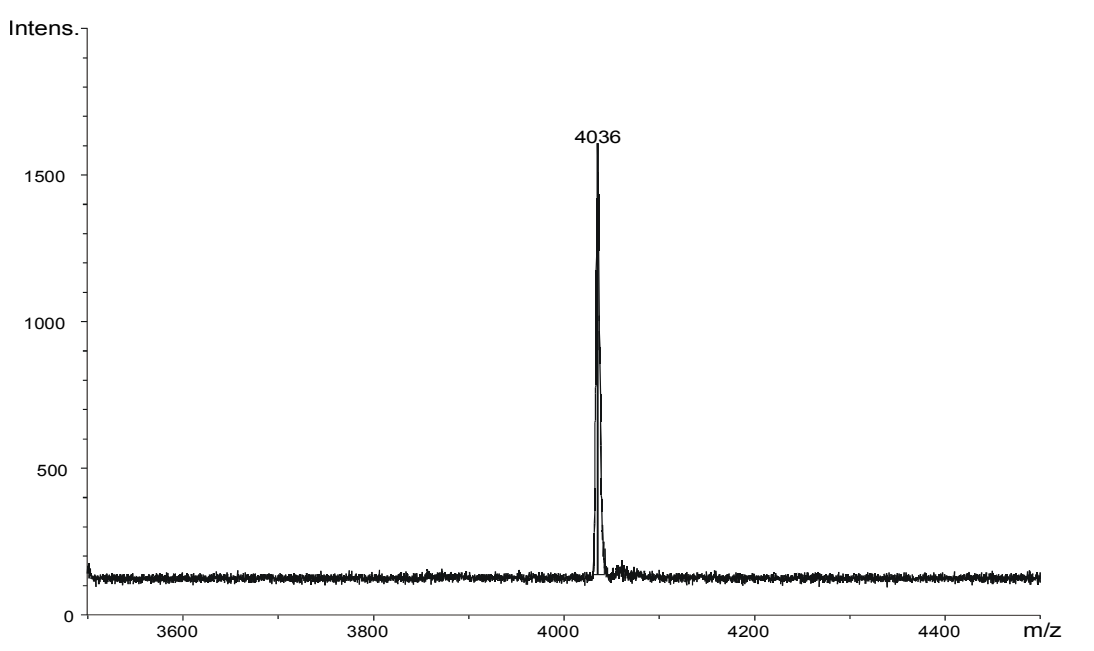


Abbildung 217: MALDI-Tof-Massenspektrum von **5-12** (Matrix: Dithranol, $M_{\text{berechnet}} = 4035,04 \text{ g/mol}$).

5.3.1.4 Synthese und Charakterisierung eines PDI-Chromophors mit terminalen Tetraethylenglykolsubstituenten

In *Kapitel 5.2* konnte durch die Anknüpfung einer Polyethylenglykolkette an einen PMI-Chromophor eine gute Wasserlöslichkeit erzielt werden. Ein Nachteil dieses einfachen Syntheseschritts ist allerdings, daß man eine polydisperse Zielverbindung erhält. In diesem Abschnitt soll aus diesem Grund ein neuer Synthesebaustein dargestellt werden, der mehrere Tetraethylenglykolsubstituenten und eine weitere Ankerfunktion für die Verknüpfung mit einem funktionalisierten PDI-Dendrimer trägt.

Darstellung des hochsubstituierten TEG-Bausteins

Syntheseerfahrungen, die im Rahmen dieser Dissertation gewonnen wurden zeigten, daß eine mittlere Anzahl Tetraethylenglykolsubstituenten auf der Oberfläche von Polyphenylen-

* Verbindung **5-13** wurde erstmals von D. Grebel-Köhler dargestellt. Die Charakterisierung dieser Verbindung ist dieser Literaturstelle zu entnehmen.[33] D. Grebel-Koehler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), 2002.

Dendrimere noch keine Wasserlöslichkeit ermöglicht. So erwiesen sich die in *Abbildung 218* dargestellten Polyphenylen-Dendrimere in Wasser als unlöslich. In diesem Teilabschnitt soll deswegen die Synthese eines neuen TEG-Bausteins vorgestellt werden, durch den jeweils drei TEG-Funktionen bezogen auf eine Ankergruppe in einer polymeranalogen Reaktion eingeführt werden können.

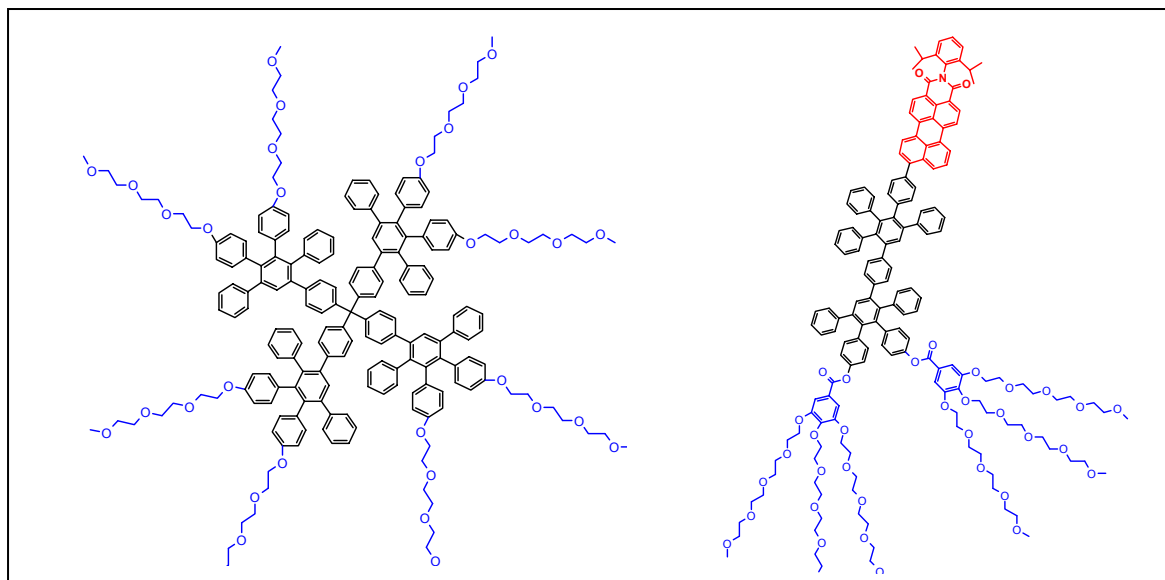


Abbildung 218: Polyphenylen-Dendrimere, die in wäßriger Lösung nicht löslich sind.

Als Ausgangsverbindung wurde der kommerziell erhältliche Gallussäuremethylester **5-14** gewählt, der mit 3 Äquivalenten an eine tosylierte Tetraethylenglykolkette in DMF bei 80°C zu **5-15** umgesetzt werden kann (*Abbildung 219*). Eine genaue Angabe der Ausbeute dieses Reaktionsschritts läßt sich leider nicht ermitteln, da **5-15** auch nach einer Woche unter Vakuum und 50°C immer noch signifikante Mengen Lösungsmittel aufwies.

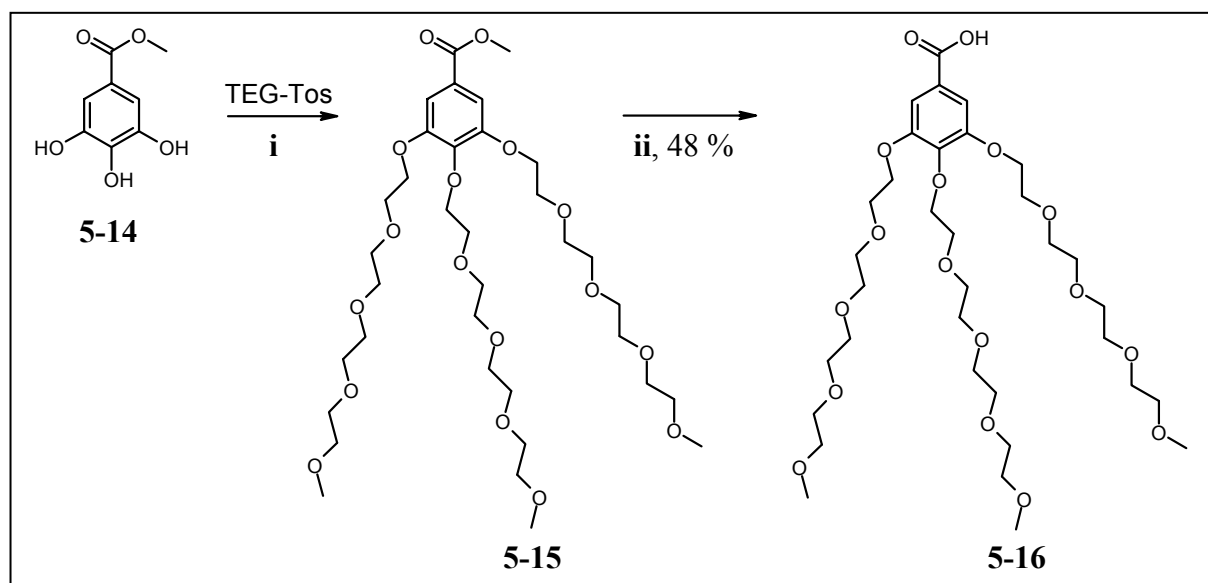


Abbildung 219: Darstellung des dreifach TEG-substituierten Bausteins **5-16**.

Die Freisetzung der Säurefunktion erfolgt in Ethanol unter basischen Bedingungen (2 M KOH) bei 80°C und zwei Stunden Reaktionszeit, wonach **5-16** in 48 % Ausbeute als farbloses Öl isoliert werden kann. Aufgrund der hohen Anzahl an Tetraethylenglykolsubstituenten sollte dieser neue Baustein in der Lage sein, selbst bei hydrophoben Makromolekülen Wasserlöslichkeit zu induzieren. Die Säurefunktion ermöglicht ferner die Anknüpfung an Hydroxy- und Aminogruppen in einer Kondensationsreaktion. Auf diesem Weg kann im weiteren Verlauf der Baustein **5-16** an ein PDI-Dendrimer gebunden werden, das für diesen Schritt geeignete Oberflächefunktionen trägt.

Darstellung eines PDI-Chromophors mit terminalen Ankerfunktionen

Im folgenden wird die Synthese eines PDI-Chromophors beschrieben, der acht Hydroxyfunktionen auf der Oberfläche trägt. Diese werden im nachfolgenden Schritt als Ankergruppen für die Anknüpfung des TEG-Bausteins **5-16** verwendet. Prinzipiell könnte für diese Reaktion auch das aminoterminierte Dendrimer **5-13** herangezogen werden. Allerdings könnte durch die Aminosubstituenten eine Reduktion der Quantenausbeute aufgrund eines Elektronentransfers im angeregten Zustand zum PDI-Chromophor erfolgen. Für die Synthese des hydroxyterminierten Polyphenylen-Dendrimers mit PDI-Kern wurde analog der Darstellung von hydroxyfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern unter Verwendung eines dimethoxysubstituierten Cyclopentadienons verfahren. Der aus der Literatur bekannte Dimethoxycyclopentadienonbaustein **5-17** reagiert mit **5-9** in einer *Diels-Alder*-Reaktion in o-Xylol bei 170°C. Nach chromatographischer Aufreinigung (DCM) erhält man das achtfach-methoxysubstituierte Dendrimer **5-18*** als roten Feststoff in einer Ausbeute von 68 %. Eine quantitative Freisetzung der Hydroxyfunktionen ist unter Verwendung von Bortribromid in DCM erfolgreich. Nach acht Tagen Reaktionszeit kann das gewünschte Dendrimer **5-19*** in einer Ausbeute von 75 % gewonnen werden (vgl. *Abbildung 220*).

* Verbindung **5-18** wurde erstmals von D. Grebel-Köhler dargestellt. Die Charakterisierung dieser Verbindung ist dieser Literaturstelle zu entnehmen.[33] D. Grebel-Koehler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), 2002.

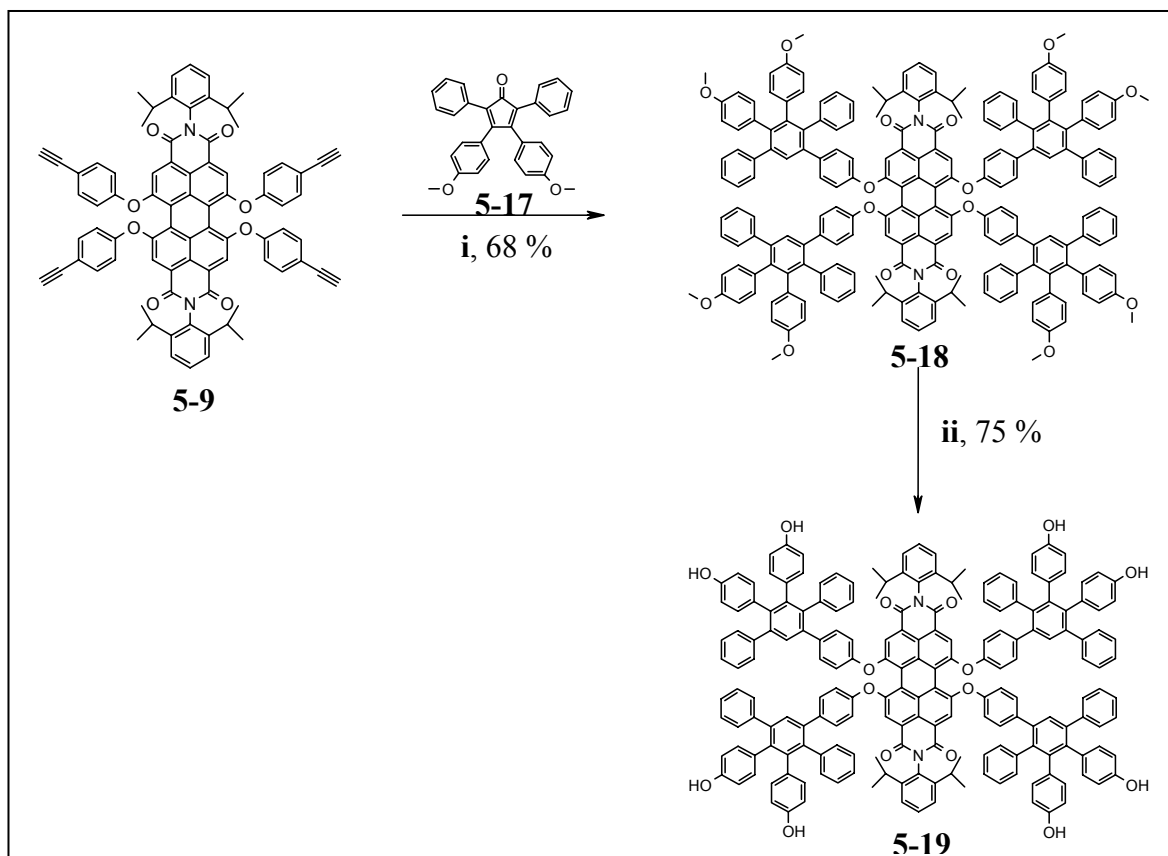


Abbildung 220: Syntheseweg zur Darstellung eines PDI-Chromophors mit acht terminalen Hydroxyfunktionen **5-19**. i: 5 Äquivalente **5-17**, o-Xylol, 12 Stunden, 170°C. ii: 2.5 Äquivalente BBr₃, DCM, -78°C, 2 Stunden, RT, 8 Tage.

Die Struktur des Chromophors **5-19** und damit eine Aussage über eine vollständige Entschützung von **5-18** kann mittels der NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des methoxysubstituierten Dendrimers **5-18** mit dem des hydroxysubstituierten Dendrimers **5-19** (in ist nur das ¹H-NMR-Spektrum von **5-19** dargestellt) wird der Unterschied beider Substanzen deutlich. Die beiden Spektren gleichen sich, wie zu erwarten, im aromatischen Bereich. Die vier Protonen in der bay-Region des Chromophors erscheinen als Singulett $\delta = 8.15$ ppm. Ebenfalls als Singulett werden die vier Protonen H-c der ersten Dendrimergeneration bei $\delta = 7.54$ ppm detektiert. Alle weiteren aromatischen Protonen, die zwischen $\delta = 7.44$ ppm bis 6.26 ppm absorbieren, können nicht genauer zugeordnet werden. Die Methinprotonen der Isopropylgruppen erscheinen bei $\delta = 2.71$ ppm, und die Methylprotonen der Isopropylgruppen treten bei $\delta = 1.08$ ppm in Resonanz. Die Protonen der Hydroxygruppen von **5-19** werden mit einer relativen Intensität von acht bei $\delta = 8.76$ ppm detektiert. Die Methylprotonen der Methoxysubstituenten von **5-18** absorbieren bei $\delta = 3.64$ ppm. Im Spektrum von **5-19** erkennt man in diesem Bereich des

Spektrums keine Signale (vgl. *Abbildung 221*). Somit sollte die Entschützung der Methoxysubstituenten quantitativ verlaufen sein.

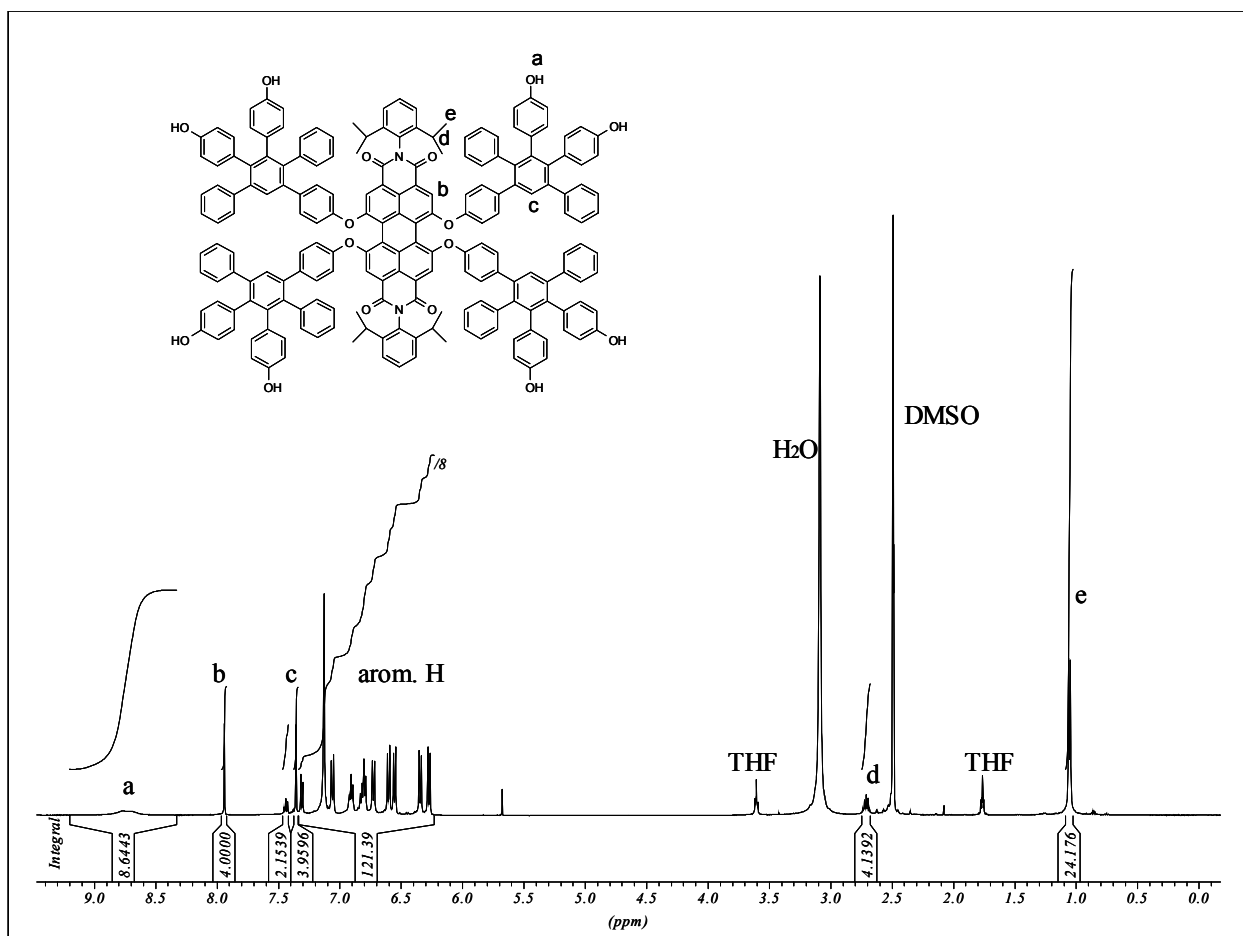


Abbildung 221: 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **5-19** in THF bei 298 K.

Darstellung des TEG-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers

Der letzte Syntheseschritt beinhaltet die Bindungsknüpfung zwischen dem funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimer **5-19** und der Tri(tetraethylenglycol)-benzoesäure **5-16** (*Abbildung 222*). Diese wird unter Verwendung von EDC und DMAP in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus DMF und CH₂Cl₂ und acht Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Produkt wird zunächst mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung gewaschen, um so im Überschuss eingesetztes Edukt **5-16** abzutrennen. Anschließend erfolgt die chromatographische Aufreinigung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 10:1. Man erhält **5-20** als rotes Öl in 56 % Ausbeute.

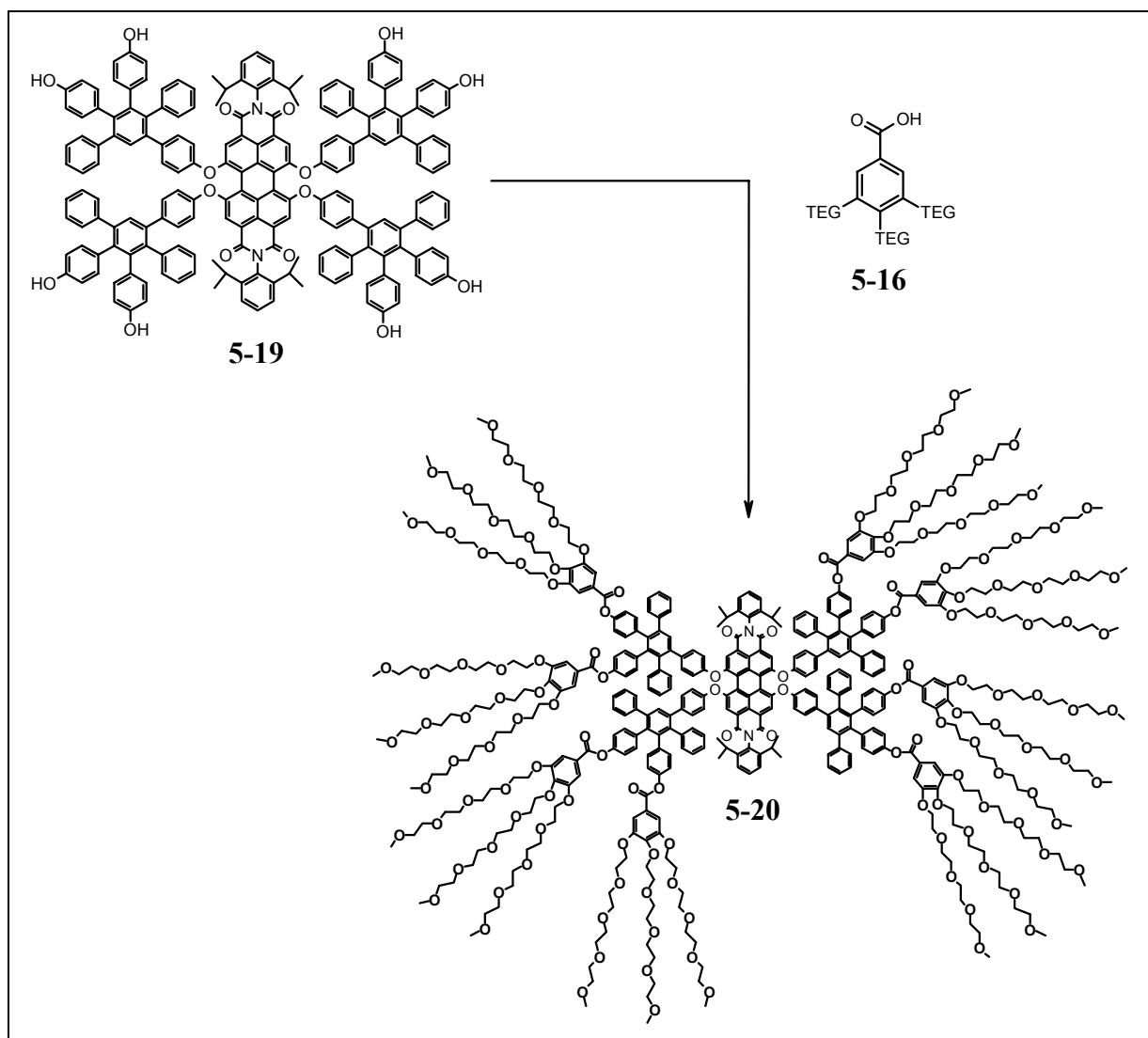


Abbildung 222: Darstellung des TEG-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers **5-20** mit PDI-Kern. i: 41 Äquivalente **5-16**, 45 Äquivalente EDC, 41 Äquivalente DMAP, DMF/DCM (3:1), RT, 7 Tage.

Abbildung 223 zeigt das MALDI-ToF-Massenspektrum von **5-20**. Man erkennt ein Signal, welches dem Molekulargewicht des achtfach TEG-substituierten PDI-Chromophores entspricht. Desweiteren wird bei ca. $m/z = 8230$ ein weiteres Signal sichtbar, das einem siebenfach substituierten PDI-Chromophor zugeordnet werden kann. Das Vorhandensein geringer Mengen dieses Nebenprodukts ist auf die nachträgliche Funktionalisierung des PDI-Chromophors zurückzuführen. In jüngster Zeit konnte von *G. Mihov* durch die Reaktion zwischen **5-16** und einem Cyclopentadienonbaustein, der zwei Aminsubstituenten trägt (Verbindung **2-19** aus Kapitel 2.3.1.1), ein Cyclopentadienonbaustein dargestellt werden, der sechs TEG-Funktionen aufweist.^[34] Dieser ermöglicht die quantitative Einführung einer hohen Zahl TEG-Substituenten.

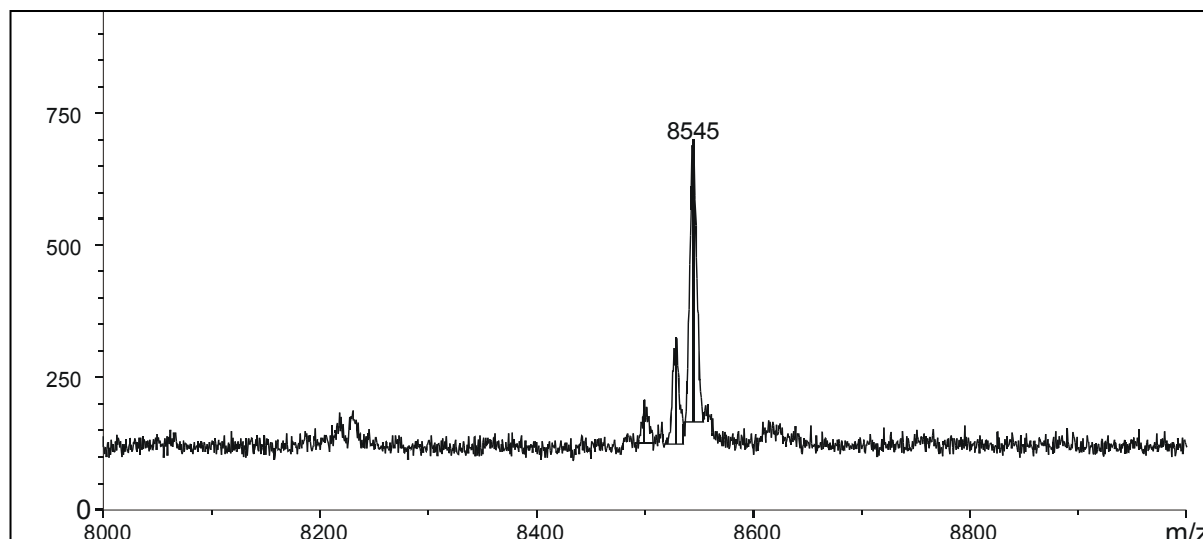


Abbildung 223: MALDI-ToF-Massenspektrum von **5-20**. Das berechnete Molekulargewicht von **5-20** beträgt 8543,8 g/mol.

Im folgenden Abschnitt sollen die optischen Eigenschaften der funktionalisierten PDI-Dendrimere **5-11**, **5-13** und **5-20** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln untersucht werden.

5.3.2 Optische Charakterisierung der Dendrimere

Im folgenden soll überprüft werden, ob das neu vorgestellte Konzept der räumlichen Abschirmung des PDI-Chromophors dazu in der Lage ist, PDI-Chromophore unter einem möglichst hohen Erhalt der Eigenfluoreszenz in wässrige Lösung zu überführen. Als ein weiterer Punkt sollen sowohl der Einfluß unterschiedlich polarer Lösungsmittel als auch der Einfluß von Oberflächensubstituenten auf die optischen Eigenschaften des PDI-Chromophors untersucht werden. Durch die bereits angesprochene spektrale Antwort von Rylenchromophoren auf die Polarität des umgebenden Mediums kann dieser zentrale Chromophor auch als Fluoreszenzsonde für die Effektivität der räumlichen Abschirmung durch die Dendrimeräste dienen.

Das carboxyterminierte Polyphenylen-Dendrimer **5-11** zeigt eine gute Löslichkeit in Methanol, Benzylalkohl und in DMSO; es löst sich hingegen nur sehr schlecht in alkalischer Lösung. Das aminofunktionalisierte Dendrimer **5-13** zeigt auch nach einer Protonierung der Aminofunktionen keine Löslichkeit in wässrigem Medium. Demgegenüber weist das TEG-funktionalisierte Dendrimer **5-20** ein nahezu universelles Löslichkeitsverhalten auf: Es löst sich in Lösungsmitteln wie Toluol, DCM und THF als auch in Methanol, DMF und sogar in Wasser.

5.3.2.1 Lösungsmittelleffekte

Zunächst soll die der Einfluß verschieden polarer Lösungsmittel auf den sterisch nicht abgeschirmten PDI-Chromophor **5-9** beleuchtet werden. Dazu werden die optischen Spektren des entschützten Perylendiimidkerns **5-9** in Toluol, Chloroform und DMSO aufgenommen (*Abbildung 224*, links). Das Absorptionsspektrum des PDI-Kerns **5-9** in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol zeigt drei Maxima bei 455, 534 und 572 nm. In dem polareren Lösungsmittel Chloroform erhält man exakt die selben drei Maximalwerte. Erst wenn man das UV-Vis-Spektrum in dem sehr polaren Lösungsmittel DMSO aufnimmt, kann man eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 4 nm erkennen (von 572 nm auf 576 nm).

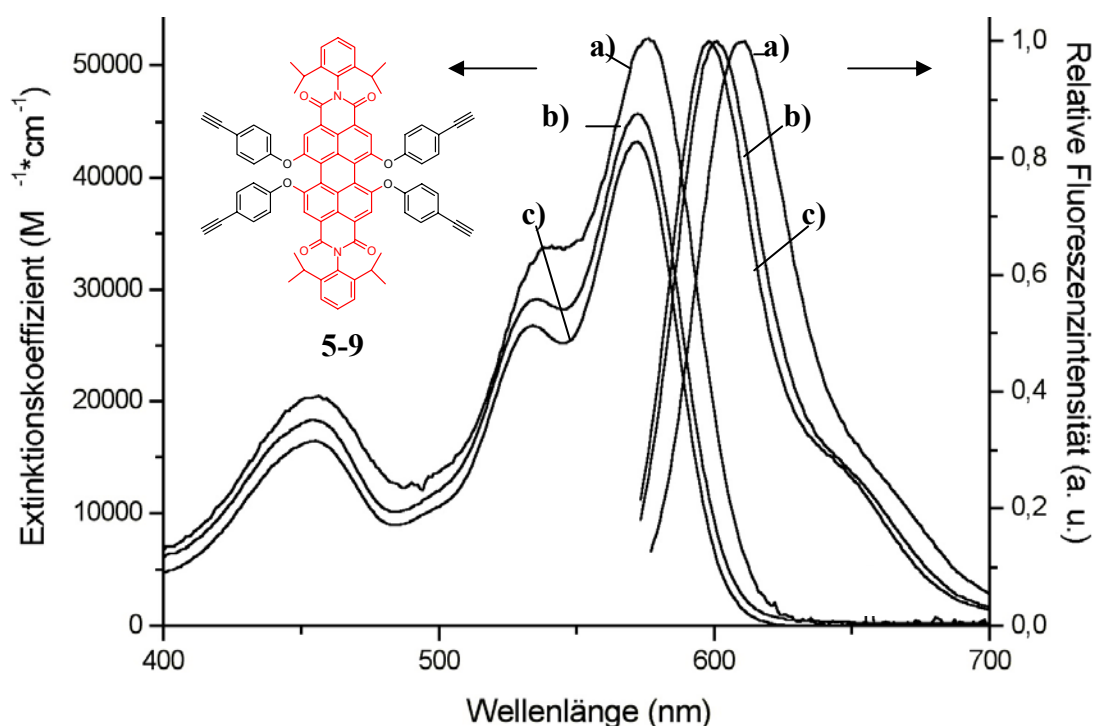


Abbildung 224: Absorptionsspektren des PDI-Kerns **5-9** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{exc}} = 572 \text{ nm}$). a) DMSO, b) Chloroform, c) Toluol.

Dieses solvatochrome Verhalten ist voraussichtlich auf die Aggregationsneigung der Perylene in polaren Medien zurückzuführen. Des weiteren kann man beobachten, daß die Spektren in dem polaren Lösungsmittel DMSO im Gegensatz zu dem unpolaren Lösungsmittel Toluol an Struktur verlieren, was ebenfalls auf die Ausbildung von Aggregaten hindeutet. Derselbe Effekt, nämlich die bathochrome Verschiebung des Maximums in polaren Lösungsmitteln, findet sich auch in den Fluoreszenzspektren wieder (*Abbildung 224*, rechts). In Toluol liegt das Emissionsmaximum bei 598 nm, in Chloroform ist dieses bereits um 3 nm und in dem polaren Lösungsmittel DMSO sogar um 13 nm bathochrom verschoben.

5.3.2.2 Einfluss der Oberflächenfunktionen

Im folgenden soll der Einfluß der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Dendrimers beleuchtet werden. Dazu wurden Spektren der ersten Dendrimergeneration des methoxyfunktionalisierten PDI-Chromophors **5-18**, des carbonsäureethylesterfunktionalisierten PDI-Chromophors **5-10** und des iminfunktionalisierten PDI-Chromophors **5-12** in Toluol aufgenommen (*Abbildung 225*). Das UV-Vis-Spektrum aller Dendrimere besteht aus zwei Komponenten. Die Absorption im langwelligen Bereich wird durch den zentralen PDI-Chromophor hervorgerufen, die kurzwelligere Komponente rührt hauptsächlich von der Absorption des Polyphenylengerüsts her. Einzig das Spektrum von **5-12** zeigt im Vergleich zu den anderen Spektren noch ein zusätzliches Maximum bei 362 nm, das wahrscheinlich auf die Phenylringe der Iminsubstituenten zurückzuführen ist. Aus den Absorptions- und Emissionsspektren in *Abbildung 225* geht hervor, daß die Substituenten auf der Oberfläche des Polyphenylen-Dendrimers scheinbar keinen Einfluß auf die optischen Eigenschaften des PDI-Chromophors nehmen.

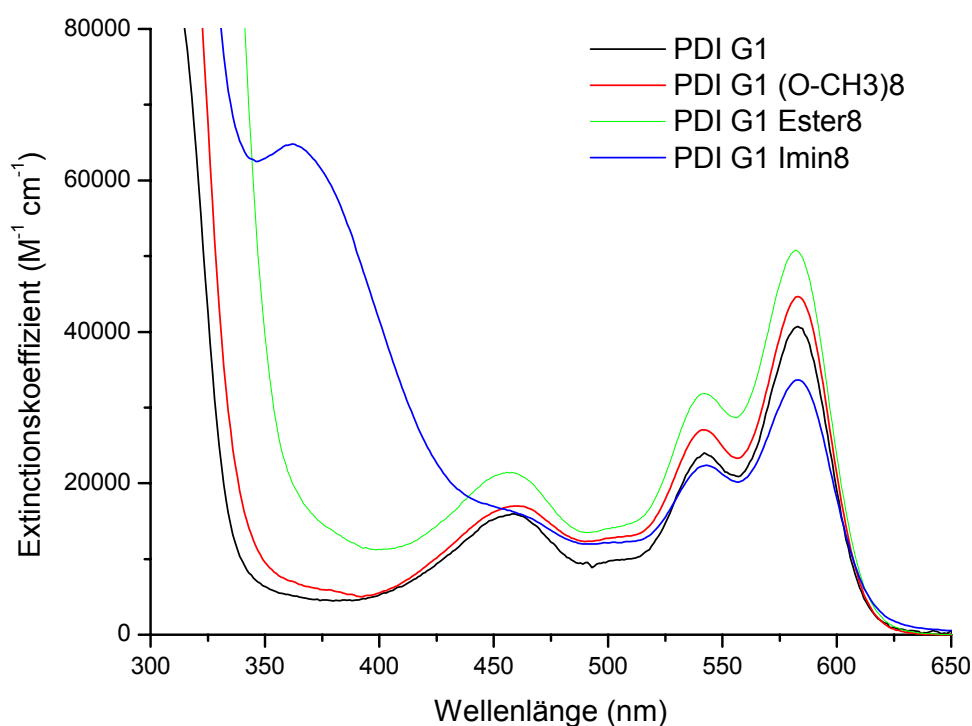


Abbildung 225: UV-Vis-Spektren eines unfunktionalisierten Dendrimers, der funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere **5-10**, **5-12**, **5-18** in Toluol (Absorptionsspektren: $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Emissionsspektren: $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l).

Die optischen Spektren der entschützten Dendrimere **5-11**, **5-13** und **5-19** wurden in DMSO aufgenommen. Auch hier zeigt sich, daß das Absorptionsmaximum dieser Verbindungen

nicht durch die funktionellen Gruppen beeinflusst wird. Es wurden weiterhin Fluoreszenzspektren des unfunktionalisierten, des hydroxyfunktionalisierten und des säurefunktionalisierten Dendrimers in DMSO vermessen (vgl. *Abbildung 226*). Das säureterminierte Dendrimer **5-11** weist eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 9 nm auf. Interessant ist weiterhin die Beobachtung, daß auch die räumlich abgeschirmten Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation ein sichtbares bathochromes Verhalten aufweisen. So weist der PDI-Chromophor der ersten Dendrimergeneration ohne Oberflächenfunktionen in Toluol ein Emissionsmaximum von 606 nm und in DMSO ein Maximum von 616 nm auf. Diese Verschiebung könnte darauf beruhen, daß der dendronisierte PDI-Chromophor in diesem Lösungsmittel eine andere Konformation einnimmt als in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol. Eine Aggregation der dendronisierte PDI-Chromophore sollte trotzdem nicht möglich sein, da die sterisch anspruchsvollen Polyphenylen-Dendrimeräste in der Lage sein sollten, einer Annäherung verschiedener PDI-Chromophore effektiv entgegenzuwirken.

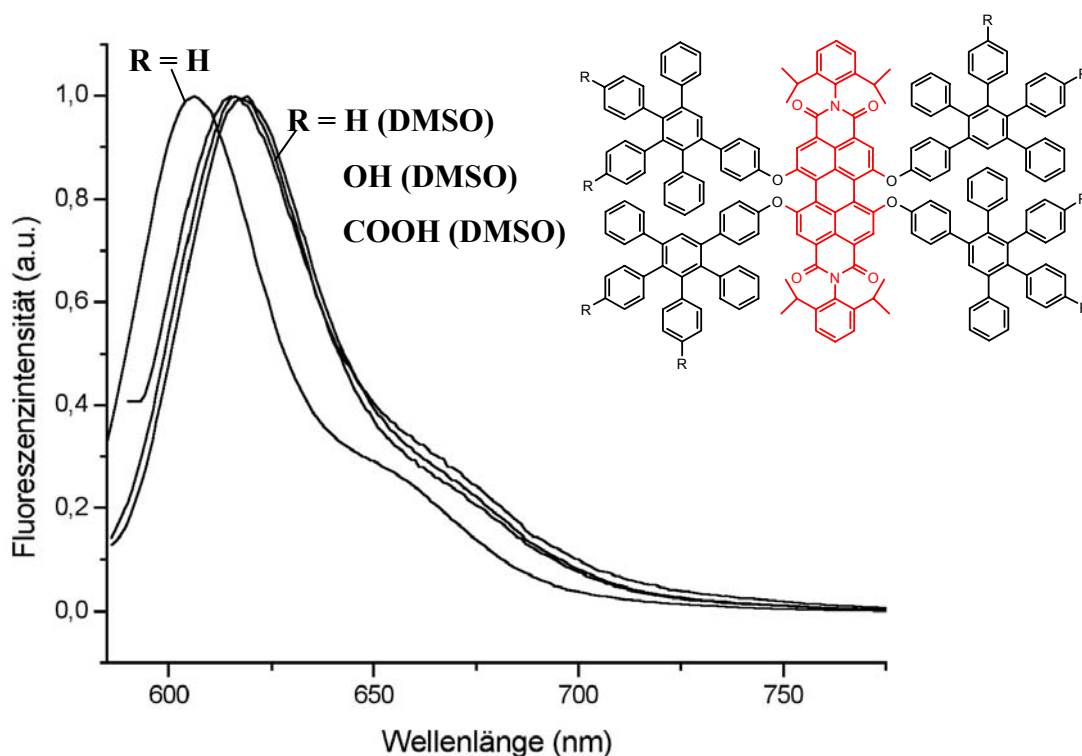


Abbildung 226: Fluoreszenzspektren der Dendrimere **5-11**, **5-19** und des unfunktionalisierten PDI-Chromophors (R = H) in Toluol im Vergleich zum PDI-Chromophor (R = H) in DMSO ($c = 5 \cdot 10^{-7}$ mol/l).

Tabelle 31: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima in Toluol und DMSO. * = nicht im Lösungsmittel löslich; ** = keine Fluoreszenz

	Toluol		DMSO		Wasser	
	$\lambda_{\text{max, abs.}}$	$\lambda_{\text{max, EM}}$	$\lambda_{\text{max, abs.}}$	$\lambda_{\text{max, EM}}$	$\lambda_{\text{max, abs.}}$	$\lambda_{\text{max, EM}}$
	[nm]		[nm]		[nm]	
PDIG1	583	606	585	616	*	
PDIG1(O-CH ₃) ₈	583	607	n.b.		*	
PDI G1(COOCH ₂ CH ₃) ₈	583	604	n.b.		*	
PDIG1(NC=Ph) ₈	582	607	n.b.		*	
PDIG1(OH) ₈	*		586	615	*	
PDIG1(COOH) ₈	*		584	619	*	
PDIG1(NH ₂) ₈	*		585	-	*	
PDIG1(TEG) ₂₄	582	607			582	615

Tabelle 31 gibt einen Überblick über die Fluoreszenzquantenausbeuten (FQY) einiger der funktionalisierten Dendrimere in verschiedenen Lösungsmitteln. Es fällt auf, daß sowohl die Oberflächenfunktionen als auch die Polarität des Lösungsmittels einen Einfluß auf die FQY hat. In dem unpolaren Lösungsmittel Toluol zeigt das hydroxyfunktionalisierte Dendrimer **5-19** eine FQY von 30 % $\pm$ 0.1 und in dem polaren Lösungsmittel Benzylalkohol nur eine FQY von 2.7 %. Wenn man diese Zahlenwerte mit der FQY des unfunktionalisierten PDI-Dendrimers der ersten Generation vergleicht, dann wird allerdings sichtbar, daß das Vorhandensein der Hydroxysubstituenten eine deutliche Reduktion der FQY hervorruft (von 93 % $\pm$ 0.1 auf 30 % $\pm$ 0.1). Vergleicht man die FQY der amino-, carboxy- und hydroxyfunktionalisierten Dendrimere in Benzylalkohol miteinander, dann zeigt sich, daß das säureterminierte Dendrimer mit 12.8 % die höchste FQY besitzt, während Hydroxy- als auch Aminosubstituenten die FQY stark absenken. Generell kann die durch das Vorhandensein von Oberflächenfunktionen hervorgerufene Reduktion der FQY auf eine Auslöschung des angeregten Zustands des zentralen PDI-Chromophors zurückgeführt werden. Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die FQY könnte darauf beruhen, daß der zentrale Chromophor nicht vollständig vom umgebenden Medium abgeschirmt wird und somit Lösungsmittelmoleküle nach innen durchdringen können. Eine Aggregation von zwei oder mehreren PDI-Chromophoren sollte zwar durch das Vorhandensein der Polyphenylen-Dendrimeräste stark gehindert sein, allerdings könnten polare Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des zentralen Chromophors durch einen Elektronentransfer im angeregten Zustand die beobachtete Löschung der Fluoreszenz hervorrufen. Der wasserlösliche, TEG-funktionalisierte Chromophor **5-20** zeigt in wäßriger Lösung zwar eine meßbare, aber immer

noch geringe FQY von $19 \% \pm 0.1$ auf. Somit erweist sich auch dieses Konzept der räumlichen Abschirmung als nicht geeignet, um wasserlösliche und hochfluoreszente Polyphenylen-Dendrimere darzustellen.

Tabelle 32: Fluoreszenzquantenausbeuten der funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere **5-11**, **5-13**, **5-19** und **5-20** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Als Referenz wurde Kresylvioletperchlorat verwendet (Methanol, $\lambda_{\text{Exc.}} = 540 \text{ nm}$, ϕ_F , 64 %)

Quantenausbeute (%)	PDIG1(OH) ₈	PDIG1(COOH) ₈	PDIG1(NH ₂) ₈	PDIG1(TEG) ₂₄
Benzylalkohol	2.7 ± 0.1	12.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1	-
Toluol	ca. 30*	-	-	-
Wasser	nicht löslich	nicht löslich (alkalisch)	nicht löslich (sauer)	19 ± 0.1

5.3.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden verschiedene, sterisch abgeschirmte PDI-Chromophore dargestellt, die unterschiedliche Funktionen auf der Oberfläche der Polyphenylen-Dendrimerräste tragen. Die so erhaltenen Polyphenylen-Dendrimere mit Amin- oder Carboxyfunktionen weisen nur eine geringe bis keine Löslichkeit in Wasser auf. Hingegen zeigt das Dendrimer mit 24 TEG-Substituenten auf der Oberfläche eine gute Löslichkeit in wässrigem Medium. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Dendrimere reagierten sehr empfindlich auf eine Änderung der Art der Oberflächenfunktionen als auch der Polarität des Lösungsmittels. Alle funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere zeigen nur geringe Fluoreszenzquantenausbeuten in alkoholischer Lösung, und sogar in Toluol konnte eine maximale Quantenausbeute von 30 % nicht überschritten werden (für ein unfunktionalisiertes Dendrimer konnte eine Quantenausbeute von $> 90 \%$ ermittelt werden)^[28]. **5-20** zeigt eine

* Die Löslichkeit des Dendrimers in Toluol ist sehr schlecht, deshalb kann an dieser Stelle nur ein ungefährender Wert angegeben werden.

sehr gute Löslichkeit in Wasser, und man erhält ein strukturiertes Absorptionsspektrum. Dieser Befund zusammen mit der Lage der Absorptionsmaxima deutet ebenfalls darauf hin, daß in wäßriger Lösung wahrscheinlich keine Aggregate von **5-20** vorliegen. Allerdings konnte auch für dieses Dendrimer nur eine vergleichsweise geringe Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt werden. Eine zufriedenstellende Erklärung, warum die Quantenausbeuten dieser Dendrimere sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln so gering sind, kann bislang noch nicht zufriedenstellend gegeben werden. Die teilweise beobachtete Fluoreszenzlöschung von PDIG1(OH)₈ in Toluol könnte auf einem Elektronentransfer der peripheren, phenolischen Substituenten im angeregten Zustand zum PDI-Chromophor beruhen. Derartige Effekte wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[35] In hydrophilen Lösungsmitteln wurde für die funktionalisierten PDI-Dendrimere PDIG1(OH)₈, PDIG1(COOH)₈, PDIG1(NH₂)₈ und PDIG1(TEG)₂₄ eine nahezu vollständige Löschung der Fluoreszenz beobachtet. Diese könnte sowohl, wie bereits beschrieben, auf einem Elektronentransfer von den Oberflächenfunktionen in Richtung PDI-Kern beruhen, als auch von dem hydrophilen Lösungsmittel selbst hervorgerufen werden. So ist bereits hinlänglich bekannt, daß der photophysikalische Charakter des angeregten Zustands eines Moleküls stark von polaren Lösungsmittelmolekülen beeinflusst wird.^[36] Polare Lösungsmittelmoleküle, die ein angeregtes Molekül umgeben, weisen einen starken intermolekularen „Charge-Transfer-Charakter“ auf, so daß intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Molekül und dem Lösungsmittel im angeregten Zustand ausgebildet werden können^[37-39], was zu einer mehr oder weniger effizienten Auslöschung der Fluoreszenz führen kann.^[40, 41] In jüngster Zeit wurde darüber hinaus berichtet, daß die Fluoreszenzlöschung in Wasser auf Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor mit einem mehrere Wassermoleküle beinhaltenden Wassercluster beruht.^[42] Die beobachtete Auslöschung der PDI-Fluoreszenz in hydrophilen Lösungsmitteln könnte somit dadurch erklärt werden, daß die Polyphenylen-Dendrimerhülle nicht dicht genug ist, um den zentralen PDI-Chromophor effizient von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen abschirmt, so daß diese, wie weiter oben dargelegt, mit dem angeregten Zustand des Chromophors in Wechselwirkung treten können. Die höhere Fluoreszenzquantenausbeute (FQY) von PDIG1(TEG)₂₄ könnte somit auf die räumlich ausgedehntere „Hülle“ (Polyphenylen-Dendrone und TEG-Substituenten) zurückgeführt werden, die den inneren PDI-Chromophor in Vergleich zu den Dendrimeren PDIG1(OH)₈, PDIG1(COOH)₈ und PDIG1(NH₂)₈ stärker abschirmt. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß insbesondere das hier verwendete Lösungsmittel Benzylalkohol in das Polyphenylen-

Dendrimergerüst eingelagert wird^[43] und sich somit selbst bei höheren Dendrimergenerationen in der Nähe des PDI-Chromophors befinden könnte. Weiterführende Studien werden allerdings noch notwendig sein, um die geringen FQY der funktionalisierten PDI-Dendrimere zu erklären. Im Hinblick auf das eigentliche Ziel dieses Abschnitts, die Synthese eines wasserlöslichen PDI-Chromophor mit einer hohen FQY in Wasser, läßt sich zusammenfassen, daß eine gute Wasserlöslichkeit durch die Anknüpfung von TEG-Substituenten erfolgreich verwirklicht werden konnte, der dargestellte Chromophor aber nur eine geringe FQY in Wasser aufweist und sich somit nicht für die Verwendung als Fluoreszenzsonde in wäßrigem Medium eignet. Für die von *Klok* synthetisierten, wasserlöslichen PDI-Chromophore mit einer Peptidhülle^[21] (vgl. *Abbildung 192*, Verbindung **5-1**) wurde bislang noch keine FQY berichtet; es bleibt allerdings zu vermuten, daß diese ebenfalls unter 50 % liegen dürfte. Anhand der in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse wird deutlich, daß für die erfolgreiche Entwicklung effizienter Fluoreszenzsonden auf Basis von Perylenfarbstoffen für Untersuchungen in wäßrigem Medium ein vollständig neues Konzept entworfen werden muß. Sehr wahrscheinlich ist eine, wenn auch im Idealfall nur geringe Reduktion der FQY in hydrophilen Lösungsmitteln unvermeidbar, so daß ein wichtiges Kriterium für die Synthese hochfluoreszenter Moleküle in der Erhöhung der Chromophorzahl liegen sollte. In diesem Zusammenhang bieten Dendrimere den Vorteil, daß ihre Oberfläche eine Vielzahl von Funktionen, so z.B. auch Chromophore, tragen kann. Im nachfolgenden Abschnitt soll somit versucht werden, bereits sehr fluoreszente Nanopartikel, wie die in den *Kapiteln 3* und *4* eingeführten, PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimere, nicht durch eine kovalente Anbindung von wasserlöslichkeitsvermittelnden Funktionen, sondern nicht-kovalent unter Verwendung von Detergenzien unter möglichst hohem Erhalt der Fluoreszenz ins wäßrige Medium zu überführen.

5.4 Farbstoff-substituierte Polyphenylen-Dendrimere als Fluoreszenzmarker

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die Funktionalisierung eines PDI-Chromophors mit hydrophilen Substituenten zu einer deutlichen Steigerung der Löslichkeit dieses Chromophors in polaren Medien wie beispielsweise Wasser führt. Nachteilig ist allerdings, daß die Überführung des PDI-Chromophors ins wäßrige Medium mit einer drastischen Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute einhergeht. Möchte man Rylenchromophore als Fluoreszenzmarker für sehr sensitive Fluoreszenzassays oder für die Visualisierung von biologischen Vorgängen heranziehen, dann ist eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als die bislang erreichten 15 % für PMI-PEG **5-6** und 20 % für PDIG1(TEG)₂₄ **5-20** (*Abschnitt 5.2 und 5.3*) wünschenswert. In diesem Abschnitt soll nun eine weitere Strategie zur Solubilisierung von Rylenchromophoren in polaren, protischen Lösungsmitteln verfolgt werden. Durch Verwendung eines geeigneten Detergenz soll versucht werden, leicht zugängliche, fluoreszente Polyphenylen-Dendrimere (vgl. *Kapitel 3.2*) in die wäßrige Lösung zu überführen. Um einer eventuellen Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute entgegenzuwirken, soll ein Polyphenylen-Dendrimer verwendet werden, das mehr als einen Chromophor auf seiner Oberfläche trägt. Weiterhin soll das fluoreszente Polyphenylen-Dendrimer eine biologisch aktive Funktion tragen, um die Verfügbarkeit dieser Funktion in einem möglichen supramolekularen Komplex bestehend aus Dendrimer und Detergenzmolekülen für eine Anbindung an Proteine zu studieren.

In der Vergangenheit wurden Detergenzien bereits erfolgreich angewendet, um beispielsweise Perylen-^[20] als auch dendritische Porphyrinchromophore^[44] in wäßriger Lösung zu solubilisieren oder Rhodamin 6G in Wasser zu stabilisieren^[45]. Porphyrinchromophore neigen ähnlich wie Rylenchromophore dazu, in polaren Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser, Aggregate auszubilden, wodurch die Fluoreszenzquantenausbeuten und die Lebensdauer des angeregten Zustands drastisch reduziert wird.^[46-48] Aus diesem Grund wurden verschiedene Versuche unternommen, Porphyrinchromophore im Inneren eines Dendrimers zu isolieren und so die Aggregationsneigung zu unterdrücken. Bei Verwendung aliphatischer Dendrimeräste konnte so eine vollständige Isolation des Chromophors ab der dritten bzw. vierten Generation erzielt werden. Um diesen Effekt zu verstärken wurde in jüngster Zeit versucht, diesen „dendritischen Effekt“ durch Verwendung eines geeigneten Detergenz zu erhöhen. So konnten die Aggregationsneigung bereits wasserlöslicher, dendronisierter Porphyrinchromophore unter Verwendung eines kationischen Detergenz unterdrückt werden, wodurch hochfluoreszente Chromophore erhalten wurden. Trotz dieser ersten Erfolge wurden

den Wechselwirkungen zwischen Dendrimeren und Detergenzien in den vergangenen Jahren wenig Beachtung geschenkt.^[49, 50]

Aufgrund der bereits beschriebenen Probleme, Rylenchromophore in wäßriger Lösung unter Erhalt der Fluoreszenz zu solubilisieren, soll im folgenden der Versuch unternommen werden, mittels eines geeigneten Detergenz diese Aufgabe zu bewältigen. Auf den relativ trivialen und bereits diskutierten Versuch, Rylenchromophore mittels eines geeigneten Detergenz zu solubilisieren, soll im folgenden nicht näher eingegangen werden. Vielmehr soll versucht werden, ein hydrophobes Polyphenylen-Dendrimer durch ein geeignetes Detergenz ins wäßrige Medium zu überführen. Das Dendrimer sollte idealerweise PMI-Substituenten auf der Oberfläche aufweisen, die als Sonde für die Effektivität eines Detergenz dienen können. Ein *optimales* Detergenz sollte dazu führen, das eine maximale Fluoreszenz der PMIs im wässrigen Medium erhalten bleibt. Weiterhin könnte das Vorhandensein eines biologisch aktiven Substituenten eine Aussage darüber ermöglichen werden, wie dicht die Hülle des Detergenz um das Dendrimer herum ist und ob ein derartiger supramolekularer Dendrimer-Detergenzkomplex für Assays, beispielsweise als Fluoreszenzmarker, Verwendung finden könnte. Um erste Studien zu vereinfachen, wäre die Anbindung einer biologisch aktiven Funktion wünschenswert, die einfach zugänglich ist und eine Anbindung an beispielsweise ein Protein mit einer hohen Bindungskonstanten ermöglichen würde. Im Hinblick auf das bereits gut untersuchte Biotin-Avidin-System, das sich durch eine hohe Bindungskonstante zwischen vier Biotinliganden pro Protein (Avidin) auszeichnet, würde sich somit die Anknüpfung eines Biotinsubstituenten anbieten.

Die Vorzüge von Dendrimeren allgemein, wie ihre hohe Anzahl an Oberflächenfunktionen, (Multifunktionalität) sollen im folgenden mit den einzigartigen Möglichkeiten von Polyphenylen-Dendrimeren, wie beispielsweise der Darstellung hochfluoreszenter Nanoteilchen (*Kapitel 3.2*) und der Desymmetrisierung gepaart werden, um einen „Superchromophor“ darzustellen, der in wäßrigem Medium für biologische Fragestellungen herangezogen werden kann. In *Kapitel 2* wurde die Desymmetrisierung, von Polyphenylen-Dendrimeren vorgestellt. Dieses Konzept ermöglicht die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren, die zwei unterschiedlichen Funktionen auf der Oberfläche tragen. In *Kapitel 3* wurde unter Anwendung dieses Synthesekonzepts ein Multichromophor mit zwei unterschiedlichen Chromophortypen in der Peripherie dargestellt. In diesem Abschnitt sollen nun Polyphenylen-Dendrimere mehrere PMI-Chromophore und einen Biotinsubstituenten auf der Oberfläche tragen. Hierfür wird auf die bereits gereiften Erkenntnisse aus dem *Kapitel 2*

(Desymmetrisierung von Polyphenylen-Dendrimern, Synthese von Cyclopentadienonbausteinen, die Ankergruppen oder Chromophore aufweisen) und *Kapitel 4* (unsymmetrische Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern mit mehreren PMI-Chromophoren) zurückgegriffen.

5.4.1 Synthese eines hydrophoben Multichromophors

Die Synthese eines unsymmetrisch substituierten Polyphenylen-Dendrimers soll zuerst am Beispiel einer ersten Dendrimergeneration durchgeführt werden. Um in der ersten Dendrimergeneration möglichst viele PMI-Substituenten einzuführen, aber gleichzeitig eine weitere Bindungsstelle für die zeitlich später erfolgende Funktionalisierung mit einem Cyclopentadienonbaustein, der eine Ankerfunktion trägt, zur Verfügung zu haben, wird der unsymmetrische Tetraederkernbaustein **2-6** verwendet. Dieser reagiert mit 3.75 Äquivalenten Cyclopentadienon **2-33**, das einen PMI-Chromophor trägt, zu der ersten Teilgeneration des Dendrimers **4-10c** (*Abbildung 138, Seite 193*). Die Abspaltung der verbleibenden Triisopropylsilylschutzgruppe erfolgt unter Verwendung von 2 Äquivalenten NH_4F , katalytischen Mengen Bu_4NF in THF und zwei Stunden Reaktionszeit. Die nachfolgende *Diels-Alder*-Cycloaddition mit einem Cyclopentadienonbaustein **2-23**, der einen Hydroxysubstituenten trägt, liefert das unsymmetrisch substituierte Dendrimer **5-22** mit drei PMI-Chromophoren und einer Hydroxyfunktion auf der Oberfläche.

Die Bindung von Biotin an das Protein Avidin ist stark von der Kettenlänge des Biotin-Abstandhalters abhängig: Ein hoher Abstand zwischen dem Dendrimer/Detergenz und dem Biotin-Substituenten führt zu einer stärkeren Bindung an Avidin oder Streptavidin.^[23] Aus diesem Grund wurde ein Biotinsubstituent gewählt, der bereits einen langen Abstandhalter aufweist. Biotinyl-6-aminocaprinsäure (Biotin-ACS, **5-23**, *Abbildung 227*) ist kommerziell erhältlich oder kann über eine dreistufige Reaktionssequenz in guten Ausbeuten dargestellt werden. **5-23** reagiert mit 3.5 Äquivalenten Biotin-ACS **5-23**, 3.5 Äquivalenten EDC und katalytischen Mengen DMAP in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus DCM und DMF (3:1) zu dem biotinfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimer **5-24**. Nach 7 Tagen ist die Reaktion beendet, die Reaktionsmischung wird mit Wasser und DCM gewaschen und anschließend weitere 7 Tage in DMF über eine Dialyse aufgereinigt. Man erhält einen roten Feststoff in 74 % Ausbeute. Dieser weist eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie DCM und THF aber nur eine sehr begrenzte Löslichkeit in Wasser oder Methanol auf.

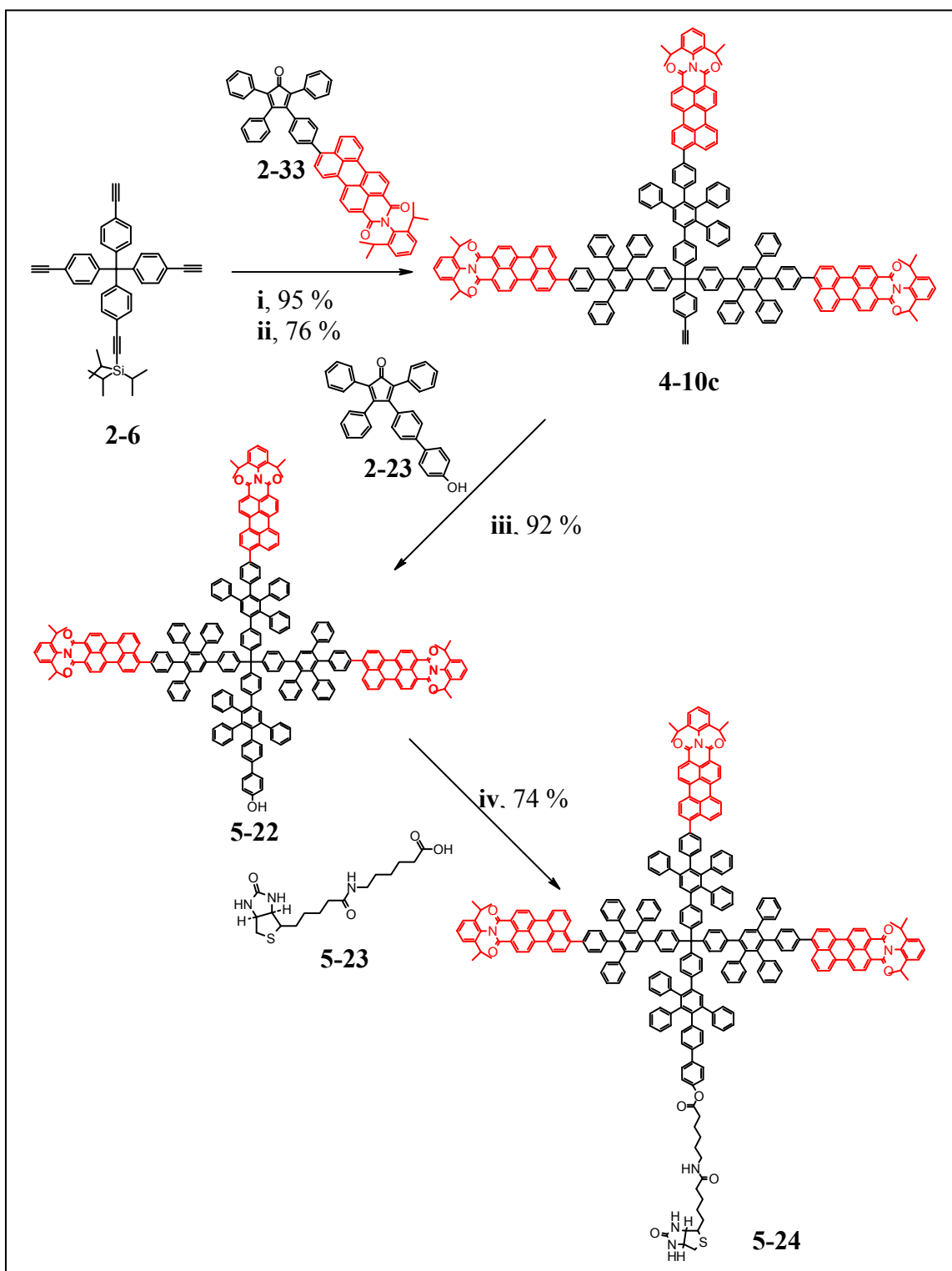


Abbildung 227: Reaktionssequenz zur Darstellung eines Polyphenylen-Dendrimers, das drei PMI-Chromophore und einen Biotinsubstituenten aufweist. i: 3.75 Äquivalente **2-33**, o-Xylol, 12 Stunden, ii: 2 Äquivalente NH_4F , Bu_4NF (katalytisch), THF, zwei Stunden, iii: 1.25 Äquivalente **2-23**, o-Xylol, 170°C , 12 Stunden, iv: 3.3 Äquivalente Biotin-ACS **5-23**, 3.5 Äquivalente EDC, DMAP (katalytisch), DCM/DMF (3:1), 7 Tage.

5.4.2 Charakterisierung des Dendrimers

5.4.2.1 Massenspektrometrie

Abbildung 228 zeigt das Maldi-Tof-Massenspektrum von **5-24**. Man erkennt nur ein einzelnes Signal, das einem Cluster von **5-24** und einem Natriumion $[M+Na^+]$ entspricht.

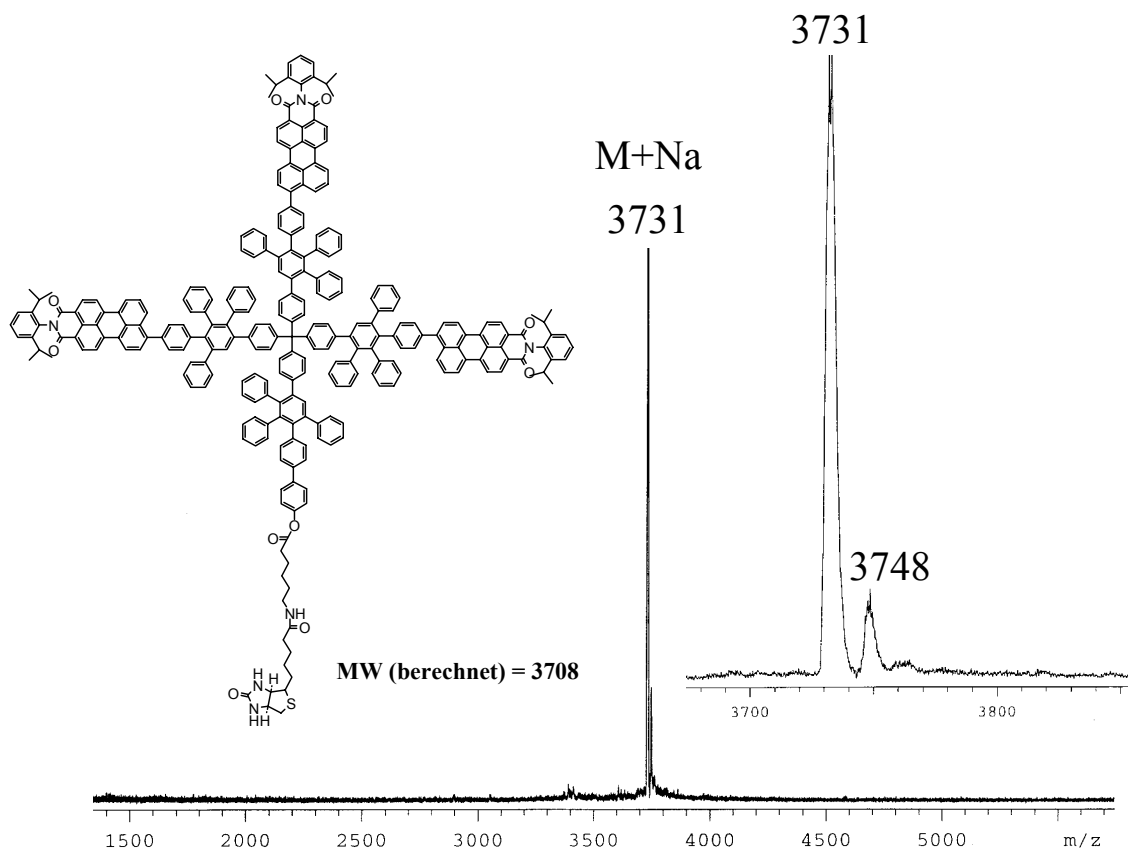


Abbildung 228: Maldi-Tof-Massenspektrum von **5-24**, das als Cluster $[M+Na^+]$ detektiert wird (Matrix: Dithranol)

Bei der Aufnahme des Maldi-Tof-Massenspektrums ist darauf zu achten, daß die verwendete Laserleistung nicht zu hoch gewählt wird, da ansonsten thermisch labile Bindungen, wie beispielsweise die in Esterbindung in **5-24** während des Verdampfungsprozesses bricht.^[51] Eine detaillierte Diskussion über den Meßvorgang und die Reinheit der Verbindung mittels einer Fragmentanalyse kann der Dissertation von *S. Trimpin* entnommen werden.^[51]

5.4.3 Mizellarisierung des Multichromophors

Die nachfolgend beschriebene Mizellarisierung des Multichromophors sowie die Bindungsassays an das Protein Streptavidin wurden in enger Zusammenarbeit mit *C. Basquin* am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Die Suche nach geeigneten Detergenzien ist so etwas wie die Suche nach der „Nadel im Heuhaufen“. Häufig müssen viele verschiedene Detergenzien getestet werden, bevor man ein „geeignetes“ gefunden hat. Für derartige Untersuchungen wurden zuerst aus der Literatur bekannte Detergenzien getestet, die zudem kommerziell erhältlich sind. Dem *Anhang* ist eine Zusammenstellung der hier verwendeten Detergenzien und der zugehörigen Strukturformeln zu entnehmen. Im folgenden soll ein geeignetes Detergenz ermittelt werden, durch das **5-24** in die wäßrige Lösung überführt werden kann. Diese Studien wurden in Zusammenarbeit mit *C. Basquin* am Institut durchgeführt. Für die Beurteilung eines geeigneten Detergenz ist wichtig, daß möglichst keine Aggregate gebildet werden, sondern sich nur ein einzelner Chromophor im Inneren der Mizelle befindet, damit keine Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgt. Eine Beurteilung der Solubilisierung mit dem menschlichen Auge ist nur schwer möglich, da Aggregate häufig eine so geringe Größe aufweisen, daß sie als eine homogene Lösung interpretiert werden. Aus diesem Grund soll eine Einschätzung der Güte eines Detergenz unter Zuhilfenahme eines konfokalen Mikroskops erfolgen, durch das die Lösung betrachtet wird.

5.4.3.1 Auswahl eines geeigneten Detergenz

Abbildung 229 zeigt eine Aufnahme von **5-24** in DMF unter einem konfokalen Mikroskop. Die Konzentration des gelösten Farbstoffs beträgt 50 nM und wurde über eine Verdünnungsreihe eingestellt. Die homogene Farbverteilung auf der Bildfläche deutet darauf hin, daß der Chromophor in DMF gut löslich ist und keine Aggregate ausgebildet werden.



Abbildung 229: **5-24** in DMF (50 nM) durch ein konfokales Mikroskop aufgenommen.

Um einheitliche Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wurden alle Löslichkeitstests unter den im folgenden aufgeführten standardisierten Bedingungen durchgeführt. Es wurden 100 µl des Dendrimers **5-24** aus einer Standardlösung von 1 mg/ml **5-24** in DMF (1mg/ml), 200 µl

des Detergenz und 900 µl einer Pufferlösung verwendet. Als erstes wurde der PBS-Puffer von *Wilbur et al.* getestet, der aus 0.14 M NaCl, 2.7 mM KCl, 10 mM Na₂HPO₄ und 1.8 mM KH₂PO₄ besteht und einen pH-Wert von 7.4 aufweist.^[52] In *Tabelle 33* sind die verwendeten Detergenzien aufgelistet und es ist des weiteren eine Beurteilung des Löslichkeits- und Aggregationsverhaltens angegeben. Das Zeichen „-“, steht für „keine Löslichkeit“ bedeutet, daß sofort nach Zugabe des Dendrimers **5-24** ein roter Niederschlag zu beobachten war. Ein scheinbar gelöstes Dendrimer wurde unter dem Fluoreszenzmikroskop hinsichtlich der Bildung von Aggregaten betrachtet.

Tabelle 33: Beurteilung der Solubilisierung von **5-24** in den untersuchten Detergenzien und Lösungsmitteln. + bedeutet, daß sich **5-24** in dem verwendeten Lösungsmittel löst, - bedeutet, daß **5-24** sich in diesem Lösungsmittel nicht löst. A bezeichnet das Vorhandensein Aggregaten unterschiedlicher Größe.

Detergenzien und Lösungsmittel	Löslichkeit	Aggregationsverhalten
SDS	+	A / HL
Tween 20	+	A / HL
Tween 60	+	A / HL
Ethanol	-	-
Cyclohexanol	-	-
Phenol	-	-
Isopropanol	-	-
Benzaldehyde	-	-
CHAPS	+	A / HL
Didodecyldimethylammoniumbromide	+	A / HL
Triton x-305	-	-
Brij 35	+	A / HL
n-Octylglucopyranoside	-	-
Polyethylene -polyethylene glycol	+	A / HL
Igepal	+	A / HL
Polyethylene glycol-polypropylene glycol- polyethylene glycol	+	A / HL
Nonidet P 40	+	A / HL

Abbildung 230 zeigt zwei unterschiedliche Lösungen des Dendrimers **5-24** bei Verwendung von zwei verschiedenen Detergenzien (links: SDS und rechts Tween 20), die mittels eines konfokalen Mikroskops aufgenommen wurden. In *Abbildung 230 links* wurde das Detergenz SDS verwendet, und man erkennt deutlich, daß die Lösung ausschließlich Aggregate aufweist. *Abbildung 230 rechts* wurde nach Verwendung von Tween 20 aufgenommen und deutet auf einen recht homogen gelösten Farbstoff hin. Die beiden Darstellungen sollen die optisch getroffene Beurteilung des Aggregationsverhalten aus *Tabelle 33* verdeutlichen.

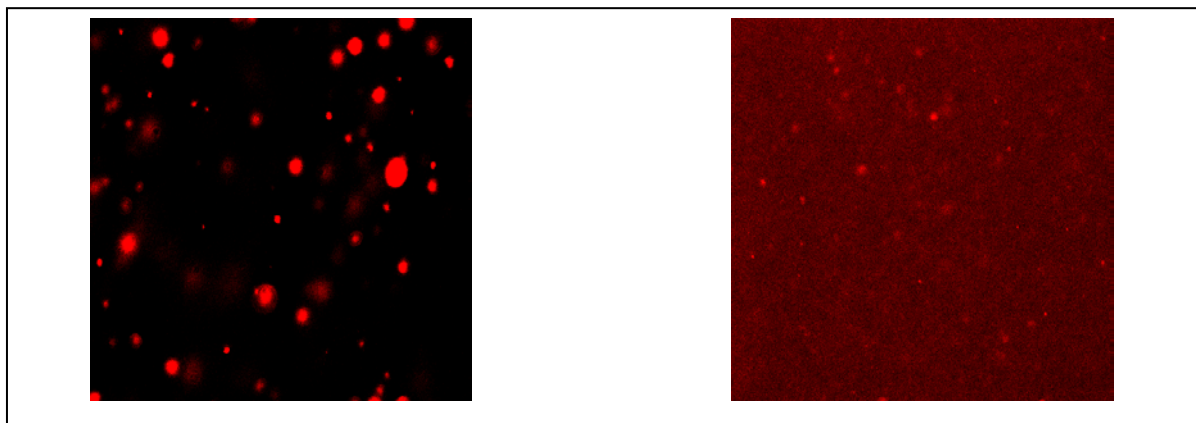


Abbildung 230: Solubilisierung des Dendrimers **5-24** in zwei unterschiedlichen Detergenzien. Links: Verwendung des Detergenz SDS, man erkennt deutlich die Ausbildung von Aggregaten. Rechts: durch die Verwendung von Tween 20 wird eine weitgehend homogene Lösung erhalten.

Erste Experimente zeigten bereits, daß Tween 20 (vgl. *Abbildung 230*) augenscheinlich die vielversprechendsten Resultate lieferte. Eine Hauptschwierigkeit bei der Verwendung von Detergenzien besteht allerdings darin, reproduzierbare Bedingungen zu finden, da viele Parameter in das System einfließen. Im folgenden soll die Optimierung der Bedingungen für eine erfolgreiche Mizellarisierung kurz zusammengefaßt werden.

5.4.3.2 Ermittlung der Bedingungen für die optimale Mizellarisierung

Allgemeine Bedingungen

Es wurde beobachtet, daß weniger Aggregate gebildet werden, wenn die Lösung des Detergenz zuerst zu der Dendrimerlösung gegeben wird und erst dann die Pufferlösungen unter langsamen Rühren hinzugefügt wird. Das erscheint auch sinnvoll, da andernfalls die Zugabe der Pufferlösung zu einer sofortigen Aggregation des Dendrimers führen würde, die durch Zugabe des Detergenz nicht mehr vollständig zerstört werden kann. Das Rühren der Lösung zeigt eher negative Effekte. Je mehr die Lösung gerührt wird, desto größere

Aggregate werden gebildet. Weiterhin wurde versucht, bestehende Aggregate durch Zugabe von SDS zu verkleinern oder zu zerstören. Hierfür wurde zu der Standardlösung SDS-Detergenz gegeben und die Lösung ein bis zehn Minuten mit Ultraschall behandelt. Diese Prozedur führte nur zu einer Verkleinerung der Größe der Aggregate, was allerdings auch daher rühren könnte, daß das Dendrimer im Ultraschallbad zerstört wird. Ähnliche Beobachtungen wurden von einer anderen Arbeitsgruppe an ähnlichen Dendrimern bereits berichtet.^[53]

Einfluß der Pufferlösung

In der Literatur wurden bereits verschiedene Pufferlösungen als Medium für eine Anbindung von Biotin an Avidin berichtet.^[54, 55] Im folgenden soll der Einfluß von drei häufig verwendeten Pufferlösungen auf die Mizellarisierung des Dendrimers **5-24** untersucht werden.

Tabelle 34: Verwendung von drei unterschiedlichen, literaturbekannten Pufferlösungen

Puffer A : 20 mM Tris Cl	Puffer B : 10 mM Tris Cl	Puffer C : 20 mM Tris Cl
150 mM NaCl	150 mM NaCl	150 mM NaCl
5 mM EDTA		5 mM EDTA
0,01 % Tween 20 (w/v)		
0,1 mg/mL Bovine Serum		
Albumin		
pH = 7,5	pH = 7,3.	pH = 7,5

Die Pufferlösungen wurden für jedes der in *Tabelle 33* aufgeführten Detergenzien verwendet. In allen Fällen wurden die besten Resultate mit dem Detergenz Tween 20 erzielt. Die Aufnahmen der Lösungen zeigen, daß das Dendrimer in allen drei Pufferlösungen nicht aggregiert vorliegt (vgl. *Abbildung 231*).

Die optimalen Bedingungen für eine erfolgreiche Mizellarisierung ohne die Ausbildung von Aggregaten sind somit die folgenden: Man verwendet eine Lösung des Dendrimers in DMF und fügt das Tween 20-Detergenz hinzu, damit sich die Detergenzmoleküle um einzelne Dendrimere anordnen. Anschließend wird die Pufferlösung hinzugefügt und die gesamte Lösung langsam gerührt. Als Puffer können alle hier getesteten Lösungen verwendet werden.

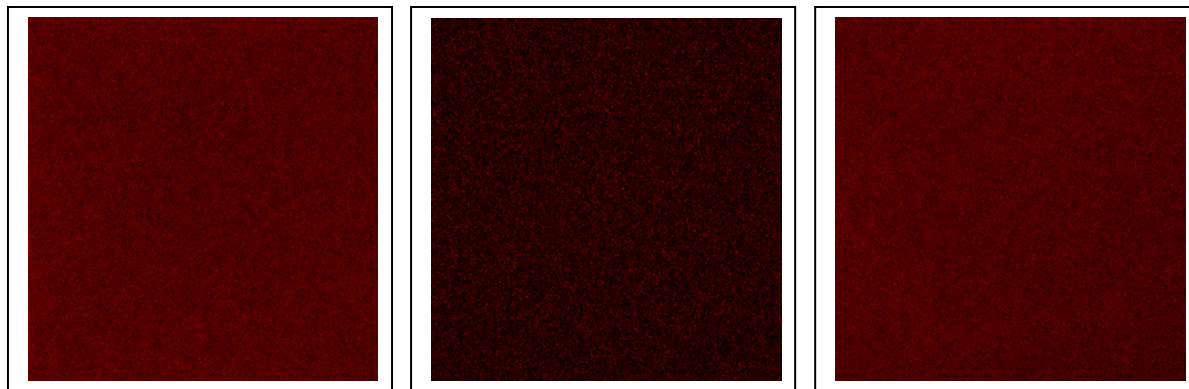


Abbildung 231: Alle drei Lösungen wurden bei Anwesenheit des Detergenz Tween 20 unter den oben beschriebenen Standardbedingungen mittels eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops aufgenommen. Links: Dendrimer **5-24** in der Pufferlösung A. Mitte: Dendrimer **5-24** in der Pufferlösung B. Rechts: Dendrimer **5-24** in der Pufferlösung C.

Benötigte Menge an Detergenz

Weiterhin wurde die minimal benötigte Konzentration des Tween 20-Detergenz in allen drei Pufferlösungen bestimmt. Die Konzentration des Dendrimers betrug hierbei 50 nM. *Abbildung 232* zeigt exemplarisch Fluoreszenzaufnahmen einer derartigen Meßreihe in der Pufferlösung A. Man erkennt deutlich, daß bei einer Minimalkonzentration des Detergenz von 17 % noch keine Aggregate vorhanden sind. Wird die Konzentration an Tween 20 weiter erniedrigt, steigt die Anzahl und Größe der Aggregate sichtbar an. Für nachfolgende Studien wird dementsprechend eine Konzentration von 17 % verwendet werden.

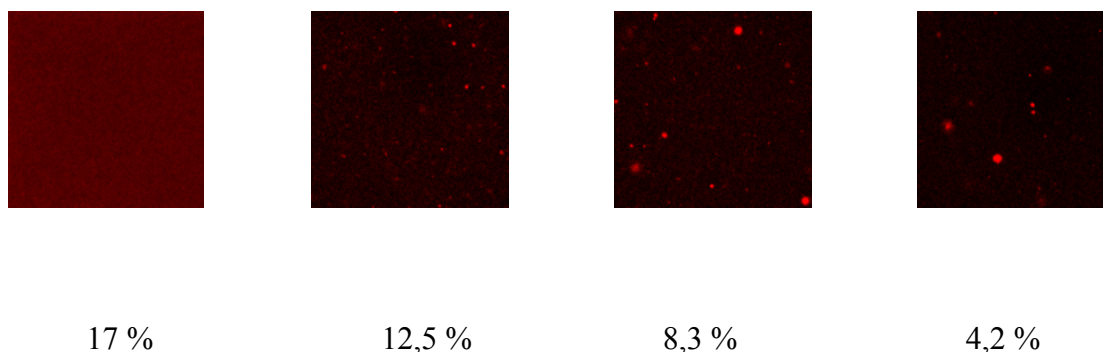


Abbildung 232: Fluoreszenzbilder des Dendrimers **5-24** nach Zugabe der angegebenen Menge an Detergenz in der Pufferlösung A.

Variation der Dendrimerkonzentration

Mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie läßt sich die Anzahl der Partikel im Probenvolumen mit der Konzentration des Dendrimers in Beziehung setzen. Bei diesem Experiment beobachtet man einzelne fluoreszente Dendrimere, die in Abhängigkeit von ihrer Größe (von der Größe der Aggregate) mehr oder weniger schnell ins Probenvolumen diffundieren (je größer der supramolekularer Komplex ist, desto niedriger ist die zugehörige Diffusionskonstante). Um einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Konzentration des Analyten aufstellen zu können, bedient man sich einer Korrelationsfunktion $g(t)$. Eine kurze Einführung in diese Meßmethode einschließlich der benötigten Gleichungssysteme und der Bedeutung von $G(t)$ ist dem *Anhang* zu entnehmen. *Abbildung 233* zeigt exemplarisch die experimentell ermittelte Korrelationsfunktion $G(t)$ (vgl. *Anhang*) in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Partikel im Probenvolumen. Hierbei wurden eine konstante Menge Tween 20 (17 %) und die Pufferlösung A verwendet. Eine Zunahme der Konzentration des Dendrimers **5-24** bewirkt eine Abnahme der Korrelationsfunktion $G(t)$ und somit eine Zunahme der Partikelzahl. Daraus folgt, daß bei einer geringen Dendrimerkonzentration eine maximale Anzahl an Partikeln vorliegt, d. h. im Extremfall wird jeweils nur ein Dendrimermolekül von den Detergenzmolekülen solubilisiert. Je höher die Dendrimerkonzentration bei gleichbleibender Menge an Detergenz ansteigt, desto ausgeprägter ist die Neigung der Dendrimere zu aggregieren.

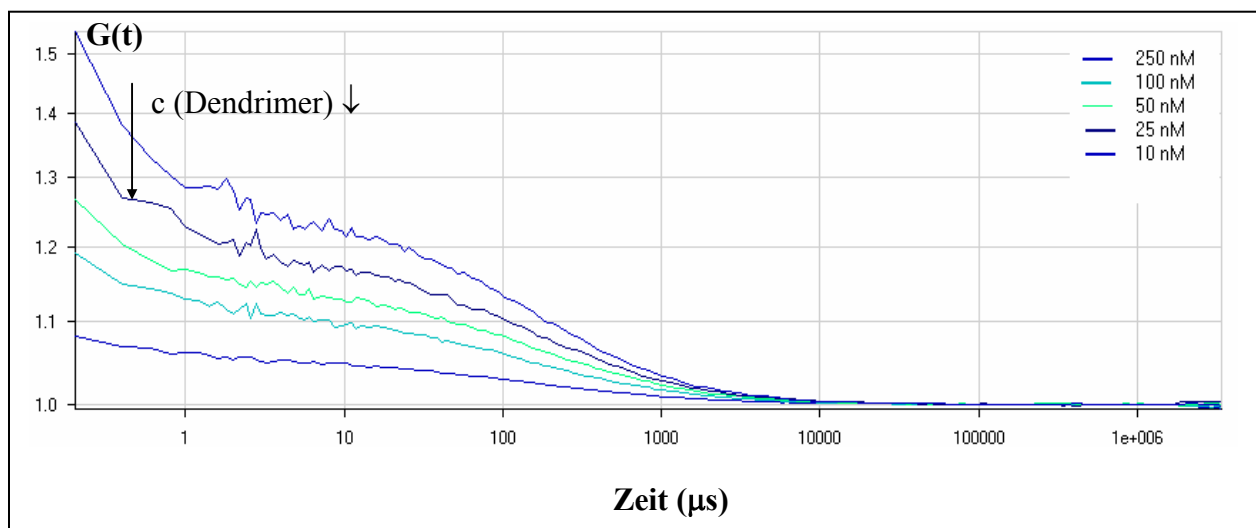


Abbildung 233: Korrelationsfunktionen $G(t)$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit τ der Partikel im Probenvolumen.

Abbildung 234 zeigt die Partikelzahl in Abhängigkeit von der Konzentration des Dendrimers in den drei verschiedenen Pufferlösungen. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen.

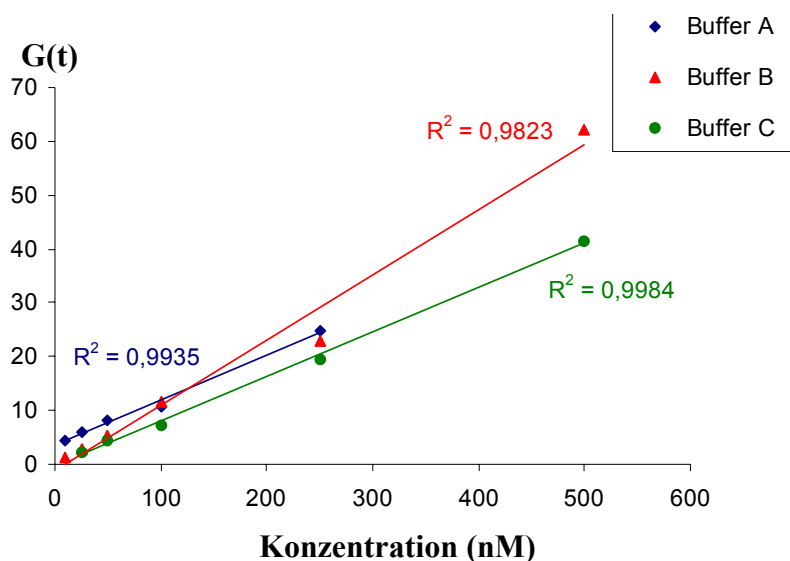


Abbildung 234: Zusammenhang der Korrelationsfunktion $G(t)$ und der Konzentration des Dendrimers **5-24** für verschieden Pufferlösungen.

Die Kenntnis der minimalen Menge an Detergenz, die nötig ist, um eine homogene Solubilisierung des Dendrimers zu erreichen (17 %), ermöglicht die Berechnung der minimalen Anzahl an Detergenzmolekülen, die durchschnittlich mit einem Molekül **5-24** einen supramolekularen Komplex bilden.

Oben wurde bereits gezeigt, daß eine 50 nM Dendrimerlösung 17 % Detergenz enthalten muß, damit man eine homogene Lösung ohne Aggregate erhält. Somit beträgt das Verhältnis zwischen dem Dendrimer **5-24** und den benötigten Tween-Molekülen 0.15, d.h. ein Molekül **5-24** ist von ca. sechs Moleküle Tween 20 umgeben.⁹ In diesem Fall ordnen sich die Detergenzmoleküle wahrscheinlich oktaedrisch um das Dendrimer herum an (Visualisierung dieser Anordnung siehe weiter unten, *Abschnitt 5.4.4.2*).

⁹ Tween 20: 200 µl in 1200 µl Gesamtvolumen ($M = 1228 \text{ g/mol}$, $d = 1,95 \text{ kg/l}$). Daraus folgt:
 $C_{\text{Detergenz}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Dendrimer: 100 µL in 1200 µl Gesamtvolumen ($M = 3731 \text{ g/mol}$, $d = 1 \text{ mg/ml}$). Daraus folgt:
 $C_{\text{Dendrimer}} = 0,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

5.4.4 Charakterisierung des supramolekularen Detergenz/Dendrimer-Komplex

5.4.4.1 Optische Charakterisierung

Die Messung der Absorptions- und Emissionsspektren erfolgte unter den oben ermittelten Bedingungen für eine optimale Mizellarisierung von **5-24**. Weiterhin wurden die Spektren in den drei bekannten, unterschiedlichen Pufferlösungen A, B und C aufgenommen. Die Form der Absorptionsspektren des mizellarierten Dendrimers ähnelt der Modellverbindung **4-22** ohne Biotinsubstituenten (TdG1p-PMI₃ aus *Kapitel 4.2.2.1*) in Toluol aus *Abbildung 113*. Im Gegensatz zum aggregierten PMI-Chromophor **5-6** in wässriger Lösung sind hier zwei Absorptionsmaxima deutlich zu erkennen, was darauf hinweist, daß keine Aggregate in der Lösung vorliegen sollten. Die beiden Absorptionsmaxima liegen bei 500 und 522 nm und sind somit verglichen mit **4-22** in Toluol um maximal 5 nm bathochrom verschoben. Im Gegensatz zu dem mizellarierten Dendrimer **5-24**, das ein Emissionsmaximum bei ca. 601 nm aufweist, zeigt das Emissionsspektrum der Modellverbindung TdG1p-PMI₃ **4-22** in Toluol zwei Emissionsmaxima bei 560 und 595 nm. Diese spektrale Verschiebung könnte auf eine Interaktion der PMI-Chromophore mit dem Detergenz oder auf eine Solvatochromie aufgrund einer unterschiedlich polaren Umgebung in der Nähe der PMI-Substituenten in der Mizelle im Vergleich zu dem unpolaren Lösungsmittel Toluol zurückgeführt werden. In *Kapitel 5.2* wurden die optischen Eigenschaften des wasserlöslichen Chromophors PMI-PEG **5-6** diskutiert, welches in wässriger Lösung als Aggregat vorliegt. Dieses wies im Gegensatz zu dem mizellarierten Dendrimer ein strukturloses Absorptionsspektrum mit nur einem Absorptionsmaximum bei 499 nm auf und das Emissionsspektrum war deutlich bathochrom verschoben. Auch weisen die mizellarierten Dendrimere vergleichsweise hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf. Man kann also davon ausgehen, daß **5-24** nicht-aggregiert in der Lösung vorliegt und die beobachteten Abweichungen vom Verhalten des Dendrimers **5-24** in Toluol auf die Anwesenheit von Detergenzmolekülen und eine von Toluol verschiedene polare Umgebung zurückzuführen sind.

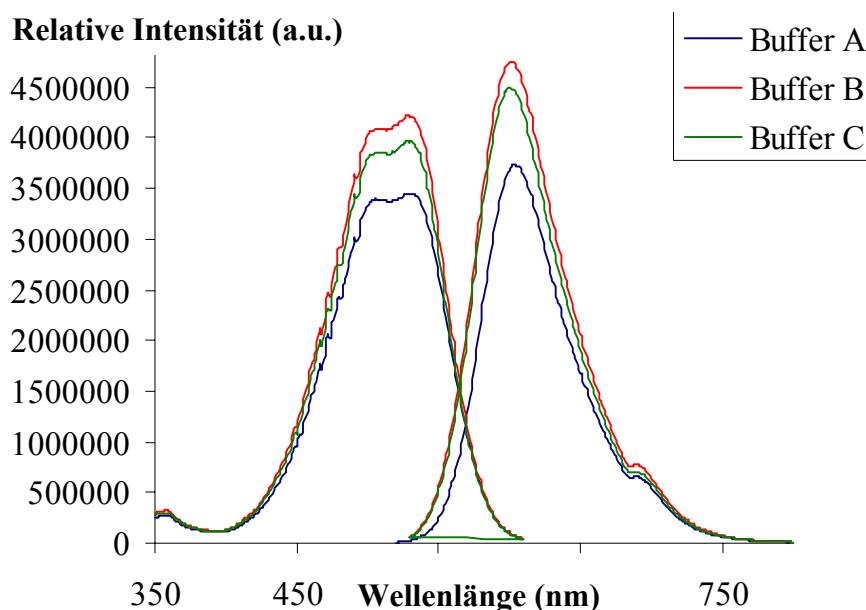


Abbildung 235: Optische Spektren des Dendrimers **5-24**, 17 % des Tween 20-Detergenz und den drei unterschiedlichen Pufferlösungen A, B, C unter den oben beschriebenen Standardbedingungen.

Tabelle 35 gibt einen Überblick über die optischen Daten von **5-24** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die angegebenen Zahlenwerte der Fluoreszenzquantenausbeuten beziehen sich jeweils auf einen PMI-Chromophor. Ein Molekül **5-24** in DMF besitzt also eine dreimal höhere Quantenausbeute als ein Rhodamin6G-Chromophor ($\phi_F = 0.89$ in Wasser). Ein PMI-Chromophor der mizellarierten Dendrimere weist eine verhältnismäßig hohe Fluoreszenzquantenausbeute zwischen 50 und 70 % auf, besonders wenn man diesen Wert mit den Quantenausbeuten von PMI-PEG **5-6** ($15 \% \pm 0.1$) und PDI(TEG)₂₄ ($19 \pm 0.1 \%$) vergleicht.

Tabelle 35: Optische Daten des Dendrimers **5-24** in Wasser ($\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$).

	Absorptionsmaximum [nm]	Emissionsmaximum [nm]	Fluoreszenzquanten -ausbeute [%]
Puffer A	501, 523*	602	57 ± 0.1
Puffer B	500, 522*	601	62 ± 0.1
Puffer C	500, 522*	602	65 ± 0.1
Dendrimer 5-24, DMF	517	580	90 ± 0.1
Dendrimer 5-24, Toluol	495, 520	560, 595	98 ± 0.1

* Sattelpunkt

5.4.4.2 Bestimmung der Größe der Mizellen

Die relative Größe der Mizellen kann unter Verwendung verschiedener Techniken abgeschätzt werden.

Lichtstreuung

Die Ergebnisse aus der Lichtstreuung lieferten eine Molekülgröße von ca. 8.5 nm für eine Mizelle. Aus diesem Wert kann man bereits schließen, daß sich nur ein Dendrimer im Inneren der Mizelle befindet.

Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie (FCS)

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Radius der Mizellen auch über die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie abgeschätzt werden kann. Die Größe eines Moleküls wird bei dieser Technik indirekt aus der spezifischen Diffusionskonstanten berechnet. Große Moleküle weisen i.d.R. eine niedrigere Diffusionskonstante als kleinere Moleküle auf. Für diese Messungen wurde eine Konzentration des Dendrimers von 50 nM und unterschiedliche Pufferlösungen verwendet.

Tabelle 36: Radius des mizellarisierten Dendrimers **5-24** in unterschiedlichen Pufferlösungen.

Pufferlösung	Diffusionszeit (μ s)	Radius (nm)
A	208	$5,81 \pm 0,31$
B	231	$7,84 \pm 0,52$
C	199	$5,43 \pm 0,32$

Tabelle 36 kann man entnehmen, daß der Radius der Mizellen ungefähr 5.5 nm beträgt. Dieser Zahlenwert weist dieselbe Dimension auf wie der über die Lichtstreuung ermittelte Wert. Allerdings kann man diesen Daten keine Information über die Struktur der Mizelle entnehmen. Hierfür sollten sich insbesondere Molekülmechanikrechnungen eignen, die einen Einblick in die Größe des Dendrimers und des Detergenz separat voneinander und eines Komplexes beider Komponenten liefern können. Eine optimierte Struktur der Mizelle kann unter Verwendung der experimentell ermittelten Größen eine visuelle Darstellung des Komplexes liefern.

Molekülmechaniksimulation

Um eine möglichst realistische Darstellung der dendronisierten Mizelle zu erhalten, wird zuerst das Polyphenylen-Dendrimer **5-24**, wie bereits in Kapitel 4.2.2.3 beschrieben, unter Verwendung des MM+-Kraftfelds des Programmpackets *HyperChem*. 6.0 optimiert. Anschließend erfolgt die Minimierung des Tween-Detergenz unter Verwendung derselben Methode. Der Radius des Dendrimers beträgt ca. 2.8 nm (von der Mitte des Tetraederkerns bis zur Spitze des PMI-Chromophors gemessen). Tween 20-Moleküle weisen eine ungefähre Länge von 3-4.5 nm auf. Eine Kombination dieser Zahlenwerte unter der Berücksichtigung, daß die experimentellen Ergebnisse einen Radius von ungefähr 5 nm lieferten, läßt die Vermutung zu, daß sich die Tween 20-Moleküle teilweise in den hydrophoben „Taschen“ des Polyphenylen-Dendrimers befinden. *Abbildung 236* zeigt eine visuelle Darstellung der dendritischen Mizelle, die auf den experimentellen Daten basiert.

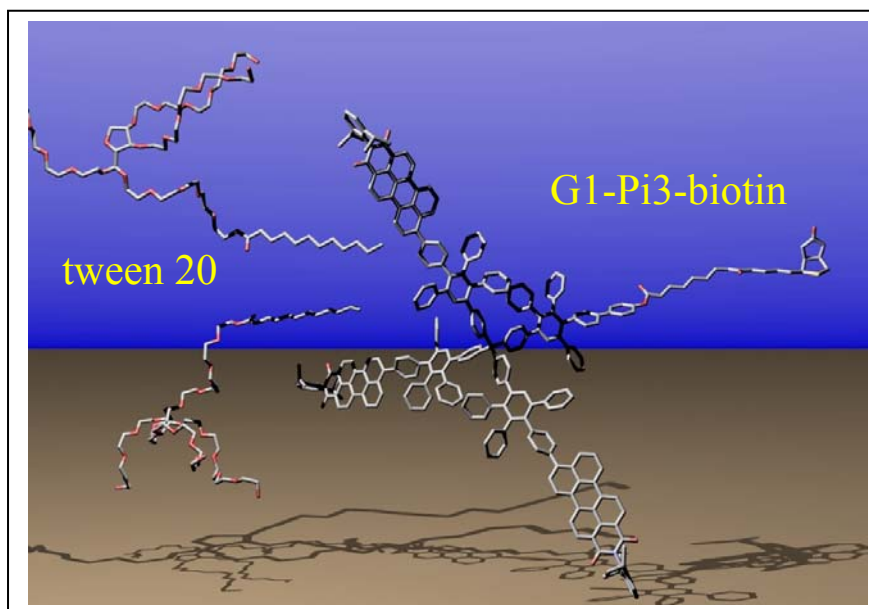


Abbildung 236: Schematische Darstellung des Dendrimer/Detergenzkomplexes.

Die experimentell ermittelte minimale Anzahl an Detergenzmolekülen, die durchschnittlich nötig sind, um ein Dendrimer zu solubilisieren, ergab den Zahlenwert sechs. Setzt man nun diesen Wert mit der schematischen Darstellung der Mizelle aus *Abbildung 236* in Beziehung, so erhält man eine nahezu oktaedrische Anordnung der Tween-Moleküle im Dendrimer. Eine oktaedrische Anordnung des Detergenz führt somit zu einer mizellaren Struktur, in der das Dendrimer bereits optimal von der Umgebung abgeschildert ist.

5.4.5 Stabilität der Mizellen

Bis jetzt konnte gezeigt werden, daß ein hydrophobes Polyphenylen-Dendrimer unter Verwendung des Detergenz *Tween 20* in Wasser erfolgreich solubilisiert werden kann. Die so erhaltenen Mizellen weisen eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute auf, die sie besonders attraktiv als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen erscheinen läßt. Eine unbedingte Voraussetzung für derartige Anwendungen ist eine ausreichende Stabilität der Mizellen in biologischen Systemen, die in der Regel auch Proteine, Antikörper etc. aufweisen. Im folgenden sollen somit erste Studien bezüglich der Stabilität der Mizellen in Gegenwart von Komplexatoren (EDTA), Rinderserumalbumin (BSA), Immunglobulin G, Fibrinogen und menschliches Serum getestet werden. Für diese Studien werden der unter Standardbedingungen hergestellten homogenen Dendrimerlösung eine Lösung bestehend aus 1 mg/ml der oben genannten Komponenten zugefügt, und die Lösung wird vier Tage inkubiert. Anschließend werden die optische Dichte und die Fluoreszenz der Lösungen untersucht und mit einer „Blindprobe“, die nur das Dendrimer, das Detergenz und die Pufferlösung enthält, verglichen. *Abbildung 237* zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen.

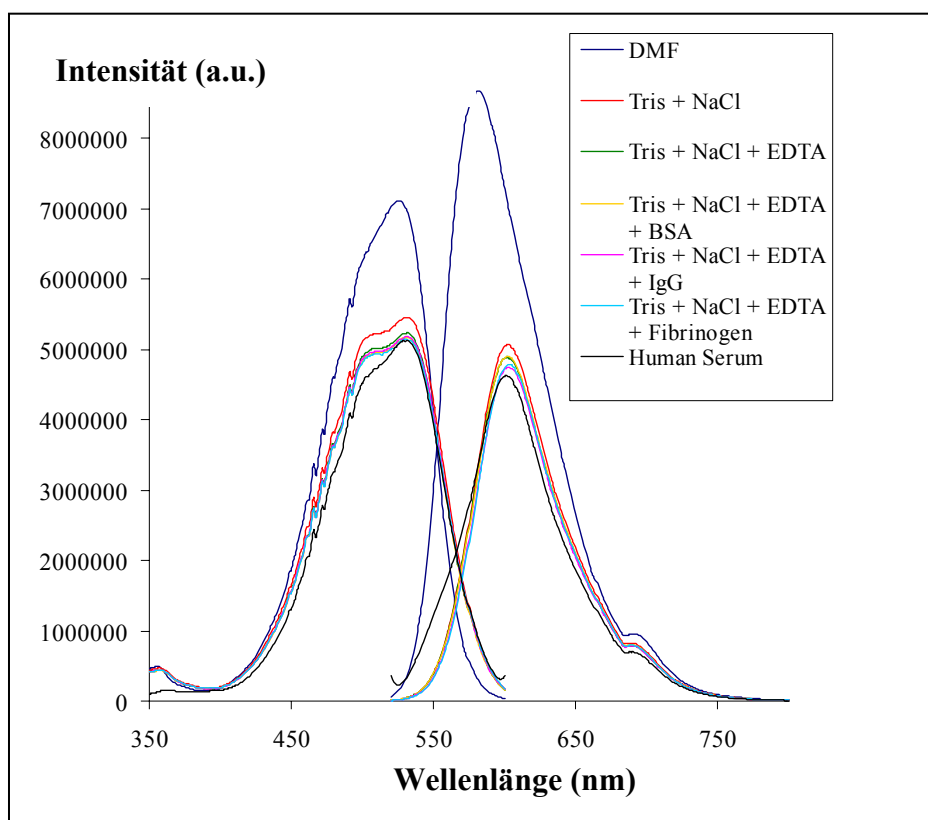


Abbildung 237: Fluoreszenzintensität in Anwesenheit von Proteinen. a) **5-24** in DMF, b) **5-24** c) **5-24**, BSA d) **5-24**, IgG e) **5-24**, Fibrinogen, f) Human Serum.

Man erkennt zwar eine deutliche Abnahme der optischen Dichte und der Emissionsintensität, allerdings weisen alle Lösungen, denen die oben genannten „Fremdkomponenten“ zugeführt wurden, nahezu dieselben optischen Spektren auf. Die Fluoreszenz wird durch keinen der Fremdstoffe vollständig gelöscht. Diese ersten Ergebnisse ermutigen für nachfolgende Untersuchungen *in vivo*, die derzeit vorbereitet werden.

5.4.6 Anbindung an Avidin: Studien zur biologischen Aktivität des Komplexes

Die oben demonstrierte Stabilität der Mizellen in Gegenwart von Proteinen ermöglicht nun die Untersuchung, ob der Biotinligand des Dendrimers trotz einer Mizellarisierung für eine Anbindung an das Protein Streptavidin herangezogen werden kann. Für erste Studien wird Streptavidin verwendet, das einen Cyaninfarbstoff trägt (Cy 5). Hierdurch ist es möglich, die Anbindung der Mizelle an das Protein mittels Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie (FCS) zu verfolgen. Streptavidin und 1 bis 2 mM des mizellarisierten Dendrimers werden unter den Standardbedingungen 10 Minuten inkubiert. Danach werden sie in das Probenvolumen gegeben und auf zwei verschiedenen Kanälen beobachtet. Im ersten Kanal wird selektiv der Cyaninfarbstoff bei 633 nm angeregt. Im zweiten Kanal können die PMI-Chromophore bei 488 nm unabhängig von dem Cyaninfarbstoff angeregt und beobachtet werden. Die Anregung der unterschiedlichen Chromophore geschieht hierbei zeitgleich. Anschließend werden die Fluoreszenzantworten der Chromophore übereinander gelegt. *Abbildung 238* zeigt das Ergebnis dieser Messung. Im ersten Bild erkennt man den Ort der Emission des Cy5-Chromophors und im zweiten das Emissionslicht der PMI-Chromophore. Die Farbe der Signale in Kanal 1 und 2 wurde zufällig gewählt und hat in diesem Fall keine Bedeutung. Im dritten Bild ist das Ergebnis der Superposition beider Emissionsantworten abgebildet. Anhand der ersten beiden Bilder erkennt man bereits, daß die Emission beider Chromophore, die separat angeregt werden konnten, von den gleichen Positionen im Probenvolumen erfolgt. Das dritte Bild liefert den Beweis, daß Streptavidin und Dendrimer in dem hier gezeigten Detektionsbereich gemeinsam nachgewiesen werden können. Im dritten Bild soll die hellblaue Farbe die spektrale Vermischung der willkürlich zugewiesenen Farben der Emissionsantwort der PMI-Chromophore und des Cy5-Chromophors veranschaulichen. Ggesetzt den Fall, einzelne Dendrimermoleküle würden an einer separaten Stelle vorliegen, an der sich kein Cy5-Chromophor befindet, dann würde man im dritten Bild ein grünes und kein hellblaues Signal detektieren können. Diese ersten Messungen deuten bereits darauf hin, daß der Biotinligand des Dendrimers für eine Anbindung an das Protein zu Verfügung steht und sich somit nicht im Inneren der Mizelle verborgen befindet. Weitere Studien werden folgen,

die diese hier präsentierten, vorläufigen Ergebnisse vervollständigen sollen. So soll das Molekulargewicht des Dendrimer-Streptavidin-Komplexes mittels einer SDS-Gelelektrophorese ermittelt werden. Aus einem derartigen Versuch könnte auch die Beladung des Proteins mit dem Dendrimer bei unterschiedlichen Dendrimer/Proteinkonzentrationen ermittelt werden.

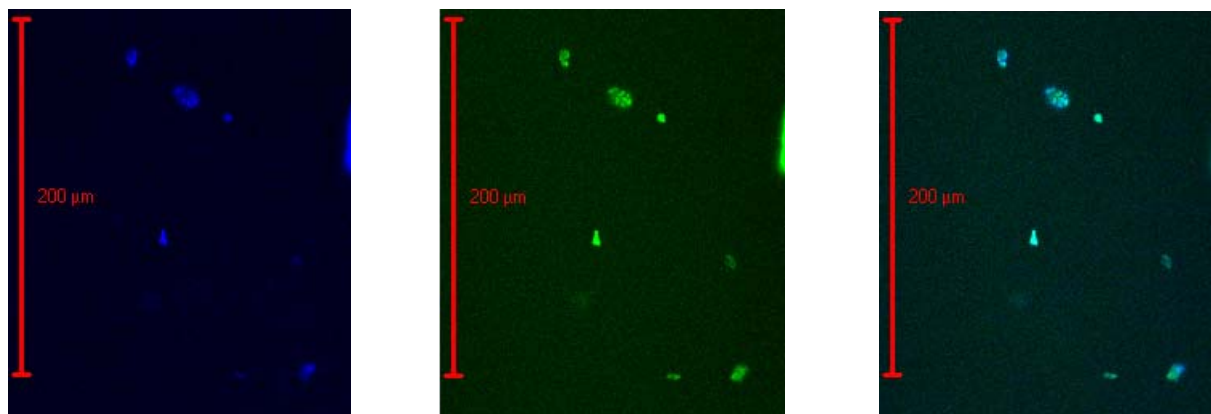


Abbildung 238: FCS-Messung einer Lösung bestehend aus dem mizellarisierten Polyphenylen-Dendrimer und dem Protein Streptavidin, das einen Cyaninfarbstoff trägt. Links: Kanal 1 für die Emission des Cyaninfarbstoffs ($\lambda_{\text{exc.}} = 633 \text{ nm}$). Mitte: Kanal 2 für die Emission der PMI-Chromophore ($\lambda_{\text{exc.}} = 488 \text{ nm}$). Rechts: Superposition der Antworten aus den Bildern links und aus der Mitte.

5.4.7 Bewertung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wurde die erstmalige Synthese eines Polyphenylen-Dendrimers präsentiert, das drei PMI-Chromophore und einen Biotinsubstituenten auf der Oberfläche trägt. Für dieses hydrophobe Makromolekül konnte ein geeignetes Detergenz, *Tween 20*, gefunden und optimale Bedingungen herausgearbeitet werden, die eine homogene Solubilisierung in Wasser ermöglichen. Bei einer minimalen Detergenzkonzentration von 17 % wird ein Dendrimer von im Mittel sechs Detergenzmolekülen oktaedrisch umgeben. Die Detergenzmoleküle befinden sich dabei teilweise in den hydrophoben „Taschen“ des Dendrimers. Dieser supramolekulare Komplex zeigt eine räumliche Ausdehnung von ca. 8 bis 10 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute des mizellarisierten Dendrimers ist vergleichsweise hoch; jeder PMI-Chromophor weist eine Quantenausbeute von 50 bis 70 % auf. Daraus folgt, daß es sich bei dem hier präsentierten Multichromophor auch in wäßriger Lösung um einen hochfluoreszenten Komplex handelt. Dieser erwies sich selbst in Gegenwart von Proteinen und starken Komplexbildungsreagenzien als stabil, und es konnte somit in einem ersten Assay die erfolgreich Anbindung an das Protein Streptavidin verfolgt werden. Hierbei entsteht ein

supramolekularer Komplex aus Polyphenylen-Dendrimer, Detergenz und einem Protein. Das für diese Studien verwendete Polyphenylen-Dendrimer ist synthetisch verhältnismäßig leicht zugänglich, da keine dritte Funktionalität am Dendrimer für eine kovalente Anbindung der wasserlöslichkeitsvermittelnden Gruppen erforderlich ist.

Es muß an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß die Darstellung eines monodispersen, fluoreszenten Makromoleküls, das sich durch Wasserlöslichkeit, die nicht von den äußeren Bedingungen abhängig ist (d.h. kovalente Anbindung der löslichkeitsvermittelnden Gruppen), auszeichnet und biologisch aktive Substituenten trägt, nach wie vor eine wichtige Herausforderung darstellt. Interessante Konzepte zur Einführung von Wasserlöslichkeit unter Erhalt der Fluoreszenz könnten auf Polyphenylen-Dendrimeren beruhen, die beispielsweise mehrere unsymmetrisch funktionalisierte PDI-Chromophore oder PMI-Chromophore auf der Oberfläche tragen, wobei die peripheren Chromophorsubstituenten selbst weitere Funktionen tragen, an die kovalent Ethylenglykolsubstituenten geknüpft werden können. Ein Synthesekonzept, das Multifunktionalität, biologisch-aktive Ankergruppen und kovalent-verknüpfte, hydrophile Endfunktionen in sich vereint, ist bereits Gegenstand weiterer Untersuchungen.^[56]

5.5 Resümee

Ziel dieses Kapitels war es, Perylenchromophore für Anwendungen in wäßrigen Systemen nutzbar zu machen und weiterhin ihren Einsatz als Fluoreszenzsonden in biologischen Systemen zu beleuchten. Hierfür wurden drei unterschiedliche Wege beschritten: Zuerst wurde an einen PMI-Chromophor auf einem synthetisch einfachen Weg eine Polyethylenglykolkette geknüpft, wodurch dieser wasserlöslich wurde. Die Fluoreszenzquantenausbeute (FQY) des PMI-Chromophors änderte sich deutlich in Abhängigkeit von der Polarität des Mediums, in hydrophober Umgebung konnte eine maximale FQY von nahezu eins und in Wasser eine minimale FQY von 15 ermittelt werden, wodurch der Einsatz dieses Chromophors als „Polaritätssonde“ ermöglicht wurde. Daraufhin wurde als eine erste Anwendung die Inkorporation des PMI-Chromophors in hydrophobe Zellkompartimente vorgestellt. Erste Studien deuten darauf hin, daß Membranen unterschiedlicher Zelllinien homogen und über einen langen Zeitraum hinweg nahezu ohne Fluoreszenzverlust eingefärbt werden können. Im zweiten Abschnitt wurde dann versucht, durch die Isolation eines PDI-Chromophors im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers mit hydrophilen Oberflächenfunktionen diesen möglichst ohne die im ersten Abschnitt für den „nackten“ Chromophor beobachtete Reduktion der FQY ins wäßrige Medium zu überführen.

Trotz einer Variation der Oberflächenfunktionen konnte eine maximale FQY von 19 % in Wasser nicht überschritten werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde das Konzept der Ortsisolation von Chromophoren in hydrophober Umgebung, bei der eine mizellare Struktur ausgebildet werden sollte, verworfen und die Darstellung eines hochfluoreszenten Dendrimers mit drei PMI-Chromophoren und einer Biotinfunktion auf der Oberfläche ins Auge gefaßt. Anschließend wurden unterschiedliche Detergenzien hinsichtlich der Solubilisierung des Multichromophors getestet. Es stellte sich heraus, das einzig das Detergenz Tween 20 unter geeigneten Bedingungen den Multichromophor homogen solubilisiert. Erste Bindungsversuche des biotinylierten Multichromophors an die Proteine Avidin und Streptavidin erwiesen sich erfolgreich, so daß man nun auf weitere Untersuchungen hinsichtlich einer möglichen Steigerung der Empfindlichkeit eines auf dem Biotin-Avidin-Systems beruhenden Assays gespannt sein darf.

5.6 Bibliographie

- [1] R. Esfand, D. A. Tomalia, *Drug Delivery Today* **2001**, 6, 427.
- [2] M. Mammen, S. K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2908.
- [3] I. M. Roitt, *Essential Immunology*, 7th ed., Oxford/Blackwell, London, **1991**.
- [4] A. V. Terskikh, J.-M. Le Doussal, R. Crameri, I. Fisch, J.-P. Mach, A. Kajava, *Biochemistry* **1997**, 94, 1663.
- [5] D. S. Wilbur, P. M. Pathare, D. K. Hamlin, K. R. Buhler, R. L. Vessella, *Bioconjugate Chem.* **1998**, 9, 813.
- [6] C. Wu, M. W. Brechbiel, R. W. Kozak, O. A. Gansow, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, 4, 449.
- [7] R. F. Barth, D. M. Adams, A. H. Soloway, F. Alam, M. V. Darby, *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, 58.
- [8] P. Singh, F. Moll, S. H. Lin, C. Ferzli, K. S. Yu, R. K. Koski, R. G. Saul, P. Cronin, *Clin. Chem.* **1994**, 40, 1845.
- [9] W. Kruse, N. Hackmann-Schlichter, F. K. Maier, R. Muller, *Top. Curr. Chem.* **2000**, 210, 261.
- [10] J. F. Kukowska-Latallo, A. Bielinska, J. Johnson, R. Spindler, D. A. Tomalia, J. R. Baker, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **1996**, 93, 4879.
- [11] H. Fukuda, F. M. C. Battle, P. A. Riley, *Int. J. Biochem.* **1993**, 25, 1407.
- [12] M. Kriegmair, D. Zaak, R. Knuechel, R. Baumgartner, A. Hofstetter, *Urol.Int.* **1999**, 63, 27.

- [13] T. Basché, W. E. Möerner, M. Orrit, U. P. Wild, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [14] R. Y. Tsien, *Annu. Rev. Biochem.* **1998**, 67, 509.
- [15] H. Langhals, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 470.
- [16] H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **1985**, 320, 361.
- [17] H. Langhals, J. Karolin, L. B. A. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2919.
- [18] H. Quante, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 4029.
- [19] A. K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, *Langmuir* **1996**, 12, 4158.
- [20] D. M. Gravett, J. E. Guillet, *Macromolecules* **1996**, 29, 617.
- [21] H.-A. Klok, J. R. Hernandez, S. Becker, K. Müllen, *J. Polym. Science A* **2001**, 39, 1572.
- [22] H. Icil, D. Uzun, N. Pasaogullari, *Spectrosc. Lett.* **1998**, 31, 667.
- [23] N. M. Green, *Methods in Enzymology* **1990**, 184, 51.
- [24] M. Wilchek, E. A. Bayer, *Methods in Enzymology* **1990**, 184, 467.
- [25] S. Becker, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [26] B. N. Ames, *Mutat. Res.* **1975**, 31, 347.
- [27] X. X. Singer, Y. Y. Nicholson, *Science* **1972**.
- [28] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chemistry* **2001**, *in press*.
- [29] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [30] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes and Pigments* **1989**, 11, 303.
- [31] R. Iden, G. Seybold, in *DE 3 434 059*, Germany, **1985**.
- [32] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [33] D. Grebel-Koehler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [34] G. Mihov, *persönliche Mitteilungen* **2001**.
- [35] L. P. Candeias, G. H. Gelinck, J. J. Piet, B. Wegewijs, E. Peeters, J. Wildeman, G. Hadziioannou, K. Müllen, *Synthetic Metals* **2001**, 119, 339.
- [36] M. Maroncelli, J. Macinnis, G. R. Fleming, *Science* **1989**, 243, 1674.
- [37] C. F. Chapman, R. S. Fee, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4811.
- [38] F. Cichos, A. Willert, U. Rempel, C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8179.
- [39] F. Cichos, R. Brown, U. Rempel, C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 2506.

- [40] A. Morimoto, T. Yatsunami, T. Shimada, L. Biczok, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10488.
- [41] W. M. Nau, G. Greiner, H. Rau, M. Olivucci, M. A. Robb, *Ber. Bunsen-Gesellschaft-Phys. Chem. Chem. Phys.* **1998**, *102*, 486.
- [42] S. Tobita, K. Tada, S. Shiobara, *Reas. Chem. Intermed.* **2001**, *27*, 205.
- [43] M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U.-M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2001**, *accepted*.
- [44] X.-y. Li, X. He, A. C. H. Ng, C. Wu, D. K. P. Ng, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2119.
- [45] M. Fischer, J. Georges, *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 1419.
- [46] D. Ball, S. R. Wood, D. I. Vernon, J. Griffiths, T. M. A. R. Dubblemann, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1998**, *45*, 28.
- [47] J. Vacus, J. Simon, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 797.
- [48] L. Howe, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3207.
- [49] S. M. Ghoreishi, Y. Li, J. F. Holzwarth, E. Khoshdel, J. Warr, D. M. Bloor, E. Wyn-Jones, *Langmuir* **1999**, *15*, 1938.
- [50] K. Esumi, N. Fujimoto, K. Torigoe, *Langmuir* **1999**, *15*, 4613.
- [51] S. Trimpin, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [52] D. S. Wilbur, P. M. Pathare, D. K. Hamlin, M. B. Frownfelter, B. B. Kegley, W. Y. Leung, K. R. Gee, *Bioconjugate Chem.* **2000**, *11*, 584.
- [53] J. Hofkens, *personal communications* **2000**.
- [54] C. M. Niemeyer, W. W. Bürger, R. M. J. Hoedemakers, *Bioconjugate Chem.* **1998**, *9*, 168.
- [55] C. M. Niemeyer, M. Alder, D. Blohm, *Anal. Biochem.* **1997**, *246*, 140.
- [56] I. Oesterling, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz).

6 Zusammenfassung

Der Kernpunkt der vorliegenden Arbeit war es, das bereits akzeptierte Strukturmotiv der Dendrimere als monodisperse, wohldefinierte Makromoleküle durch die gezielte, ortsdefinierte Einführung von Funktionen aus aussagekräftige Modellverbindungen für komplexe Biomoleküle zu etablieren. Die Kombination von formstabiler Struktur und einem breiten Spektrum an funktionellen Gruppen eröffnet gerade im Hinblick auf biologisch aktive Substanzen eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Eigenschaften und Wirkungsmechanismen diese Verbindungsklasse besser zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden dabei vier aufeinander aufbauende Themenbereiche behandelt:

- 1) Neue Synthesewege zu multifunktionalen Polyphenylen-Dendrimeren,
- 2) Einfluß des Polyphenylen-Dendrimergerüsts auf photophysikalische Eigenschaften von Chromophorsubstituenten,
- 3) Synthese und Charakterisierung von Multichromophoren und synthetischen Antennen,
- 4) Polyphenylen-Dendrimere und Rylenchromophore für Anwendungen in biologischen Systemen.

Zu Beginn dieser Arbeit stellte sich die Frage nach schnellen Synthesewegen zur Darstellung von Polyphenylen-Dendrimeren mit einem möglichst breiten Spektrum an funktionellen Gruppen. Ziel war hierbei, die in der Regel viele Syntheseschritte umfassende Darstellung von funktionalisierten Cyclopentadienonbausteinen zu vereinfachen und so einen praktikablen synthetischen Zugang zu funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimeren zu erschließen. Als ein Schlüsselschritt gelang die Synthese von Cyclopentadienonbausteinen, die einen oder zwei Boronsäureesterfunktionen tragen. Diese Synthesebausteine ermöglichten eine schnelle und synthetisch einfache Anknüpfung nahezu beliebiger Funktionen, wodurch nun erstmals ein Baukasten für die maßgeschneiderte Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren vorlag, die an nahezu beliebigen Positionen funktionelle Gruppen aufweisen. Durch die Anwendung der *Suzuki*-Reaktion zwischen boronsäureesterfunktionalisierten Cyclopentadienon- oder Dendronbausteinen und Brom- oder Iodaromaten, welche die benötigte Funktion tragen, war es möglich, neuartige Terminierungsreagenzien (BTI- oder carboxyterminierte

Cyclopentadienone, vgl. *Abbildung 239*), oder Gerüstbausteine darzustellen. Darüber hinaus konnten teilgeschützte Tetraethinyltetraphenylmethan-Kernbausteine dargestellt und erstmals für ein unsymmetrisches Wachstum von Polyphenylen-Dendrimerästen verwendet werden. Unter Anwendung dieser Kernbausteine sollten nun erstmals Polyphenylen-Dendrimere zugänglich sein, die zwei unterschiedliche Funktionstypen an definierten Positionen auf der Dendrimeroberfläche aufweisen. *Abbildung 239* gibt einen Überblick über einige der neu dargestellten Bausteine und skizziert die mögliche Position der Gruppen im Dendrimer.

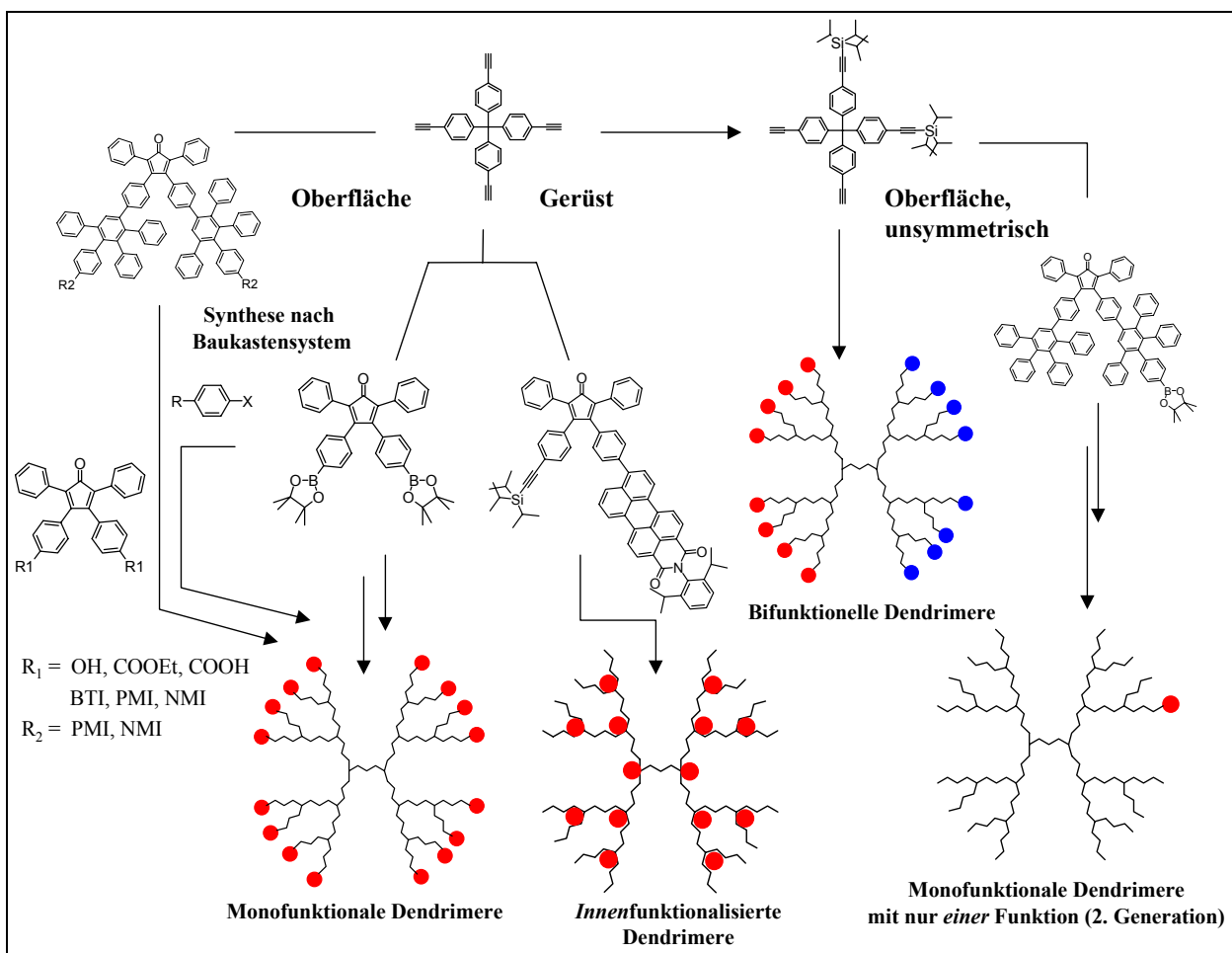


Abbildung 239: Übersicht über die in dieser Arbeit verwirklichten neuen Kern- und Cyclopentadienonbausteine und schematische Darstellung ihrer Verwendungsmöglichkeiten

Nach der erfolgreichen Darstellung der erforderlichen Synthesebausteine sollte die Eignung von Polyphenylen-Dendrimeren sowohl als starre Träger von Funktionen als auch im Hinblick auf die Effizienz einer räumlichen Abschirmung funktioneller Gruppen im Inneren des Dendrimers beleuchtet werden. Hierfür wurden zuerst drei Generation von Polyphenylen-Dendrimeren mit vier, acht bzw. sechzehn terminalen PMI-Substituenten dargestellt. Mittels optischer Methoden konnte gezeigt werden, daß die Fluoreszenzintensität bei Erhöhung der

Chromophorzahl nahezu linear ansteigt, d.h. daß nur eine sehr geringe Auslöschung der Fluoreszenz durch Chromophor-Chromophorwechselwirkungen stattfindet. Somit konnten hochfluoreszente Nanopartikel erhalten werden, wobei ein Dendrimer der dritten Generation erstaunlicherweise eine fast sechzehnfach höhere Fluoreszenzintensität als ein einzelner PMI-Chromophor besitzt. Weiterhin wurde ein TDI-Chromophor als fluoreszente Sonde in das Innere eines Polyphenylen-Dendrimers mit unterschiedlich dichter Phenylenhülle eingeführt. Hierfür wurde ein Tetraphenoxyterrylendiimid-Chromophor mit vier Ethinylgruppen dargestellt, von dem ausgehend die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern der ersten, zweiten und dritten Generation mit einem Chromophor im Zentrum erfolgte. Die Abschirmung des inneren Chromophors wurde anschließend unter Verwendung von Computersimulationen, optischen Methoden und mittels der Cyclovoltammetrie untersucht. Anhand von Computersimulationen konnte gezeigt werden, daß die Polyphenylen-Dendrimeräste der dritten Generation den Chromophor besonders effizient von der Umgebung abschirmen. Optische Untersuchungen ergaben kein eindeutiges Ergebnis in Bezug auf die Effizienz der Abschirmung von Lösungsmittelmolekülen, da sich aufgrund der Funktionalisierung mit Polyphenylen-Dendronen ebenfalls der Torsionswinkel des TDI-Chromophorgerüsts ändern kann, wodurch die optischen Eigenschaften des Chromophors verändert werden können. Der Nachweis über eine Abschirmung des Kerns konnte schließlich anhand von cyclovoltammetrischen Studien erbracht werden: Es stellte sich heraus, daß der innere TDI-Chromophor ab der dritten Generation effizient gegen einen aufgezwungenen Elektronentransfer abgeschirmt wird. Weiter zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß durch die Dendronisierung eine hydrophobe Umgebung in der Nähe des TDI-Chromophors erzeugt wird, was zu einer signifikanten Verschiebung des Redoxpotentials (ungefähr 200 mV, dritte Generation) des dendronisierten Chromophors im Gegensatz zum freien Chromophor führte. Ähnliche Effekte werden außer bei Dendrimern nur in der Natur in Redoxenzymen gefunden und belegen dadurch den außerordentlichen Modellcharakter von Dendrimern für komplexe Biomoleküle.

Nach diesen eher vorbereitenden Fragestellungen sollten neue Polyphenylen-Dendrimere als synthetische Analoga für biologische Antennensysteme dargestellt werden. Hierbei lag ein Hauptaugenmerk auf der Untersuchung von Energietransferprozessen in komplexen Multichromophorsystemen. Für dieses Ziel wurden unter Verwendung der eingangs erwähnten Synthesebausteine PMI-Chromophore ortsdefiniert auf die Oberfläche von Polyphenylen-Dendrimern eingeführt. Durch die Verwendung der teilgeschützten Kernbausteine war es erstmals möglich, eine Serie von strukturell ähnlichen Dendrimern

unter systematischer Variation der Anzahl, der Ausrichtung und des Abstands der Chromophore darzustellen und die photophysikalischen Eigenschaften dieser Dendrimere unter Verwendung optischer Methoden als auch am Einzelmolekül zu studieren. *Abbildung 240* gibt einen Überblick über drei Polyphenylen-Dendrimere, die jeweils unterschiedlichen Dendrimer-Serien angehören.

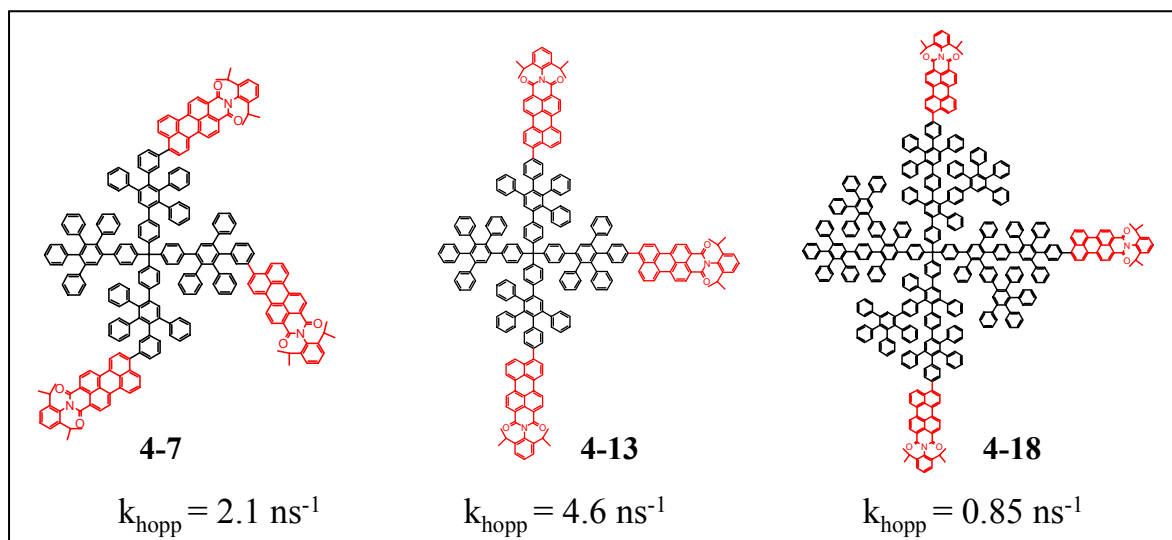


Abbildung 240: Dendritische Multichromophore, bei denen sich die Orientierung (*meta*- und *para*-Substitution) und der Interchromophorabstand der PMI-Chromophore auf der Dendrimeroberfläche unterscheidet.

Mittels zeitaufgelöste Emissionsmessungen konnte belegt werden, daß der Energietransfer zwischen identischen Chromophoren nicht nur vom Interchromophorabstand, sondern im viel stärkeren Maße von der Orientierung der Chromophore zueinander abhängt. Dendrimere der ersten Generation mit einem *meta*-Substitutionsmuster (z.B. **4-7**) weisen im Vergleich zu Dendrimeren mit einem *para*-Substitutionsmuster (z.B. **4-13**) eine wesentlich niedrigere Geschwindigkeitskonstante k_{hopp} für den Energietransfer auf. Auch weicht der anhand von experimentellen Ergebnissen berechnete Orientierungsfaktor κ deutlich von der in der Literatur häufig verwendeten Näherung von $2/3$ ab. Die definiertere Orientierung der Chromophore bei einer *para*-Substitution führt so zu einem wesentlich schnelleren Energietransfer im Vergleich zu Systemen, die eine höhere intrinsische Mobilität besitzen (*meta*-Substitution). Bei PMI-substituierten Polyphenylen-Dendrimeren der zweiten Generation (z.B. **4-18**) wurde im Vergleich zu den entsprechenden Dendrimeren der ersten Generation (z.B. **4-13**) eine fünffach erniedrigte Geschwindigkeitskonstante k_{hopp} für den Energietransfer ermittelt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der nach dem *Förster*-Mechanismus erwarteten Abstandsabhängigkeit des Energietransfers bei steigendem Interchromophorabstand. Erstmals konnte bei Untersuchungen mittels zeitaufgelöster

Fluoreszenzspektroskopie an Polyphenylen-Dendrimeren der zweiten Generation mit mehr als einem PMI-Chromophor auf der Oberfläche die Existenz von zwei „extrem“ unterschiedlichen Isomergruppen nachgewiesen werden. So ließen sich anhand von „Fluoreszenz-Upconversion-Messungen“ zwei Fluoreszenz-Auslöschungsprozesse nachweisen, wobei der schnell erfolgende Auslöschungsprozeß einer Isomergruppe mit einem geringen und der im Verhältnis langsamer erfolgende Auslöschungsprozeß einer Isomergruppe mit einem vergleichsweise höheren Interchromophorabstand zugeordnet werden konnte. Photophysikalische Messungen am *Ensemble* lieferten demnach erst ab der zweiten Dendrimergeneration einen Hinweis auf das Vorhandensein von strukturell unterschiedlichen Isomeren. Aufgrund des identischen Strukturtyps von Polyphenylen-Dendrimeren der ersten und zweiten Generation sollten demnach auch dendritische Multichromophoren der ersten Generation als Isomerengemisch vorliegen. Verschiedene Isomere dendritischer Multichromophore der ersten Generation konnten daraufhin mittels der Einzelmolekülspektroskopie beobachtet, identifiziert und klassifiziert werden. Es stellte sich heraus, daß bereits ein Dendrimer der ersten Generation mit drei PMI-Substituenten auf der Oberfläche ein kollektives Verhalten, d.h. „an/aus-Zustände“ aufweist, wie sie ansonsten nur bei komplexen Antennensystemen oder chromophorsubstituierten Polymeren gefunden werden. Bei dem untersuchten Dendrimer konnten zwei verschiedene Isomere identifiziert werden, die eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für kollektive „an/aus-Zustände“ aufweisen. Isomere, bei denen zwei Chromophore direkt miteinander wechselwirken und so einen dimerähnlichen Zustand ausbilden können, zeigen ein ausgeprägtes Kollektivverhalten. Für dieses Phänomen konnte weiterhin ein Modell entworfen werden, wonach die höhere Rate für das *Intersystem Crossing* (ISC) auf einer niedrigeren Energiedifferenz zwischen dem Singlett- und Triplettzustand beruht. Nach diesem Modell sollte sich auch das Kollektivverhalten von biologischen Antennensystemen erklären lassen.

Nach diesen erfolgreichen Experimenten wurde die Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren mit verschiedenen Chromophoren, die sich an genau bekannten Stellen im Dendrimer befinden, ins Auge gefaßt. In einem ersten Versuch wurde wieder der teilgeschützte Tetraederkern dazu herangezogen, ein Dendrimer mit mehreren Energiedonoren und einem Energieakzeptor auf der Oberfläche darzustellen. Nach erfolgreicher Umsetzung dieses Konzepts konnte ein Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation **4-25** erhalten werden, das drei PMI-Chromophore und einen BTI-Chromophor auf der Oberfläche trägt.

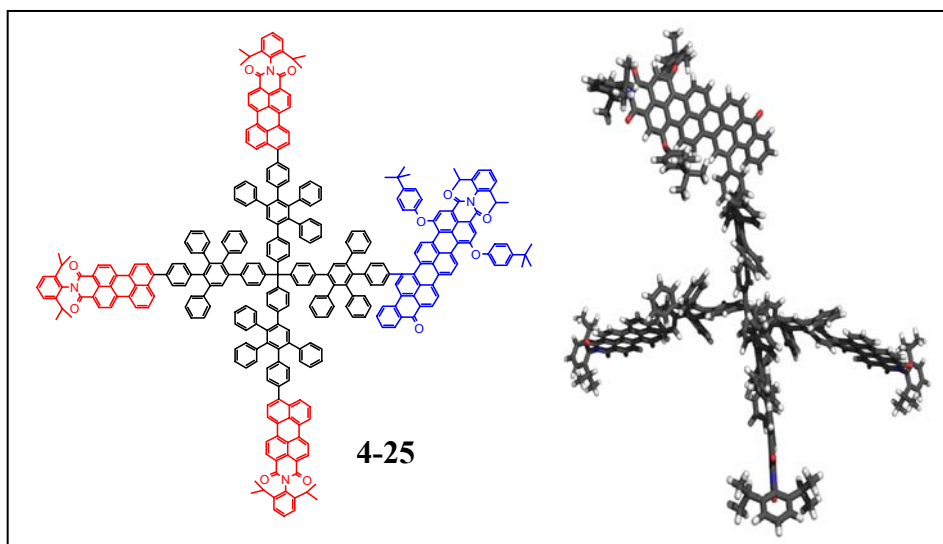


Abbildung 241: 2D- und 3D-Darstellung einer dendritischen Diade **4-25** mit drei PMI-Energiedonoren und einem BTI-Energieakzeptor auf der Oberfläche.

Dieses Dendrimer zeigte nach Anregung der PMI-Chromophore einen effizienten Energietransfer zum BTI-Chromophor. Die Effizienz des Lichtsammelns konnte mit einem Zahlenwert von 96 % quantifiziert werden. Leider reichte die Stabilität dieses Chromophors nicht aus, um Studien am Einzelmolekül durchzuführen. Um auf diese wichtige Meßmethode nicht verzichten zu müssen, wurde die Synthese von Multichromophoren mit einer optimierten Anordnung der Chromophore verfolgt. Hierfür wurde auf die Erkenntnisse aus dem zweiten Teilbereich dieser Arbeit, der Isolation eines Terrylendiimid-Chromophors im Inneren eines Dendrimers, zurückgegriffen. Nur sollten nun nicht unfunktionalisierte Dendrimeräste, sondern vielmehr PMI-substituierte Bausteine verwendet werden, wodurch letztendlich die Synthese von zwei dendritischen Diaden der ersten und der zweiten Generation erfolgreich verwirklicht werden konnte (vgl. *Abbildung 242*).

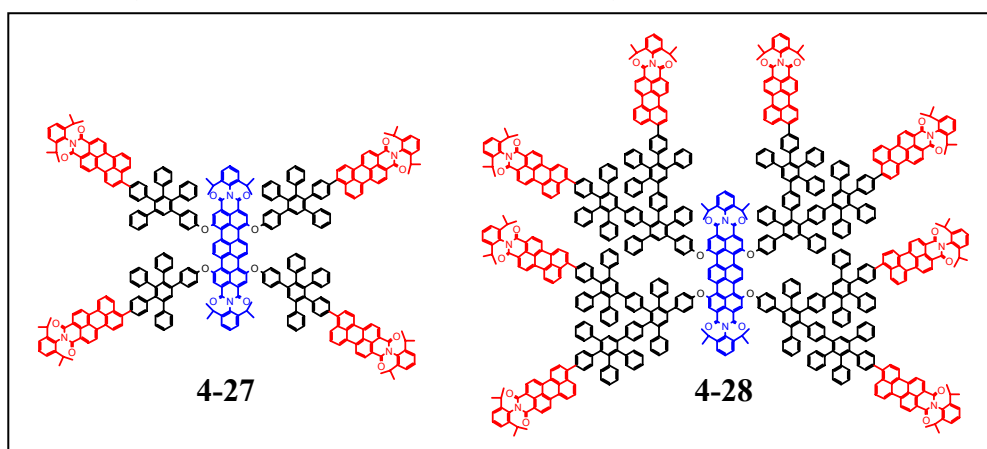


Abbildung 242: Dendritische Diaden der ersten (**4-27**) und zweiten der zweiten Generation (**4-28**).

Besonders die Diade der ersten Generation **4-27** zeigte einen effizienten Energietransfer von 98 % von der Peripherie zum Zentrum. Auch konnten bereits erste Studien am Einzelmolekül erfolgreich durchgeführt werden; hierbei wurde insbesondere die Photooxidation der Chromophorsubstituenten, ein wohlbekanntes Problem beim Arbeiten mit Chromophoren, genauer beleuchtet. Eine wichtige Erweiterung des Synthesekonzepts der dendritischen Diaden stellte danach konsequenterweise die Synthese einer dendritischen Triade **4-50** dar. Durch den bereits in dem Themenabschnitt eins erschlossenen Zugang zu Gerüstbausteinen, die neben einer Wachstumseinheit auch einen PMI-Chromophor tragen, konnte zum ersten Mal eine dendritischen Triade dargestellt werden, die einen Energiegradienten von der Peripherie über das Dendrimergerüst ins Zentrum aufweist. *Abbildung 243* zeigt dieses Molekül, das einen zentralen TDI-Chromophor, vier PMI-Chromophore im Dendrimergerüst und acht terminale NMI-Chromophore in sich vereinigt. Erste optische Untersuchungen deuten bereits darauf hin, daß nach einer Anregung der äußeren NMI-Chromophore mit Licht der Wellenlänge von 370 nm ein effizienter Energietransfer von der Peripherie über das Dendrimergerüst ins Zentrum stattfindet, wonach eine intensive TDI-Emission bei 700 nm beobachtet wird. Weitere photophysikalischen Untersuchungen und Studien am Einzelmolekül stehen bislang noch aus.

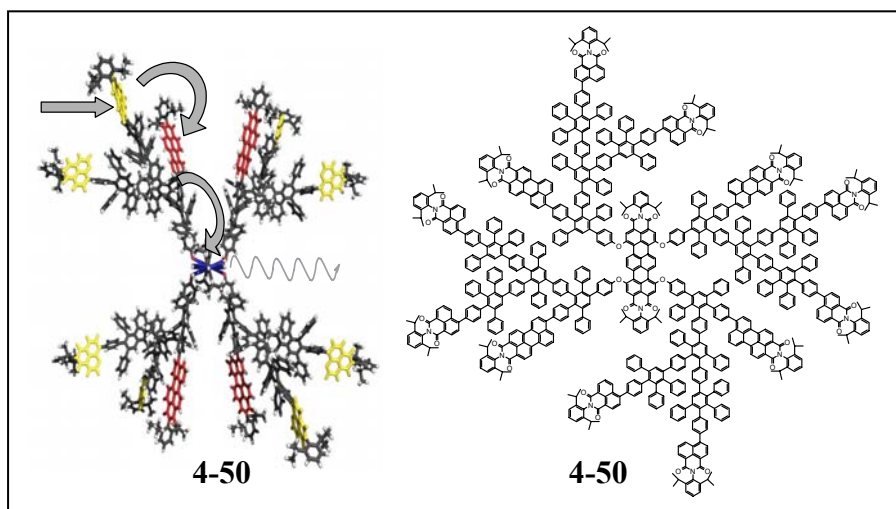


Abbildung 243: 3-D- und 2D-Darstellung der dendritischen Triade **4-50** bestehend aus einem TDI-Kern, vier PMI-Gerüstbausteinen und acht NMI-Chromophoren in der Peripherie.

Nach den bereits beschriebenen Ergebnissen aus den photophysikalischen Untersuchungen an Rylenchromophoren und dendritischen Multichromophoren wurden im letzten Themenabschnitt praktische Anwendungen dieser Verbindungen diskutiert. Dabei wurde ein Themengebiet ausgewählt, das bei näherer Betrachtung der bislang hier vorgestellten, sehr hydrophoben Moleküle nicht unbedingt auf der Hand lag: Die Verwendung von PMI-

Chromophoren und fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimern als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen. Der Grund für dieses ungewöhnliche Anwendungsgebiet liegt in der eingangs erwähnten sehr hohen Fluoreszenzintensität der hier beschriebenen Multichromophore, die sich somit exzellent als Fluoreszenzsonden eignen sollten. Als erstes Hindernis erwies sich allerdings die sehr geringe Löslichkeit dieser Moleküle in wässrigem Medium, was eine Grundvoraussetzung für Studien in biologischen Systemen darstellt. Als erste Modellverbindung konnte ein PMI-Chromophor mit einer PEG-Kette versehen werden, um das optische Verhalten von PMI-Chromophoren in Wasser zu studieren. Dieser amphiphile Farbstoff erwies sich als bemerkenswerte Sonde für Änderungen der Polarität in seiner Umgebung: In Toluol wird erwartungsgemäß eine maximale Fluoreszenzquantenausbeute (FQY) von 99 % erzielt, während die FQY in Wasser nur 15 % beträgt. Bei ersten Zelluntersuchungen stellte sich heraus, daß dieser Chromophor in hydrophobe Kompartimente in der Zelle eingelagert wird (vgl. *Abbildung 244*) und aufgrund seiner geringen FQY in wässrigem Medium diese mit einem hohen Kontrast zum umgebenden Medium visualisiert werden können. Im nächsten Schritt wurde versucht, die geringe FQY von Rylenchromophoren in Wasser zu erhöhen und diese somit als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen nutzen zu können. Zu diesem Zweck wurde ein PDI-Chromophors im Inneren eines Polyphenylen-Dendrimers mit hydrophilen Oberflächenfunktionen isoliert. Trotz einer Variation der Funktionen konnte eine maximale FQY von 19 % in Wasser nicht überschritten werden. Daraufhin wurde die Darstellung eines hochfluoreszenten, hydrophoben Dendrimers mit drei PMI-Chromophoren und einer Biotinfunktion auf der Oberfläche ins Auge gefaßt, das durch die Solibilisierung mit einem geeigneten Detergenz ins wässrige Medium überführt werden konnte. Für die in wässriger Lösung gebildeten supramolekularen Detergenz-Dendrimer-Komplexe wurde eine hohe FQY der PMI-Chromophore experimentell bestimmt (ungefähr 60 % für jeden PMI-Chromophor). Aufgrund der Biotinfunktion konnten bereits erste Bindungsversuche des biotinylierten Multichromophors an die Proteine Avidin und Streptavidin durchgeführt werden, welche erfolgreich verliefen und nun weitere Untersuchungen hinsichtlich einer Steigerung der Empfindlichkeit eines auf dem Biotin-Avidin-Systems beruhenden Assays ermöglichen. Zellverträgliche Fluoreszenzmarker, die über einen langen Zeitraum hinweg eine gleichbleibend starke Emission aufweisen und zudem einfach und flexibel funktionalisierbar sind, haben durchaus das Potential, herkömmliche Fluoreszenzmarker basierend auf organischen Farbstoffmolekülen oder das häufig verwendete *Green-Fluoreszent-Protein* in vielen Bereichen der Zellvisualisierung oder in Assay-Systemen zu verdrängen.

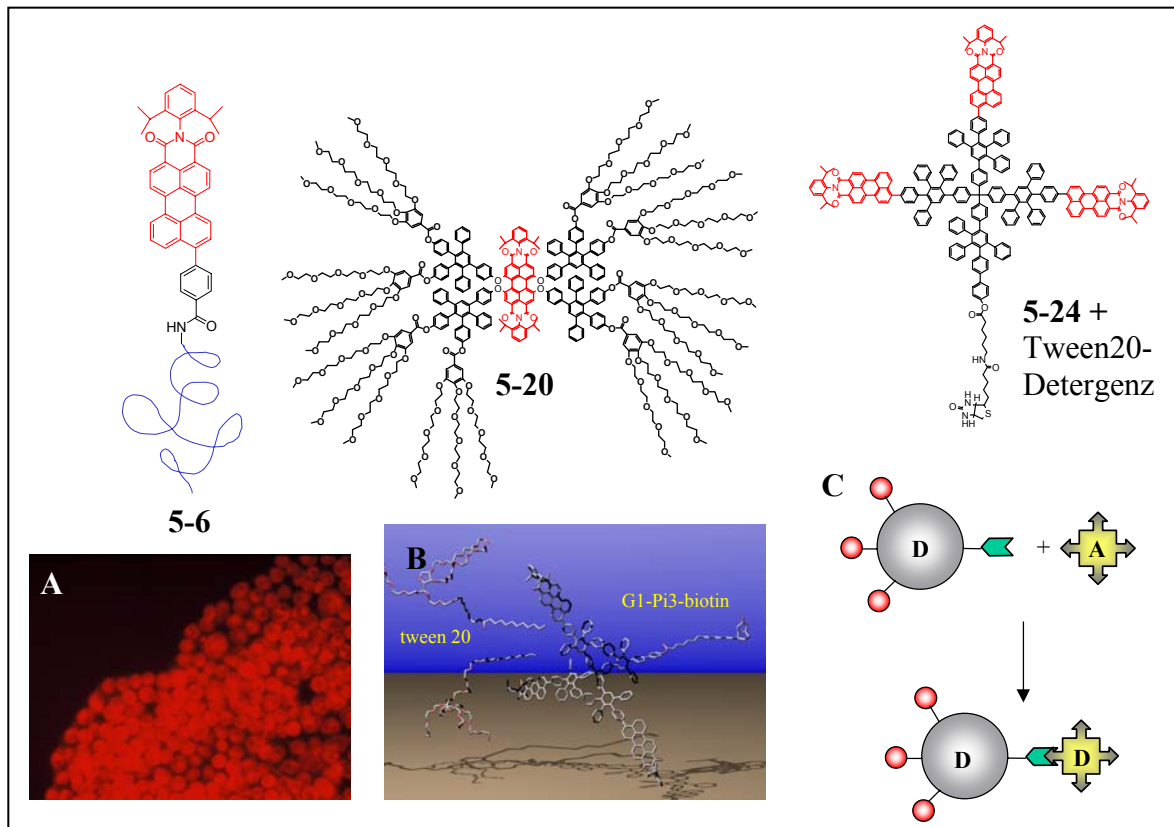


Abbildung 244: Darstellung von drei neuen, wasserlöslichen Perylenchromophoren und Darstellung möglicher Anwendung zur Visualisierung von Zellmembranen und als Fluoreszenzmarker für Testsysteme.

Verstehen wir nun die Natur besser? In den diskutierten Beispielen wird sichtbar, daß Dendrimere mehr als alle anderen bislang beschriebenen Systeme dazu geeignet sind, eine definierte Nanoumgebung um einen funktionalen Kern zu erzeugen oder natürliche Antennensysteme zu imitieren. Unter den bislang dargestellten Lichtsammlern nehmen formstabile Dendrimere einen Sonderstatus ein, da sie aufgrund ihres Gerüsts in der Lage sind, auch die formgebende Matrix in natürlichen Systemen zu imitieren. Weitere systematische Studien werden aber nötig sein, besonders um das Zusammenspiel von hochkomplizierten Architekturen, wie die eines photosynthetischen Reaktionszentrums, besser zu verstehen. Systeme, in denen die absorbierte Energie dazu verwendet werden kann, chemische Reaktionen zu katalysieren, sind nicht nur von enormem theoretischen, sondern auch industriellen Interesse. Gegenwärtig besteht ein großer Bedarf an Alternativenergiequellen, so daß die Entwicklung neuartiger synthetischer Photokatalysatoren und effektiverer photovoltaischer Zellen (Beispiel: Grätzel-Zelle^[113, 114]) diese arbeits- und kostenintensive Forschung, welche sich noch in den Anfängen befindet, äußerst vielversprechend erscheinen läßt

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen:

Chemikalien:

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, EmkaChem, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel de Haen, Shearwater Polymers sowie Strem bezogen und gegebenenfalls vor ihrem Einsatz durch Destillation, Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

Lösungsmittel:

Die Solventien wurden in den Reinheitsgraden „zur Analyse (p.A.)“ bzw. „Chromasolv“ verwendet. THF wurde unter Argonatmosphäre über Kalium unter Anwesenheit einer geringen Menge Benzophenon, Toluol unter Argonatmosphäre über Natrium getrocknet. Die übrigen Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert und von Sauerstoff befreit.

Dünnschichtchromatographie:

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien 60 F 254 der Fa. E. Merck verwendet. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm sowie durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

Präparative Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel der Korngröße 0.063 mm - 0.200 mm (Fa. E. Merck) benutzt.

Als Eluentien dienten entweder analysenreine Solventien oder Lösungsmittel technischer Qualität, die vor ihrer Verwendung zur Reinigung destilliert wurden. Die

Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel sind für die jeweilige Chromatographie im Text angegeben.

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diene Argon (Fa. Linde), das mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fa. Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. Kaliumhydroxid) von Sauerstoff, Kohlendioxid- sowie Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

7.2 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen wurde mittels folgender Geräte durchgeführt:

Hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie:

- Bruker AMX 300
- Bruker DRX 500

Massenspektrometrie:

LD- und MALDI-TOF: Bruker Reflex bzw. Bruker
Zumischung von Salzen wie Ag, K, etc.

IR-Spektroskopie:

- Nicolet FT-IR 320

UV-Spektroskopie:

- Perkin-Elmer Lambda 15

Fluoreszenz-Spektroskopie:

- a) in Lösung: Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450 W); Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212; Detektion: Hamamatsu PMT R508 sowie PMT R928,
- b) am Film: Anregung: aktiv modengekoppelter Neodym/Yttriumaluminiumgranat-Laser Quantronix 416 (1064 nm; zur Frequenzverdoppelung: Kaliumtitanylphosphat-Kristall); Detektion: Hamamatsu R2809U-07.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

C, H, N, S: Foss Heraeus vario EL

Der Halogengehalt wurde mittels Schöningerverbrennung bestimmt.

Br : potentiometrische Titration mit Silbernitrat

I : iodometrische Titration

Schmelzpunktsbestimmung:

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Thermogravimetrische Analyse:

Mettler TG 50

7.3 Beschreibung der Synthesen

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV-1 Palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einer endständigen Ethynylfunktion nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA^[1-3]

Die palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA hat als C-C – Knüpfungsreaktion insofern große Bedeutung erlangt, als die unterschiedlichen Reaktivitäten zwischen Iod- und Bromaromaten einen selektiven Zugang zu unsymmetrischen Arylethynylderivaten ermöglichen. Während die Reaktion von Iodaromaten mit endständigen Ethynylfunktionen in Gegenwart von Kupfer(I)iodid in Triethylamin schon bei Raumtemperatur in bis zu quantitativen Ausbeuten durchführbar ist, werden für eine analoge Umsetzung von Bromaromaten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C notwendig, um zu hohen Reaktionsausbeuten zu gelangen.

AAV-1.1 HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion mit Iodaromaten

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben werden ca. 11.0 mmol des aromatischen Iodids in ca. 200 ml Triethylamin gelöst und unter Argonatmosphäre mit ca. 1.7 mmol ($\equiv 15 \text{ mol\%}$) des Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid-Katalysators, ca. 1.1 mmol ($\equiv 10 \text{ mol\%}$) Triphenylphosphin sowie mit ca. 1.1 mmol ($\equiv 10 \text{ mol\%}$) Kupfer(I)iodid versetzt. Im Anschluß werden zum Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unter Rühren langsam ca. 12 mmol ($\equiv 1.1$ Äquivalente bezogen auf das Halogenderivat) der Komponente mit der endständigen Ethinylfunktion zugesetzt. In der Regel bestätigt die dünnschichtchromatographische Kontrolle nach ca. 90 Minuten den vollständigen Reaktionsumsatz, der auch durch die Bildung des aus der Reaktionslösung ausfallenden Aminohydroiodids und die dunkelbraune Färbung der Reaktionsmischung untermauert wird. Die erhöhte Reaktivität der Iod- im Gegensatz zu den Bromaromaten ermöglicht nicht nur den Aufbau unsymmetrischer Arylethynyl-derivate, sondern auch eine effektive Kupplung von Alkinen mit niedrigen Siedepunkten wie z.B. Propin (Siedepunkt $-23 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Reaktion kann hier bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wobei mit einem mit Aceton/Trockeneis bestückten Kondenskühler gekühlt wird.

Nach dem einstündigen Nachrühren des Ansatzes bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit ca. 400 ml Wasser und anschließend mit ca. 200 ml 2N Salzsäure versetzt. Man extrahiert mehrmals mit Dichlormethan und schüttelt die organische Phase mit ca. 200 ml kalt gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung aus, wodurch die bisher in der organischen Phase verbliebenen Kupferspuren als Tetraaminkupfer(II)ionen in die wässrige Phase überführt werden. Im Anschluß wird die organische Phase mit ca. 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel unterzogen, wobei die Wahl des Eluens vom jeweiligen Aryl-Ethynyl-Kupplungsprodukt abhängt (genaue Angabe des Eluens bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung). Die chromatographische Abtrennung des gewünschten Produktes gestaltet sich schwierig, wenn das in geringen Mengen durch Homokupplung (GLASER- EGLINTON-Kupplung) der Ethynylkomponente als Nebenprodukt gebildete Bisacetylen ein ähnliches Laufverhalten aufweist. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende Eluatrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

AAV-1.2 HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion mit Bromaromaten

Die prinzipielle Reaktionsführung sowie die Reaktionsaufarbeitung verlaufen analog der in *AAV-1.1* beschriebenen Weise. Allerdings werden aufgrund der geringeren Reaktivität der

Bromaromaten zur Erzielung hoher Ausbeuten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C erforderlich, die über dem Siedepunkt leichtflüchtiger Ethinylverbindungen liegen können. Aus diesem Grund wird beim Umsatz von Bromaromaten mit (Trimethylsilyl)acetylen das Reaktionsgemisch vor Zugabe des Acetylens auf 80 °C erwärmt und erst dann das (Trimethylsilyl)acetylen in die warme Reaktionslösung eingespritzt.

AAV- 2 Desilylierung von Trimethylsilyl- und Triisopropylsilylderivaten mit *n*-Tetrabutylammoniumfluorid

Zur Abspaltung der Silyl-Schutzgruppe löst man ca. 10 mmol des Trialkylsilylacetylderivates in ca. 400 ml THF und spritzt über ein Septum eine Lösung von ca. 1.2 Äquivalenten *n*-Tetrabutylammoniumfluorid pro Trialkylsilylgruppe in THF zu. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von Gelb in Dunkelbraun um. Anschließend läßt man bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre solange rühren, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr zu detektieren ist. In den meisten Fällen ist die Reaktion nach 30 Minuten beendet. Man verdünnt mit ca. 500 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel *in vacuo* und reinigt den erhaltenen Rückstand säulenchromatographisch.

A AV-3 Synthese von Oligophenylenderivaten durch DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon mit Aryl-Ethinyl-Verbindungen^[4, 5]

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre ca. 4.0 mmol des Aryl-Ethinyl-Derivates sowie ca. 1.2 Äquivalente 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dien-5-on pro im Aryl-ethinyl-Derivat enthaltene Ethinylfunktion in Diphenylether oder *o*-Xylol gelöst, wobei das Lösungsmittelvolumen stark von der eingesetzten Tetraphenylcyclopentadienonmenge abhängt. Als Richtwert für die Lösungsmittelmenge können ca. 2 ml Solvens pro Gramm Tetraphenylcyclopentadienon angesehen werden. Terminale Ethinyl- und Cyclopropendrivats reagieren schon ab Temperaturen von 160 °C, was den Einsatz von *o*-Xylol anstelle von Diphenylether als Solvens ermöglicht und die Aufarbeitung des Ansatzes (Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck) beträchtlich erleichtert. Bei terminalen Ethinylderivaten führt die im Gegensatz zu internen Alkinen deutlich herabgesetzte sterische Hinderung zu einer beträchtlichen Steigerung der Reaktivität des Dienophils, bei Cyclopropenverbindungen ist die Freisetzung von interner Spannung Triebkraft der Reaktion. Die vom Cyclopentadienon dunkelviolet gefärbte Lösung wird mit einem Heizpilz unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und der Verlauf der Reaktion

mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Je nach verwendetem Monomer ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches innerhalb von 12 bis 48 Stunden von dunkelvioletten nach rotbraun. Nach vollendeter Reaktion läßt man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation unter reduziertem Druck. Die resultierenden Oligophenylenderivate werden durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (genaue Angabe des Eluens bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung) oder Umfällen in Methanol vom im Überschuß eingesetzten Cyclopentadienon befreit. Eine erfolgreiche Abtrennung des tiefviolettten Cyclopentadienons ist leicht an der weißen Farbe der erhaltenen Produkte zu erkennen, die am Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

A AV-4 Palladiumkatalysierte Aminierung von Arylbromiden nach BUCHWALD^[6-8]

Die prinzipielle Reaktionsführung verläuft unter Verwendung eines Bromaromaten, der mit einem Überschuß an Benzophenonimin ($\equiv 5$ Äquivalente bezogen auf die Halogenfunktion) und Cäsiumcarbonat als Base ($\equiv 5$ Äquivalente bezogen auf die Halogenfunktion) umgesetzt wird. Nach Erhitzen auf 80 °C für 72 Stunden nimmt man in THF auf und tropft vorsichtig in ein Methanol/Wasser-Gemisch (8:1) ein. Man läßt 1 Stunde rühren, filtriert den fein verteilten violettten Feststoff ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

AAV-5 Darstellung von Boronsäurederivaten unter Verwendung von Bispinacolatodiboron

Die Darstellung von Arylboronsäuren unter Verwendung des Agens Bis-pinacolatodiboron hat den Vorzug, daß funktionelle Gruppen wie beispielsweise Carboxy- oder Amidfunktionen toleriert werden. Die Pd-katalysierte Kupplung erfolgt unter Verwendung von 1 mmol des mono-Arylbromids oder Jodids, 1.5 mmol Bispinacolatodiboron, 3 mmol Kaliumacetat und 5% Pd(dppf)₂-Katalysator. Als Lösungsmittel wird in der Regel DMSO verwendet, die Verwendung eines anderen Lösungsmittels wird in den speziellen Arbeitsvorschriften gesondert bemerkt. Die Edukte werden, mit Ausnahme des Katalysators, unter Argon in einem Schlenkkolben vorgelegt, das Lösungsmittel wird mehrfach entgast und mit Argon belüftet. Dann erfolgt die Zugabe des Katalysators. Die Lösung wird erneut mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Die Reaktion erfolgt bei ca. 75°C über Nacht und unter Lichtausschluß. Nach beendeter Reaktion läßt man den Reaktionsansatz abkühlen, fügt Wasser und Methylenchlorid hinzu und extrahiert das Rohprodukt aus der DMSO / Wasserphase. Die abgetrennte Dichlormethanphase wird unter Verwendung von MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt. In der Regel bildet sich die

gewünschte Boronsäure nahezu ohne Nebenprodukte und kann auf dieser Stufe weiterverwendet werden. In manchen Fällen ist eine säulenchromatographische Aufreinigung unabdingbar, welche dann in den entsprechenden Arbeitsvorschriften gesondert beschrieben wird.

AAV- 6 Kupplung der Aryl-Boronsäurederivate mit Arylbromiden oder Jodiden nach Suzuki

Die Kupplung der nach *AAV-4* dargestellten Arylboronsäurederivate (1,25 mmol) an 1 mmol Arylbromid oder -jodid erfolgt in einem Zweiphasensystem bestehend aus Toluol, Ethanol und K_2CO_3 / H_2O (dest.) unter Verwendung des Tetrakispladiumkatalysators (5 %). Die Edukte werden unter Argon vorgelegt, und anschließend werden die Lösungsmittel und die gelöste Base zugefügt. Der Reaktionsansatz wird mehrere Male entgast und wiederum mit Argon belüftet. Nach Zugabe des Katalysators wird erneut mehrmals entgast und belüftet. Die Reaktion verläuft über Nacht bei 80°C unter Lichtausschluß. Nach Beendigung der Reaktion wird H_2O dest. und Methylenchlorid dem Reaktionsgemisch zugeführt und die organische Phase abgetrennt. Das Produkt wird i.d.R. säulenchromatographisch gereinigt. Angaben über die Lösungsmittelgemische sind den speziellen Arbeitsvorschriften zu entnehmen.

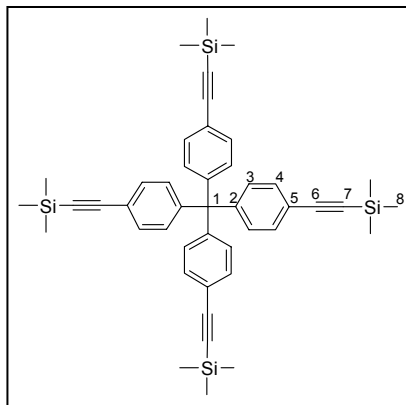
A AV-7 Basenkatalysierte Aldolkondensation von 1,3-Diphenylaceton mit Benzilderivaten zu Tetraphenylcyclopentadienonen

In einem Schlenkkolben wird eine Suspension des Benzilderivats oder Dendrons in Toluol oder *tert*-Butanol vorgelegt (etwa 2.2 ml Lösungsmittel pro Gramm Benzil), mit 0.95 bis 1.00 mol Diphenylaceton pro Mol eingesetzten Benzilderivats versetzt und unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird eine 0.8 M Lösung Tetrabutylammoniumhydroxid Lösung zugespritzt, und das Reaktionsgemisch wird eine bestimmte Zeitspanne, die i.d.R. zwischen 10 min und 1 h liegt, erhitzt. Während dieser Zeit des Erhitzens ist in den meisten Fällen eine Reaktionskontrolle (Dünnschichtchromatographie oder FD-Masse) nötig, da nach Durchlaufen der optimalen Reaktionszeit Nebenprodukte gebildet werden. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf 5°C ab. In der Regel fällt das Produkt nach dem Abkühlen aus und kann abfiltriert werden. Ist dies nicht der Fall, extrahiert man die Reaktionslösung durch Zugabe von H_2O dest. mit Methylenchlorid, trocknet die organische Phase und engt die Lösung unter Vakuum ein. In der Regel ist ein weiterer säulenchromatographischer Reinigungsschritt nötig.

7.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

7.3.2.1 Verbindungen aus Kapitel 2

Trimethyl{[4-(tris{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl)methyl}ethynyl]silan}^[4]



Nach der *AAV-1.1* werden 8,2 g (9,94 mmol) Tetra-(4-iodphen-1-yl)-methan in Gegenwart von 1,40 g (1,988 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II)-dichlorid, 0,76 g (3,98 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 1,04 g (3,98 mmol) Triphenylphosphin mit 7 ml (4,88 g, 49,7 mmol) Trimethylsilylacetylen in einer Lösung von 360 ml Triethylamin und 120 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel,

Laufmittel: Petrolether/DCM=3:1) vom Katalysator getrennt. Nach Abdestillation des Eluentes erfolgt die Umkristallisation des organischen Rückstandes aus einem Gemisch von Heptan und Dichlormethan (1:1) bei -18°C .

Ausbeute: 6,08 g (8,62 mol; 87 % d.Th.) als farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 704.6 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{45}H_{52}Si_4$ = 705.26)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 303 K):

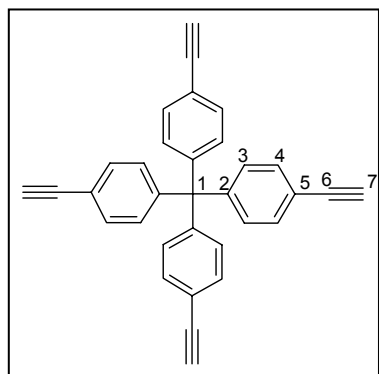
δ (ppm) = 7.31 (d, 8H, ^3J = 8.76 Hz, H-3); 7.01 (d, 8H, ^3J = 8.76 Hz, H-4); 0.18 (s, 36H; H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 303 K):

δ (ppm) = 146.3 (C-2); 131.9, 130.9 (C-3,C-4); 121.4 (C-5); 104.7 (C-6); 95.5 (C-7); 65.0 (C-1); 0.3 (C-8)

Elementaranalyse:

$C_{45}H_{52}Si_4$	C:	H:
berechnet:	76.64	7.43
gefunden:	76.61	7.44

1-Ethynyl-4-[tris(4-ethynylphenyl)methyl]benzol (1-20)^[4]

Nach der AAV-2 gibt man zu einer Lösung von 28,49 g (40,4 mmol) Tetrakis-[4-(2-trimethylsilylethin-1-yl)-phen-1-yl]-methan^[9] und 11,96 g (323,3 mmol) Ammoniumfluorid in 700 ml THF 1,27 g (4,41 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid gelöst in 50 ml THF. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von 100 ml Dichlormethan und 100 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 14,6 g (35,2 mol; 87 % d.Th.) als farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: Zersetzung über 200°C.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 416.5 (M^+ , 100 %); 208.3 (M^{2+} , 8 %,).

(berechnet für $C_{33}H_{20}$ = 416.53)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -C₂H₂Cl₄, 303 K):

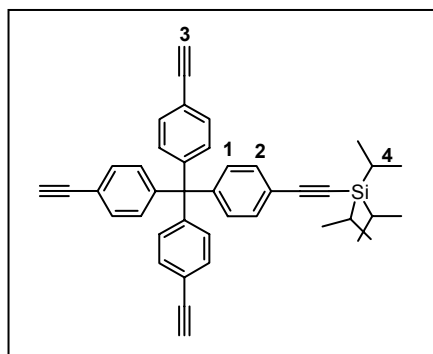
δ (ppm) = 7.34 (d, 8H, ^3J = 8.4 Hz, H-4); 7.06 (d, 8H, ^3J = 8.4 Hz, H-3); 3.07 (s, 4H; H-7)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -C₂H₂Cl₄, 303 K):

δ (ppm) = 146.5 (C₂); 132.1, 130.9 (C₃, C₄); 120.3 (C₅); 83.6 (C₆); 78.4 (C₇); 65.1 (C₁)

Elementaranalyse:

C ₃₃ H ₂₀	C:	H:
berechnet:	95.16	4.84
gefunden:	95.07	4.72

Triisopropyl({4-[tris(4-ethynylphenyl)methyl]phenyl}ethynyl)silane (2-6)

Tetra-(4-ethynylphen-1-yl)-methan (**1-20**) (2 g, 4.8 mmol) werden in 60 ml THF unter Argon gelöst. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf -78°C werden langsam 6 ml einer 1.6 M n-BuLi-Lösung zugegeben (9.6 mmol). Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei -78°C rühren. Danach werden 4.17 ml Triisopropylsilylchlorid zugefügt (19.2 mmol) und das

Kältebad wird entfernt. Die Reaktionslösung wird weitere 3 Stunden bei RT gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit DCM und H₂O gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Es folgt eine chromatographische Aufreinigung mit einem Lösungsmittelgemisch aus PE/DCM (10:1), R_f = 0.21.

Ausbeute: 1 g (16.24 mmol) = 36 % als farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: >300°C.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 572 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{42}H_{40}Si$ = 572)

^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d^8 -THF, 353 K):

δ (ppm) = 7.37 (d, 8 H, ^3J = 8.4 Hz, H-1); 7.21 (d, 8 H, ^3J = 8.4 Hz, H-2); 3.52 (s, 3 H, H-3); 1.15-1.13 (m, 21 H, H-4)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 303 K):

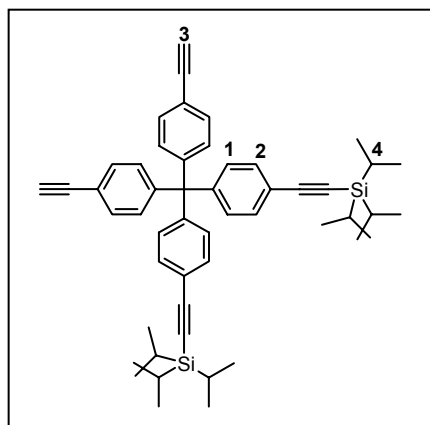
δ (ppm) = 12.25, 19.03, 65.88 (q), 79.09, 83.81 (q), 91.02 ($-C\equiv C-TiPS$), 108.14 ($-C\equiv C-TiPS$), 121.66 (q), 122.37 (q), 131.6 (CH_{arom}), 132.33 (CH_{arom}), 147.29 (q)

Elementaranalyse:

$C_{42}H_{40}Si$	C:	H:
berechnet:	88.06	7.04
gefunden:	88.04	6.98

{{4-(Bis(4ethinylphenyl){4-

[(triisopropylsilyl)ethinyl]phenyl}methylphenyl}ethinyl}{triisopropyl}silane (2-4)



2-4 wird nach derselben Vorschrift wie bereits für **2-6** beschrieben, dargestellt. Es werden 2 g (4.8 mmol) **1-20**, 60 ml THF and 6 ml n-BuLi (9.6 mmol, 1.6 M) verwendet. Nach dem Waschen des Reaktionsgemisches mit DCM und H_2O erfolgt die chromatographische Aufreinigung mit PE/CH_2Cl_2 (10:1) als Eluens. In diesem Lösungsmittelgemisch hat **2-4** einen R_f -Wert von 0.37.

Ausbeute: 1.6 g (2.197 mmol) = 47 %

Aussehen: weißer Feststoff, Schmelzpunkt:> 300 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 728 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{42}H_{40}Si$ = 728)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 353 K):

δ (ppm) = 7.37 (d, 8 H, ^3J = 8.4 Hz, H-1); 7.21 (d, 8 H, ^3J = 8.4 Hz, H-2); 3.52 (s, 2 H, H-3); 1.15-1.13 (m, 42 H, H-4)

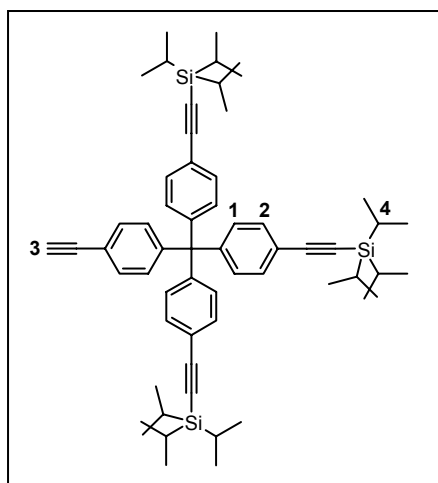
¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d⁸-THF, 303 K):

δ (ppm) = 12.25 (-CH-CH₃), 19.03 (-CH-CH₃), 65.88 (q), 79.09 (-C≡CH), 83.81 (-C≡CH), 91.02 (-C≡C-TiPS), 108.14 (-C≡C-TiPS), 121.66 (q), 122.37 (q), 131.6 CH_{arom} 132.33 (CH_{arom}), 147.29 (q)

Elementaranalyse:

C ₁₂ H ₈ O ₂	C:	H:
berechnet:	84.00	8.29
gefunden:	83.91	8.38

({4-[(4-ethinylphenyl)(bis{4-[(triisopropylsilyl)ethinyl]phenyl})methyl]phenyl}ethinyl)(triisopropyl)silane (2-7)



2-7 wird nach derselben Vorschrift wie bereits für **2-4** beschrieben, dargestellt. Es werden 2 g (4.8 mmol) **1-20**, 60 ml THF and 6 ml n-BuLi (9.6 mmol, 1.6 M) verwendet. Nach dem waschen des Reaktionsgemisches erfolgt die chromatographische Aufreinigung mit PE/CH₂Cl₂ (20:1) als Eluens. In diesem Lösungsmittelgemisch hat **2-7** einen R_F-Wert von 0.62.

Ausbeute: 0.25 g (0.283 mmol) = 6 %, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e₀⁻¹) = 884 (M⁺, 100 %)

(berechnet für C₁₁₂H₁₂₈O₂Si₄ = 884)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 298 K):

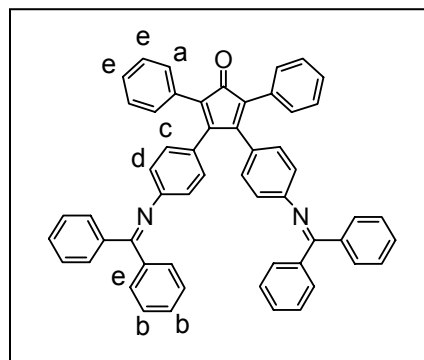
δ (ppm) = 7.37 (d, 8 H, ^3J = 8.4 Hz, H-1); 7.21 (d, 8 H, ^3J = 8.4 Hz, H-2); 3.52 (s, 1 H, H-3); 1.15-1.13 (m, 63 H, H-4);

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = ^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF d_8 , 303K) δ 12.13 (-CH-CH₃), 18.9 (-CH-CH₃), 65.70 (q), 78.99 (-C $\equiv$ CH), 83.68 (-C $\equiv$ CH), 90.91 (-C $\equiv$ C-TiPS), 108.00 (-C $\equiv$ C-TiPS), 121.57 (q), 122.27 (q), 131.55 CH_{arom} 132.19 (CH_{arom}), 147.14 (q);

Elementaranalyse:

$\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{O}_2\text{Si}_4$	C:	H:
berechnet:	81.38	9.11
gefunden:	81.30	9.16

3,4-Bis{4-(diphenylmethyl)amino}phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (2-18)

5 g (9.22 mmol) **2-11**, 337.66 mg (0.37 mmol) Pd₂(dba)₃, 20 g (61.47 mmol) Cäsiumcarbonat und 631.42 mg (1.01 mmol) BINAP werden in einem Kolben vorgelegt und nach der AAV-4 umgesetzt. Die Apparatur wird dann mehrmals entgast und mit Argon geflutet. 300 ml frisch destilliertes Toluol werden hinzugegeben, und anschließend läßt man 19.95 ml (0.11 mol) Benzophenonimin langsam zur

Reaktionslösung hinzutropfen. Das Gemisch wird unter Argon bei 80 °C für 3 – 4 Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird, nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in einigen mL THF aufgenommen, und man erhält nach mehrmaligen Ausfällen aus einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Wasser (8:1) das analysenreine Produkt.

Ausbeute: 6.5 g (87 %) als brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: 246 – 249 °C.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$): 742.3 (M^+ , 100 %), 370.9 (M^{2+} , 17 %), 1485.5 ($M^{0.5+}$, 16 %)

 ^1H -NMR (300 MHz, d^8 -C₄H₈O, 298 K):

δ (ppm) = 7.78 (d, ^3J = 6.87 Hz, 4 H, H_a), 7.76 – 7.33 (m, 12 H, arom. H_b), 7.17 – 7.09 (m, 14 H, H_c), 6.64 (d, ^3J = 8.52 Hz, 4 H, H_c), 6.50 (d, ^3J = 8.52 Hz, 4 H, H_d)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, d^8 -C₄H₈O, 298 K):

δ (ppm) = 199.94 (C=O), 168.85 (C=N), 154.99, 153.04 (C-N), 140.20, 137.05, 132.22, 131.43, 130.86, 130.61, 130.20, 129.99, 129.39, 128.77, 128.64, 128.56, 128.40, 127.61, 125.19, 121.04

IR (KBr):

$\nu = 3060$ (m), 1707 (s), 1594 (s), 1490 (m), 1442 (m), 1358 (w), 1316 (m), 1299 (m), 1227 (m), 1139 (m), 957 (w), 850 (w), 788 (w), 698 (s), 607 cm^{-1} (w)

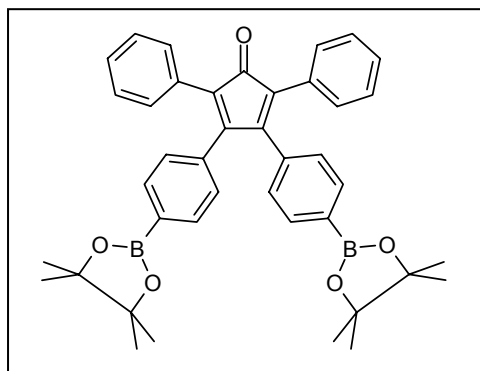
UV-Vis (Toluol):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 388\text{ nm} (19438\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1})$

Elementaranalyse:

C₅₅H₃₈N₂O	C:	H:	N:
berechnet:	88.92	5.16	3.77
gefunden:	88.85	5.23	3.60

2,5-Diphenyl-3,4-bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-22)



2.5 g (4.61 mmol) **2-16**, 4.5 g (17.7 mmol) Bis-(pinacolato)-diboron **2-20** und 2.7 g (27.6 mmol) Kaliumacetat werden in 120 mL DMSO gelöst und nach der *AAV-5* umgesetzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 337 mg (0.461 mmol) des Pd-Katalysators Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]-palladium(II). Das Reaktionsgemisch wird bei 75 °C

unter Argon und unter Lichtausschluß für 40 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung drei mal mit CH₂Cl₂ und dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung für die nächste Reaktion eingesetzt werden.

Ausbeute: 2.35 g (80 %) als brauner Feststoff

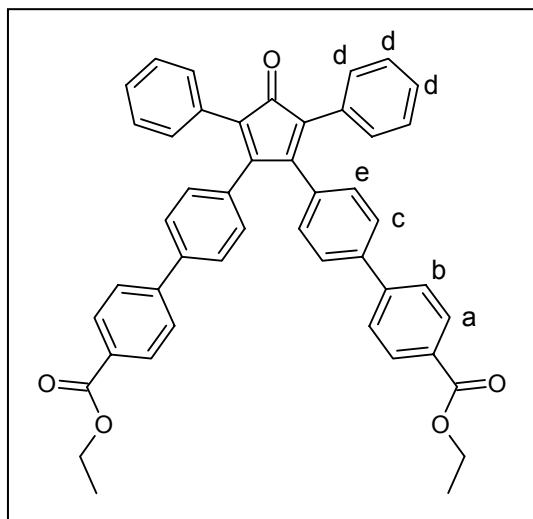
Schmelzpunkt: Zersetzung > 200°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\text{ e}_0^{-1}$): 636.6 (M^+ , 100 %)

3,4-Bisethyl-4-oxo-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-ylbenzoat (2-24)

1.7 g (2.67 mmol) **2-16** und 1.5 mL (9.2 mmol) 4-Brom-benzoesäureethylester werden in 130 mL Toluol und 22 mL Ethanol gelöst und nach der *AAV-6* weiter umgesetzt. Es werden weiterhin 20 g (144.6 mmol) K₂CO₃ in 75 mL H₂O und 210 mg (0.18 mmol) des Pd-Katalysators Tetrakis-(triphenylphosphine)palladium (0) eingesetzt. Anschließend wird das



Reaktionsgemisch bei 75 °C unter Argon und unter Lichtausschluss für 15 Stunden zur Reaktion gebracht. Wenn nach dieser Reaktionszeit noch Edukt oder einfach substituiertes Produkt in der Reaktionslösung vorliegen, dann können weitere Mengen 4-Brom-benzoesäureethylester (1 ml, 6.1 mmol) und eine Spatelspitze des Pd-Katalysators zugefügt werden. **2-24** kann nach chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit DCM als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 780 mg (43 %) als brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: 229 °C.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$): 680.0 (M^+ , 100 %)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 298 K):

δ (ppm) = 8.05 (d, $^3J = 8.53$ Hz, 4 H, H_a), 7.75 (d, $^3J = 8.53$ Hz, 4 H, H_b), 7.62 (d, $^3J = 8.21$ Hz, 4 H, H_c), 7.27 – 7.21 (m, 10 H, arom. H_d), 7.12 (d, $^3J = 8.53$ Hz, 4 H, H_e), 4.33 (q, $^3J = 7.06$ Hz, 4 H, CH_2), 1.36 (t, $^3J = 7.11$, 6 H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 298 K):

δ (ppm) = 200.04 (C=O Cyclopentadienon), 166.41 (C=O Ester), 154.74, 145.22, 140.83, 134.42, 132.21, 131.27, 130.98, 130.96, 130.92, 128.89, 128.40, 128.11, 127.66, 127.60, 126.89, 61.54 (CH_2), 14.80 (CH_3)

IR (KBr):

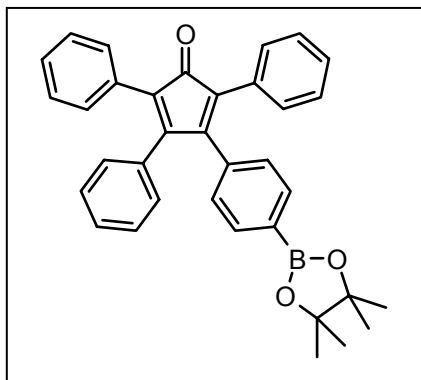
$\nu = 3070$ (w), 2979 (m), 2935 (w), 2926 (w), 1713 (s), 1608 (m), 1490 (w), 1368 (w), 1281 (s), 1180 (m), 1109 (s), 1005 (m), 847 (m), 759 (m), 697 (m), 581 cm^{-1} (w)

UV-Vis (Toluol):

λ_{max} (ϵ) = 477 nm (905 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{O}_5$	C:	H:
berechnet:	82.92	5.33
gefunden:	82.50	5.72

2,3,5-Triphenyl-4-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-21)


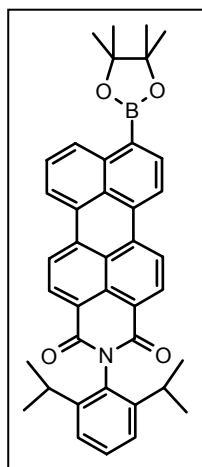
1.5 g (3.24 mmol) **2-11**, 2.47 g (4.86 mmol) Bis-(pinacolato)-diboron **2-20** und 0.953 g (9.72 mmol) Kaliumacetat werden in 80 ml DMSO gelöst und nach der *AAV-5* umgesetzt. Nach Zugabe von 118.5 mg (0.162 mmol) des Pd-Katalysators Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocene]palladium(II) wird das Reaktionsgemisch bei 75 °C unter Argon und unter Lichtausschluss für 40 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit CH₂Cl₂ und dest. Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Man erhält einen Feststoff, der 12 Stunden unter Hochvakuum getrocknet wird und danach ohne weitere Aufreinigung für die nächste Reaktion eingesetzt werden kann.

Ausbeute: 2.35 g (80 %) als brauner Feststoff

Schmelzpunkt: Zersetzung > 200°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (*u e*₀⁻¹): 636.6 (*M*⁺, 100 %)

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(Pinakolboronsäureester)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (PMI-Boron)^[10]


3.5 g (6.24 mmol) **PMI-Br** und 3.4 g (13.39 mmol) Bispinacolatodiboron **1-20** werden in Anlehnung an die *AAV-5* umgesetzt, allerdings wird bei dieser Reaktion Dioxan anstelle von DMSO verwendet. Es werden darüber hinaus 2.9 g (0.03 mol) KOAc, 324 mg (0.442 mmol) Pd(dppf)-Katalysator und 150 ml Dioxan eingesetzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit ist die Reaktion beendet, und das Dioxan wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Man erhält ein Reaktionsgemisch, das sowohl das gewünschte Produkt als auch geringe Menge entbromiertes Edukt (480 g/mol) und homo-gekuppeltes PMI (961 g/mol) im FD-Massenspektrum aufweist. Eine chromatographische Aufreinigung ist möglich, die Ausbeuteverluste sind allerdings recht beträchtlich, dies liegt z.T. in der begrenzten Stabilität der geschützten Boronsäure auf dem sauren Kieselgel begründet. In dieser Arbeit wurde eine Schnellfiltration mit DCM als Eluens durchgeführt, während welcher allerdings keine Abtrennung der Nebenprodukte stattfand (einzig Katalysatorreste konnten entfernt werden). Dieses Substanzgemisch wurde für weitere

Kupplungsreaktionen als solches eingesetzt, da die chromatographische Aufreinigung der in dieser Arbeit beschriebenen nachfolgenden Reaktionen problemlos möglich war. Eine Abschätzung der Produktmenge erfolgte mittels FD-Massenspektrometrie. Die Charakterisierung von *PMI-Br* kann der Dissertation von E. Reuther oder der Literatur entnommen werden.^[10, 11]

Ausbeute: 2.35 g (80 %) als brauner Feststoff

Schmelzpunkt: Zersetzung > 200°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 607.4 (M^+ , 100%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $d^2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 298 K):

δ (ppm): 8.86 (d, $J^3 = 8.25$ Hz, 1H), 8.62 (dd, 2H), 8.43 (m, 4H), 8.16 (d, $J^2 = 7.57$ Hz, 1H), 7.63 (t, 7.59 Hz, 1H), 7.50 (t, 7.74 Hz, 1H), 7.35 (d, $J^3 = 7.58$ Hz, 2H), 7.79 (h, 2H), 1.46 (s, 12H), 1.15 8d, 12H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$, 298 K):

δ (ppm): 165.85, 165.80, 147.94, 139.57, 138.93, 137.83, 133.59, 133.46, 133.39, 133.17, 132.13, 131.07, 130.55, 129.31, 128.73, 128.50, 125.80, 125.46, 124.60, 123.02, 122.56, 122.47, 122.04, 86.09, 30.69, 26.60, 25.56, 25.53

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 241 (28159), 265 (30569), 485(36712), 515 (36897)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

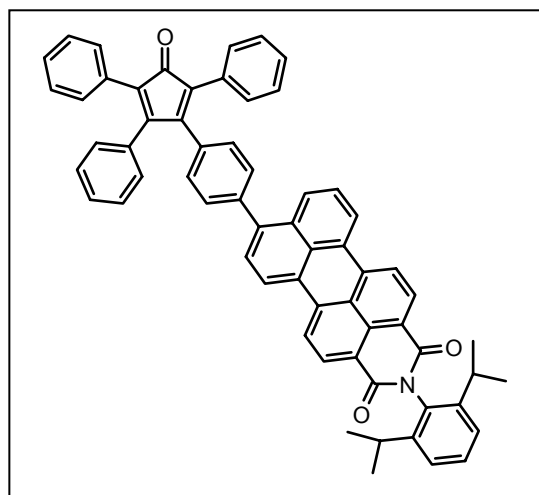
ν (cm^{-1}) = 2970, 2862, 1708, 1667, 1594, 1512, 1470, 1429 1367, 1336, 1243, 1144, 1113, 963, 865, 818, 762

Elementaranalyse:

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{B}$	C:	H:	N:
berechnet:	79.08	6.30	2.31
gefunden:	79.81	6.40	2.30

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-tetraphenylcyclopentadienon)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (2-33)

1.33 g (2.87 mmol) CpBr und 3.5 g (4.05 mmol) der PMI-Boronsäuremischung aus der vorhergehenden Versuchsvorschrift werden nach *AAV-6* zur Reaktion gebracht. Es werden 162 ml Toluol, 12 ml EtOH, eine Lösung aus 19 g K_2CO_3 in 63 ml H_2O (dest.) und 274 mg (0.237 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalysator eingesetzt. Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet,



die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit Wasser (destilliert) gewaschen. Die wäßrige Phase wird ebenfalls solange mit DCM gewaschen, bis sie keine rote Farbe mehr aufweist. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet, eingeeengt und chromatographisch aufgereinigt. Für die Säulenchromatographie wird DCM als Eluens verwendet ($R_f = 0.82$). Danach wird ein Lösungsmittelgemisch aus DCM/PE (1.5:1)

eingesetzt ($R_f = 0.35$).

Ausbeute: 1.262 g (51 %) als dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: 253 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

$m/z = 863.1$ (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{NO}_4 = 864.1$ g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ (ppm): 8.54 (d, $^3J = 7.98$ Hz, 2 H); 8.41-8.34 (m, 4 H); 7.42-7.09 (m, 22 H); 7.02 (d, $^3J = 7.43$ Hz, 1 H); 6.96 (d, $^3J = 7.97$ Hz, 2 H); 2.64 (sept, $^3J = 6.60$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.07 (d, $^3J = 6.60$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K)

δ (ppm): 164.15 (q, $\text{C}=\text{O}$); 154.80 (q); 154.70 (q); 145.88 (q); 142.69 (q); 139.78 (q); 138.01 (q); 137.76 (q); 136.40 (q); 133.57 (q); 133.09 (q); 132.41 (q); 132.27 (t); 131.48 (q); 130.94 (q); 130.87 (q); 130.72 (q); 130.60 (t); 129.72 (t); 129.06 (t); 128.57 (t); 128.46 (t); 127.91 (t); 127.59 (t); 127.10 (q); 126.09 (q); 125.56 (q); 124.24 (t); 123.81 (t); 121.10 (q); 120.70 (t); 120.52 (t); 29.37 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.36 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

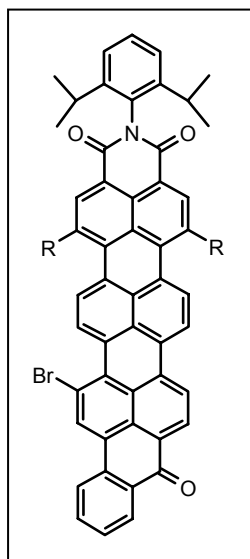
ν [cm^{-1}]: 3056; 2961; 2928; 2867; 1701; 1661; 1592; 1574; 1443; 1358; 1293; 1245; 1197; 1178; 911; 834; 811; 752; 725; 706; 693

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 250 (56400); 482 (43000); 505 (42000) nm

Elementaranalyse:

$C_{48}H_{35}NO_4$	C:	H:	N:
berechnet:	87.57	5.25	1.62
gefunden:	87.36	5.19	1.56

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-brom-1,6-di(4-t-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid^[12]


2 g (1.99 mmol) **BTI** (die Synthese und Charakterisierung dieses Chromophors kann der Literatur entnommen werden^[13]) werden in 100 ml Chloroform gelöst. Danach gibt man 1.28 g (7.98 mmol) Brom zu, verschließt den Kolben und läßt 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Bei einer erkennbaren Zweifachbromierung (Kontrolle durch DC oder FD-Massenspektrum) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 1.71 g (79 %) als blauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1082.9 (100 %)

(berechnet für $C_{71}H_{56}BrNO_5$ = 784.72 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 353 K):

δ (ppm) = 9.28 (d, ^3J = 9.2 Hz, 1 H); 9.21 (d, ^3J = 9.2 Hz, 1 H); 9.08 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H); 8.38 (s, 1 H); 8.31 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H); 8.18 (s, 1 H); 8.08 (s, 1 H); 8.02 (m, 3 H); 7.87 (d, ^3J = 8 Hz, 1 H); 7.53 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H); 7.47 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H); 7.38 (m, 2 H); 7.28 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H); 7.27 (d, ^3J = 7.4 Hz, 2 H); 7.23 (t, ^3J = 9.2, 1 H); 7.14 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H); 2.77 (sept., ^3J = 6.8 Hz, 2 H); 1.40 (s, 9 H), 1.37 (s, 9 H); 1.18 (d, ^3J = 6.7 Hz, 12 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (125.5 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 353K):

δ (ppm) = 186.32 (C=O); 166.88 (C=O); 156.23; 156.03; 154.21; 154.01; 150.91; 150.56; 148.06; 145.07; 141.33; 141.09; 139.79; 139.37; 137.91; 136.99; 134.48; 133.78; 133.51; 133.39; 133.20; 133.04; 132.88; 132.71; 132.44; 132.14; 132.00; 131.92; 131.67; 131.37; 131.23; 131.03; 130.90; 130.63; 130.44; 130.19; 130.05; 129.78; 129.09; 128.86; 128.33; 128.21; 128.03; 127.47; 127.13; 126.56; 125.39; 124.59; 124.73; 124.02; 121.41; 121.18; 120.39; 119.77; 35.98; 33.67; 31.57; 25.02;

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2961; 1704; 1668, 1643; 1580; 1562; 1501; 1433; 1269; 1239; 1190; 1020; 844; 810

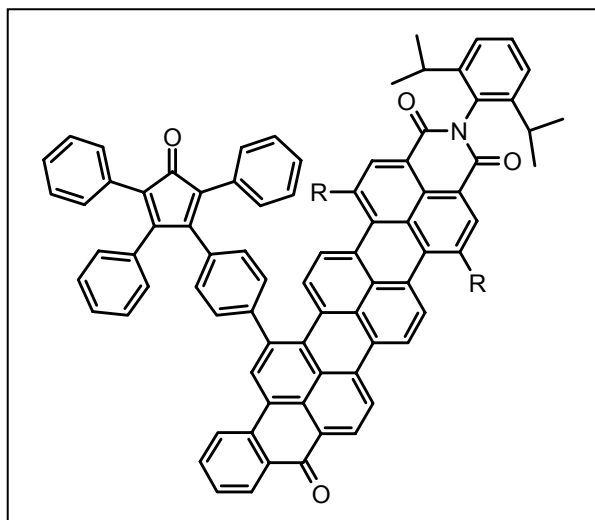
UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 264 (74100), 283 (58500), 630 (54300), 684 (101800) nm

Elementaranalyse:

$\text{C}_{71}\text{H}_{56}\text{BrNO}_5$	C:	H:	N:
berechnet:	78.73	5.21	1.29
gefunden:	78.46	5.21	1.26

5,19-Bis(4-*tert*-butylphenoxy)-2-(2,6-diisopropylphenyl)1-3-dimethylen-16[4-(3-oxo-2,4,5-triphenylcyclopenta-1,4-dien-1-yl)phenyl]-2,3-dihydroanthra[2',1',9':8,9,10]benzo-[13,14]pentapheno[3,4-*def*]isoquinolin-10(1*H*)-on (2-34)



2-21 (66 mg, 0.13 mmol) und **BTI-Br** (70 mg, 0.065 mmol) werden in 3 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 0.5 ml EtOH und 1.5 ml einer Lösung bestehend aus 0.41 g K_2CO_3 in H_2O (2 M) zugefügt und das Reaktionsgemisch wird mit Argon gespült. Nach Zugabe von 4 mg (0.003 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalysator wird das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei 80°C erhitzt. Nach Reaktionsende wird die

Reaktionslösung dreimal mit Wasser und DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Die chromatographische Aufreinigung des Rohprodukts mit DCM als Eluens liefert **2-34** in guter Ausbeute.

Ausbeute: 79 mg (87 %) als blauer Feststoff.

Schmelzpunkt: 183°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e_0^{-1}) = 1386 (100%, M^+)

(berechnet für $\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{NO}_6 = 1386.7$)

 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 353 K):

δ (ppm) = δ 9.09 (d, $^3J = 8.76$ Hz, 1 H); 9.08 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H); 8.96 (d, $^3J = 8.76$ Hz, 1 H); 8.38 (s, 1 H); 8.22 (s, 1 H); 8.00 (m, 3 H); 7.88 (m, 2 H); 7.77 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H); 7.51 - 7.01

(m, 29 H); 6.87 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H); 6.71 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H); 2.77 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 2 H); 1.45 (s, 9 H), 1.27 (s, 9 H); 1.16 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 12 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (125.5 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353K):

δ (ppm) = 186.32 (C=O); 166.88 (C=O); 164.23 (C=O); 156.23; 156.03; 154.73; 154.21; 154.00; 150.88; 150.53; 147.86; 145.87; 141.37; 141.29; 139.76; 139.35; 137.88; 136.99; 134.51; 133.83; 133.54; 133.41; 133.21; 132.98; 132.89; 132.79; 132.51; 132.23; 131.99; 131.96; 131.63; 131.32; 131.27; 131.11; 130.97; 130.60; 130.19; 130.04; 129.82; 129.32; 128.86; 128.34; 128.21; 127.98; 127.76; 127.19; 126.10; 125.61; 124.87; 124.49; 124.02; 121.41; 121.18; 120.70; 120.52; 19.69; 119.31; 35.98; 31.65; 30.11; 24.03;

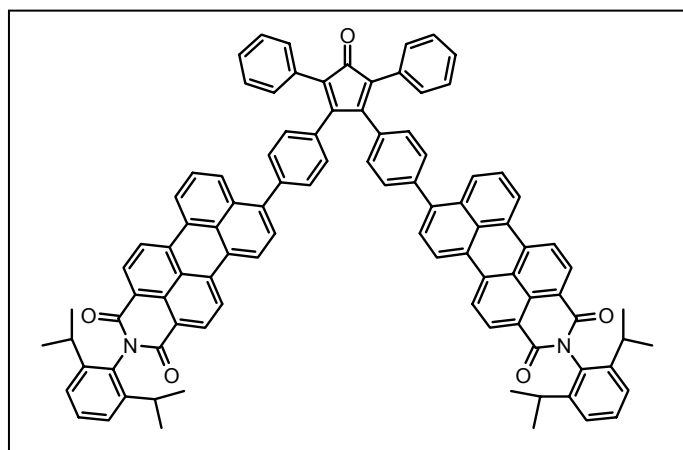
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2961; 1704; 1668, 1643; 1580; 1562; 1501; 1433; 1269; 1239; 1190; 1020; 844; 810

Elementaranalyse:

$\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{NO}_6$	C:	H:	N:
berechnet:	86.62	5.45	1.01
gefunden:	86.49	5.34	1.00

2-(2,6-Diisopropylphenyl)-8-[4-(5-{4-2-(2,6-diisopropylphenyl)1-3-dioxo-1H-benzo[5,10]antra[2,1,9-def]isoquinolin-8(2H)-yl}phenyl)-3-oxo-2,4-diphenylcyclopenta-1,4-dien-1-yl]phenyl]-1H-benzo[5,10]antra[2,1,9-def]isoquinolin-1,3(2H)-dionon (2-35)



3 g (4.703 mmol) **2-22** und 6.6 g (11.7 mmol) **PMI-Br** werden nach der *AAV* 6 umgesetzt. Es werden 175 ml Toluol, 37.6 ml EtOH, 34.2 g K_2CO_3 in 128 ml H_2O (dest.) und 543 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalysator verwendet. Die Reaktionsdauer beträgt 18 Std. bei 85°C . Nach Reaktionsende wird die Reaktionslösung mit H_2O (dest.) und

DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Danach schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM ($R_f = 0.1$) an Kieselgel an. Nach Abtrennung der Nebenprodukte kann **2-35** mit EE eluiert werden.

Ausbeute: 1.68 g (1.25 mmol, 35 % d. Th.) als dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1343 (M^+ , 100 %), 671 (M^{2+} , 30 %)

(berechnet für $C_{97}H_{70}N_2O_5$ = 1343.65)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 293 K):

δ (ppm) = 8.57-8.50 (m, 12 H); 7.59-7.26 (m, 28 H); 2.79 (sept, ^3J = 6.60 Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$); 1.13 (d, ^3J = 6.84 Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d^8 -THF, 293 K):

δ [ppm]: 167.28 (q, C=O); 163.65 (q, C=O); 142.45 (q); 142.40 (q); 141.33 (q); 140.72 (q); 140.18 (q); 137.63 (q); 137.56 (q); 137.40 (q); 137.28 (q); 132.77 (q); 132.54 (q); 132.07 (q); 131.68 (t); 130.92 (q); 130.65 (q); 130.23 (t); 129.84 (q); 129.73 (t); 129.21 (q); 128.95 (t); 128.63 (t); 128.52 (t); 128.43 (t); 128.32 (t); 128.12 (t); 127.32 (q); 127.21 (q); 127.07 (q); 124.38 (t); 123.90 (t); 121.68 (q); 121.61 (t); 120.89 (t); 29.36 (t, $CH(CH_3)_2$); 23.66 (t, $CH(CH_3)_2$).

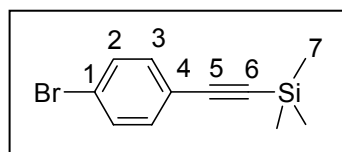
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3063; 2963; 2868; 1698; 1659; 1593; 1570; 1505; 1467; 1449; 1403; 1360; 1329; 1294; 1247; 1201; 1170; 1164; 1135; 1034; 946; 906; 875; 854; 844; 813; 753; 713; 703; 689; 658; 645

Elementaranalyse:

$C_{97}H_{70}N_2O_5$	C:	H:	N:
berechnet:	86.71	5.25	2.08
gefunden:	86.44	5.23	1.98

4-Brom-phenylethynyl)-trimethylsilan (2-39)



50 g (0.1767 mol) 4-Bromiodbenzol, 34.88 ml Trimethylsilylacetylen (0.246 mol), 4.5 g (0.0237 mol) CuI, 3.6 g (0.0137 mol) PPh_3 und 5 g (0.007 mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -Katalysator

werden in 270 ml Toluol und 450 ml Triethylamin nach der *AAV-1.1* umgesetzt. **2-39** kann im Anschluß durch eine chromatographische Aufreinigung mit tiefsiedendem Petrolether als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 40 g (0.158 mol, 89 %) als farbloses Öl

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 253 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{11}H_{13}BrSi$ = 253.22)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d - $CHCl_3$, 298 K):

δ (ppm) = 7.44 (d, J = 8.45 Hz, 2H, H-2), 7.33 (d, J = 8.49, 2H, H-3), 0.05 (s, 9 H, H-7)

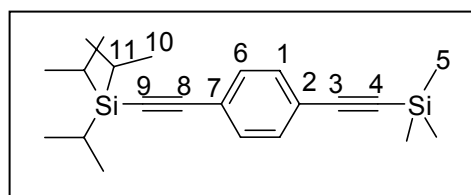
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 133.55 (C-2), 131.65 (C-3), 123.17 (C-4), 104.04 (C-5), 95.59 (C-6), 78.37 (C-Br), 0.08 (C-7)

IR-Spektrum (Film):

ν [cm^{-1}]: 3267, 2976, 1902, 1584, 1484, 1069, 821

1-[(Triisopropylsilyl)-ethynyl]-4-trimethylsilanylethynyl-benzol (2-40)



45 g (0.1772 mol) **2-39** 32 g (0.1772 mol) Triisopropylsilylacetylen, 4.5 g (0.0237 mol) CuI, 3.5 g (0.0134 mol) PPh_3 und 5 g (0.007 mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -Katalysator werden in 270 ml Toluol und 450 ml

Triethylamin nach der *AAV-1.1* umgesetzt. **2-40** kann im Anschluß durch eine chromatographische Aufreinigung mit tiefsiedendem Petrolether als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 60.1 g, (95 %) als farbloses Öl.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e_0^{-1}) = 354 (100 %, M^+)

(berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Si}_2$ = 354.69)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 7.39 (s, 4H, H-1 und H-6), 1.12 (m, 21 H, H-10 und H-11), 0.25 (s, 9H, H-5)

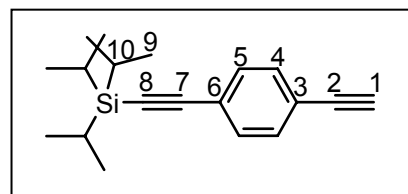
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 131.86 (C-1), 131.76 (C-6), 123.59 (C-2), 122.99 (C-7), 106.61 (C-8), 104.67 (C-3), 96.16 (C-4), 92.81 (C-9), 18.71 (C-10), 11.33 (C-11), 0.04 (C-5)

IR-Spektrum (Film):

ν [cm^{-1}]: 2159 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$)

(4-Ethynyl-phenylethynyl)-triisopropylsilyl-silan (2-41)



60 g (0.169 mol) **2-40** werden in 500 ml THF gelöst. Anschließend werden 500 ml Ethanol und 6.77 g NaOH in 170 ml H_2O (1M) zugefügt, und die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei 80°C erhitzt.

Ausbeute: 40 g (0.142 mol, 84 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: $43\text{--}45^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 282 (\text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Si} = 282.51$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 7.40 (s, 4H, H-4 und H-5), 3.13 (s, 1H, H-1), 1.19-1.07 (m, 21H, H-9 und H-10)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 131.76 (C-4 und C-5), 131.67 (C-4 und C-5), 123.46 (C-6), 121.99 (C-3), 106.28 (C-7), 93.39 (C-8), 83.17 (C-2), 78.93 (C-1), 18.7 (C-9), 11.34 (C-10)

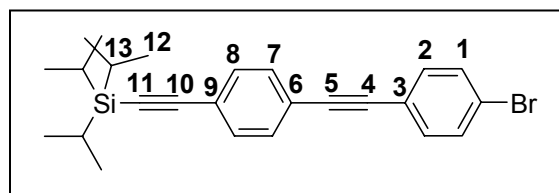
IR-Spektrum (KBr):

ν [cm^{-1}]: 3295, 2960, 2899, 2159, 1495, 1403, 1251, 1222, 1103, 1018, 839, 760, 732, 700, 628

Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Si}$	C:	H:
berechnet:	80.78	9.28
gefunden:	80.71	9.24

[4-(4-Bromo-phenylethynyl)-phenylethynyl]-triisopropyl-silan (2-42)



40 g (0.1418 mol) **2-41**, 40 g (0.1418 mol) 4-Bromiodbenzol, 2.68 g (0.0141 mol) CuI, 3.695 g (0.0141 mol) PPh_3 und 5.14 g (0.007 mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -Katalysator werden in 600 ml

Toluol und 800 ml Triethylamin nach der *AAV-I.1* umgesetzt. **2-42** kann im Anschluß an eine chromatographische Aufreinigung mit tiefsiedendem Petrolether als Eluens isoliert werden.

Ausbeute: 50.5 g (0.115 mol, 81 %) als farbloser Feststoff

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 437 (100\%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BrSi} = 437.5$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 7.68 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-1), 7.45 (s, 4H, H-7 und H-8), 7.23 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-2), 1.04 (m, 21 H, H-12 und H-13)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $d\text{-CHCl}_3$, 298 K):

δ (ppm) = 137.16 (C-1), 133.98 (C-2), 131.98 (C-7 oder C-8), 131.49 (C-7 oder C-8), 123.21 (C-3, C-6 oder C-9), 122.95 (C-3, C-6 oder C-9), 122.58 (C-3, C-6 oder C-9), 104.60 (C-10), 98.31 (C-11), 96.58 (C-Br), 90.49 (C-5 oder C-6), 90.40 (C-5 oder C-6), 19.8 (C-13), 12.4 (C-12)

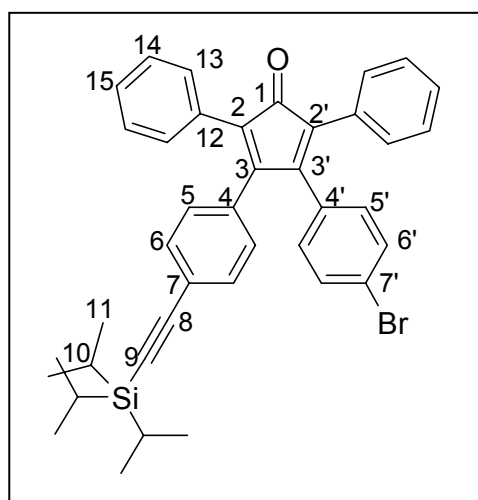
IR-Spektrum (KBr):

ν [cm^{-1}]: 2284 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 2162 (m, $\text{C}\equiv\text{CSi}$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BrSi}$	C:	H:
berechnet:	68.64	6.68
gefunden:	68.57	6.66

3-(4-Bromophenyl)-2,5-diphenyl-4-{4-[(triisopropylsilyl)ethynyl]phenyl}cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-44)



10 g (21.3 mmol) 1,3-Diphenylacetone und 4.92 g (23.4 mmol) 4,4'-Bis(triisopropylsilyl)ethinylbenzol werden in 30 ml *tert.* Butanol gelöst. Zur auf 80°C erwärmten Reaktionsmischung gibt man 10.11 ml Tetrabutylammoniumhydroxid (0.8 M) in 4.2 ml *tert.* Butanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach braun um. Nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet, und bei ca. 5°C fällt ein brauner Niederschlag aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen

und über einer Kieselgelsäule (Säule: 30x10 cm, Eluent: tiefsiedendes Petrolether/Dichlormethan=1/1) gereinigt.

Ausbeute: 10.7 g (16.6 mmol, 78 %) als brauner Feststoff

Schmelzpunkt: Zersetzung zwischen 100°C und 115°C.

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e_0^{-1}) = 643 (100 %, M^+)

(berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Si}$ = 643.75 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 7.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.37 Hz, 2H; H-6'); 7.31 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.76 Hz, 2H; H-5'); 7.23-7.19 (m, 10 H); 6.95 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2H; H-6); 6.89 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2H; H-5); 1.15 (m, 21H; H_{alkyl}).

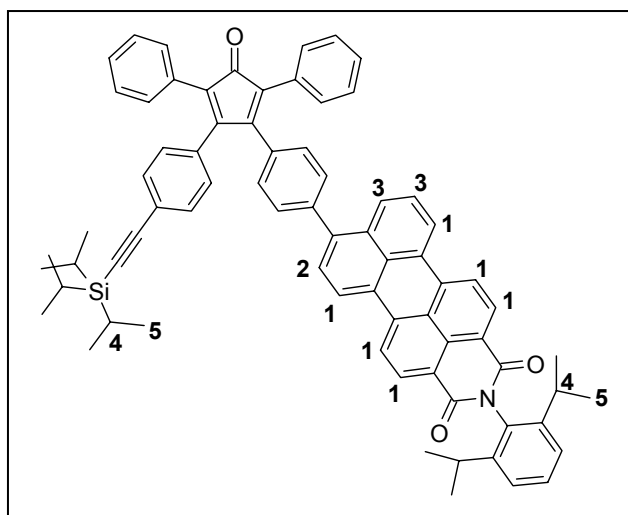
 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 199.59 (C-1); 153.94 (C-3/3'); 153.79 (C-3/3'); 134.33 (C-4/4'); 133.26 (C4/4'); 132.51 (C-6/6'); 132.29 (C-6/6'); 132.13; 131.66; 131.64; 131.03; 130.99; 130.40; 128.79; 128.34; 126.78; 124.47; 123.61; 108.01 (C-8); 92.28 (C-9); 19.05 (C-10); 12.24 (C-11).

Elementaranalyse:

$C_{42}H_{40}Si$	C:	H:
berechnet:	74.63	6.11
gefunden:	74.65	6.21

Cp-PMI-Tips (2-46)



3.5 g (5.4 mmol) **2-44**, 2.07 g (8.1 mmol) Bispinakolatodiboron (**2-20**) und 1.6 g (16 mmol) Kaliumacetat werden in 80 ml Dioxan unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend werden 0.199 g (0.271 mmol) Pd-dppf-catalyst zugefügt, und die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei 75°C gerührt. Nach Reaktionsende wird das Rohprodukt mit Wasser (dest.) und DCM gewaschen, die organische Phase

wird abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dieser Aufreinigung zeigt das FD-Massenspektrum des Rohproduktes (Boronsäure des Dendrons) ausschließlich das Signal des einfach geladenen Produktes.

Die Boronsäure wird ohne weitere Aufreinigung in der weiteren Suzuki-Reaktion wieder eingesetzt. Hierfür werden 1 g (1.44 mmol) des boronsubstituierten Cyclopentadienons, 0.450 g (1.81 mmol) **PMI-Br** in 82.5 ml Toluol gelöst. Danach werden 6.05 ml Ethanol, 32 ml einer Lösung bestehend aus 9.75 g K_2CO_3 in entionisiertem Wasser zugefügt und die Reaktionsmischung wird mehrere Male mit Argon gespült. Nach Zugabe von 84 mg (0.073 mmol) des $Pd(PPh_3)_4$ -Katalysators wird die Reaktionsmischung bei 80°C für 12 Stunden erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser und DCM gewaschen, die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. **2-55** wird chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt (R_f : 0.77), allerdings läßt sich das im ersten Teil dieser Reaktionssequenz gebildete, entbromierte PMI häufig nur schwer abtrennen. Mischfraktionen können im Anschluß an die erste chromatographische Aufreinigung wieder chromatographisch unter Verwendung von CH_2Cl_2/PE (1.5:1, R_f : 0.2) getrennt werden.

Ausbeute: 3.35 g (3.20 mmol, 59 %) als roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 1044 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{74}H_{65}NO_3Si$ = 1044.43)

^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d^8 -THF, 289 K):

δ (ppm) = 8.59-8.52 (m, 6H, H-1); 7.93 (d, ^3J = 8.37 Hz, 1H, H-2); 7.63 (m, 2H, H-3); 7.45-7.04 (m, 21H); 2.80 (septett, 5H, H-4); 1.14 (breites Signal, 30 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d^8 -THF, 289 K):

δ (ppm) = δ [ppm]: 200.13 (q, C=O), 164.60 (q, C=O); 154.99 (q); 154.54 (q); 147.15 (q); 143.56 (q); 141.44 (q); 138.63 (q); 138.38 (q); 135.00 (q); 134.99 (q); 133.62 (q); 133.03 (q); 132.74 (t); 132.26 (q); 132.10 (q); 131.67 (q); 131.38 (t); 131.05 (q); 130.88 (t); 130.13; 129.9; 129.82; 129.65; 129.48; 129.12 (t); 129.06 (t); 128.65 (t); 128.24 (q); 128.11 (q); 127.10 (q); 126.93 (q); 125.33 (q); 124.92 (t); 124.77 (q); 124.60 (t); 122.64 (q); 122.58(q); 122.88 (t); 121.72 (t); 108.44 (q), 92.56 (q), 30.92 (t, $CH(CH_3)_2$); 24.49 (t, $CH(CH_3)_2$); 19.36 (t, $Si-CH(CH_3)_2$); 12.56 (t, $Si-CH(CH_3)_2$).

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

ν [cm^{-1}]: 3056; 2961; 2928; 2867; 1701; 1661; 1592; 1574; 1443; 1358; 1293; 1245; 1197; 1178; 911; 834; 811; 752; 725; 706; 693

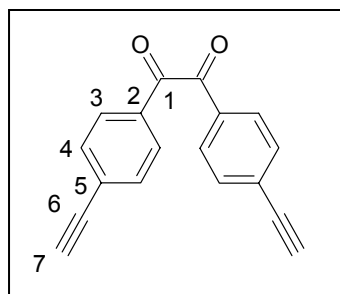
UV/Vis-Spektrum ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ) = 250 (56400); 482 (43000); 505 (42000) nm

Elementaranalyse:

$C_{74}H_{65}NO_3Si$	C:	H:	N:
berechnet:	85.10	6.27	1.34
gefunden:	84.83	6.45	1.33

4,4'-Diethinylbenzil^[9, 14] (1-25)



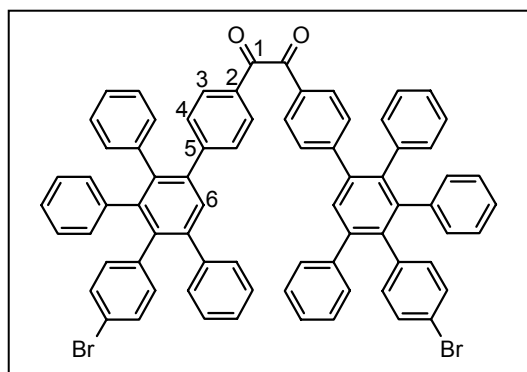
20 g (35.0 mmol) 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil und 6.1 g (105.1 mmol) KF werden in 400 ml DMF und 20 ml Essigsäure gelöst und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit $NaHCO_3$ / CH_2Cl_2 gewaschen und die organic Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemischs unter Vakuum wird das Produkt in *tert*.-Butylmethylether aufgenommen und bei $-18^\circ C$ umkristallisiert.

Ausbeute: 6.6 g (0.026 mmol; 73 %) als blaßgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: $>300^\circ C$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):
 m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 258,2 (100 %, M^+)
(berechnet für $C_{18}H_{10}O_2$ = 258.28 g/mol) **^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 303 K):**
 δ (ppm) = 7.85 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 4H; H-3 und H-3'); 7.64 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 4H; H-4 und H-4'); 3.33 (s, 2H; H-7)
 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 303 K):
 δ (ppm) = 193.4 (C-1); 133.0 (C-2); 132.6 (C-4); 130.0 (C-3); 129.9 (C-5); 82.9 (C-6); 82.5 (C-7)
Elementaranalyse:

$C_{18}H_{10}O_2$	C:	H:
berechnet:	83.71	3.90
gefunden:	83.62	4.00

Verbindung 2-47

1.7 g (6.58 mmol) Diethinylbenzil reagieren nach der *AAV-3* mit 7.3 g (15 mmol) **2-16** (Cp-Br) in 100 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden. Reaktionszeit. Nach Ende der Reaktionszeit läßt man den Ansatz abkühlen, fügt ein wenig DCM hinzu und tropft die Reaktionslösung langsam in 700 ml MeOH. Der Niederschlag wird über eine

Glasfritte D3 unter Vakuum abgesaugt, und erneut in DCM aufgenommen und aus MeOH ausgefällt. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis man einen blaßgelben Niederschlag erhält. Die Filtrate werden zusammengegeben, eingedunstet und ebenfalls aus MeOH ausgefällt oder chromatographisch mit DCM/PE (1:2, R_f = 0.16) als Eluens gereinigt.

Ausbeute: 7.2 g (6.37 mmol, 97 %) als blaßgelber Feststoff

Schmelzpunkt > 300°C

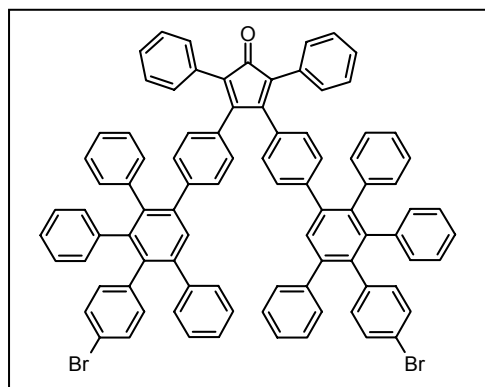
FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):
 m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1129 (M^+)
(berechnet für $C_{47}H_{48}Br_2O_2$ = 1129.01) **^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):**
 δ (ppm) = 7.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 4H; H-3); 7.34 (s, 1H); 7.55 (s, 1H); 7.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 4H; H-4); 7.14-6.70 (m, 38H; H_{arom});

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 194.51 (C=O); 149.62 (q), 143.89 (q), 142.62 (q), 142.53 (q), 142.41 (q), 142.15 (q), 141.49 (q), 141.08 (q), 140.87 (q), 140.74 (q), 140.69 (q), 140.61 (q), 140.48 (q), 140.37 (q), 140.23 (q), 134.46 (t), 132.58 (t), 132.44 (q), 132.38 (q), 131.65 (t), 131.27 (t), 131.00 (t), 130.97 (t), 130.27 (t), 128.89 (t), 128.74 (t), 128.46 (t), 128.29 (t), 128.26 (t), 127.96 (t), 127.71 (q), 127.54 (q), 127.41 (q), 127.19 (q), 127.10 (q), 126.83 (q), 120.99 (q), 120.72 (q);

Elementaranalyse:

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_2$	C:	H:
berechnet:	78.73	4.29
gefunden:	78.13	4.26

Verbindung 2-48

Die Reaktion von 3.5 g (3.1 mmol) **2-47** und 0.717 g (3.41 mmol) Diphenylaceton (**2-10**) in 100 ml Toluol erfolgt nach der *AAV-7*. Nachdem eine Reaktionstemperatur von 90°C erreicht wird, werden 2.1 ml TBAOH (0.8 M) zugespritzt und man läßt die Reaktionsmischung für ca. 40 Minuten bei 90°C reagieren. Das Reaktionsende wird mittels FD-Massenspektrometrie ermittelt. Nach Beendigung der

Reaktion fügt man H_2O zum Reaktionsgemisch, läßt diese abkühlen und wäscht anschließend die Reaktionslösung mit H_2O und DCM. Es schließt sich dann eine chromatographische Aufreinigung mit DCM/PE (1:3, $R_f = 0.29$) als Eluens an.

Ausbeute: 2.53 g (1.94 mmol, 63 % d. Th.), als brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 1303 (68 %, M^+), 651 (32 %, M^{2+})

(berechnet für $\text{C}_{89}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{O} = 1303.26$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 298 K):

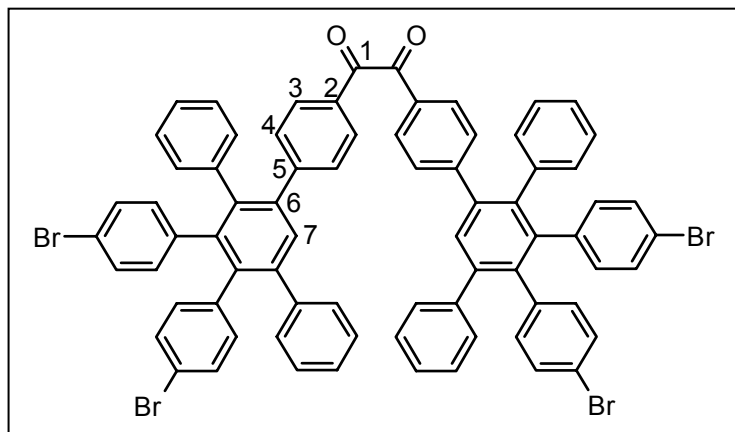
δ (ppm) = 7.53 (s, 2 H; H-1/1'); 7.26-7.17 (m, 20 H, H_{arom}); 7.08 (d, 2 H, $^3J = 8.4$ Hz); 7.04-6.7 (m, 32 H, H_{arom}); 6.67 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$, 298 K):

δ (ppm) = 200.34; 154.44, 142.43, 142.38, 142.04, 141.95; 141.80, 141.38; 141.18; 141.01; 140.81, 140.44, 140.12, 139.95, 139.80; 139.60; 138.70; 133.58; 133.52; 131.87; 131.78; 131.73; 131.38; 131.31; 131.23, 130.51; 130.39, 130.28, 130.11; 129.77, 129.27, 128.35, 128.15; 127.98; 127.71; 127.43; 127.22; 127.16; 126.92; 126.78; 126.43; 126.26; 126.01; 125.71; 120.14; 119.86

Elementaranalyse:

$\text{C}_{89}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{O}$	C:	H:
berechnet:	82.02	4.49
gefunden:	82.29	4.73

Verbindung 2-50

1.3 g (5.04 mmol)
 Diethynylbenzil reagieren nach der AAV-3 mit 6.83 g (12 mmol) CpBr_2 in 100 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Std. Reaktionszeit. Die Aufarbeitung erfolgt wie bereits für Dibrombenzil **2-47** beschrieben, oder chromatographisch mit DCM/PE (1:2, $R_f = 0.22$) als Eluens

Ausbeute: 4.79 g (3.71 mmol, 74 % d. Th.), als gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1286 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{74}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{O}_2 = 1286.81\text{ g/mol}$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

δ (ppm) = 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4\text{ Hz}$, 4H; H-3); 7.53 (s, 2H; H-7); 7.30 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4\text{ Hz}$, 4H; H-4); 7.22-6.99 (m, 24H; H_{arom}); 6.87-6.84 (m, 4H; H_{arom}); 6.77-6.68 (m, 8H, H_{arom})

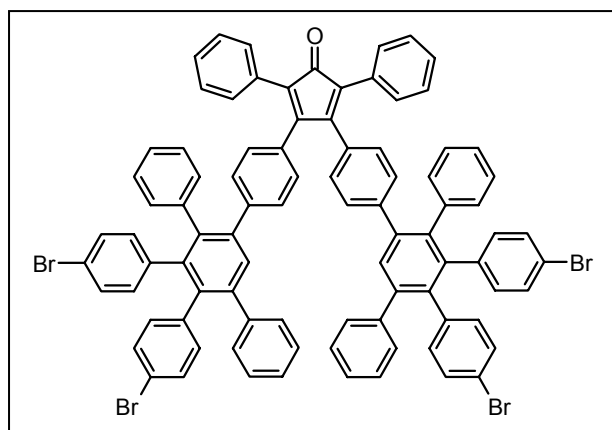
 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

δ (ppm) = 194.0 (C-1); 148.5, 141.3, 141.1, 140.8, 139.9, 139.5, 139.2, 139.1, 139.0, 138.8, 133.2, 133.1, 131.4, 131.1, 130.6, 130.4, 130.2, 129.9, 129.3, 127.9, 127.5, 126.8, 126.5, 120.3, 120.0

Elementaranalyse:

$C_{74}H_{46}Br_4O_2$	C:	H:
berechnet:	69.07	3.60
gefunden:	69.05	3.57

Verbindung 2-51



Die Reaktion von 1 g (0.77 mmol) **2-50** und 0.185 g (0.88 mmol) Diphenylacetone **2-10** in 30 ml Toluol erfolgt nach der AAV-7. Nachdem eine Reaktionstemperatur von 90°C erreicht wird, werden 0.55 ml TBAOH (0.8 M) zugespritzt, und man lässt die Reaktionsmischung für ca. 40 Minuten bei 90°C reagieren. Das Reaktionsende wird

mittels FD-Massenspektrometrie ermittelt. Nach Beendigung der Reaktion fügt man H₂O zum Reaktionsgemisch, lässt diese abkühlen und wäscht anschließend die Reaktionslösung mit H₂O und DCM. Es schließt sich dann eine chromatographische Aufreinigung mit DCM/PE (1:1.5, R_f = 0.61) als Eluens an.

Ausbeute: 0.57 g (0.39 mmol, 50 % d. Th.) als brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \ e_0^{-1}$) = 1461 (100 %, M⁺)

(berechnet für C₈₉H₅₆Br₄O = 1461.05)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d²-CH₂Cl₂):

δ (ppm) = 7.51 (s, 2 H; H-2); 7.25 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4 H; H₄ und H_{4'}); 7.22-7.16 (m, 4 H; H_{arom}); 7.12-7.06 (m, 10 H; H_{arom}); 6.90-6.67 (m, 30 H; H_{arom}); 6.67 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4 H)

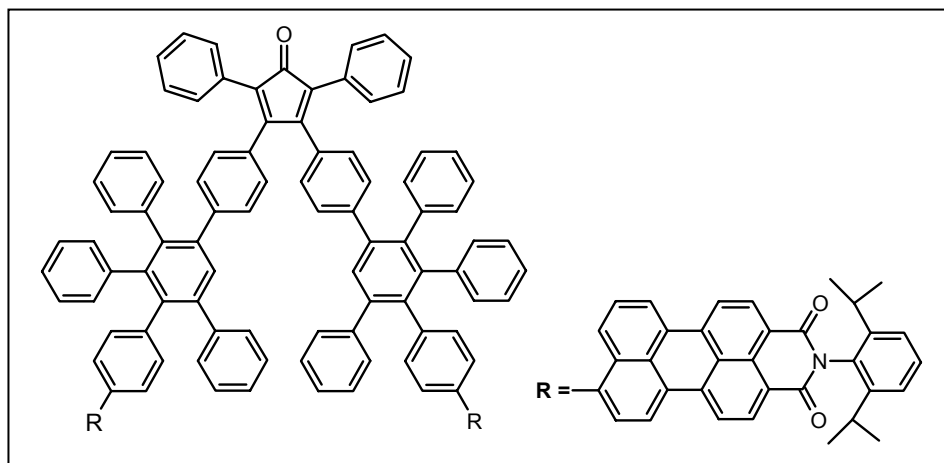
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d²-CH₂Cl₂):

δ (ppm) = 200.41; 154.52, 142.64, 142.48, 142.20, 142.09; 141.86, 141.24; 141.06; 140.82, 140.70, 140.49, 140.36; 140.17; 140.10; 139.86, 139.71; 139.67; 138.75; 131.7, 131.6, 131.2 (q); 131.0, 130.7 (q); 130.4, 130.2, 129.7, 129.2, 128.3, 127.9, 127.7, 127.2, 127.1, 126.9, 126.6, 126.1, 125.8, 125.6, 125.4,

Elementaranalyse:

$C_{89}H_{56}Br_4O$	C:	H:
berechnet:	73.17	3.86
gefunden:	72.63	3.82

Verbindung 2-49



1.89 g (1.4 mmol) **2-48** und 3 g PMI-Boronsäure werden nach der *AAV-6* umgesetzt. Es werden weiterhin 59 ml Toluol, 11 ml EtOH, 9.65 g K_2CO_3 gelöst in 28 ml H_2O und 167 mg (0.14 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ verwendet. Nach 24 Stunden bei $85^\circ C$ ist die Reaktion beendet, und es schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM als Eluens an.

Ausbeute: 1.24 g (0.59 mmol, 42 % d. Th.) als roter Feststoff.

Schmelzpunkt: $>300^\circ C$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2104 (87 %, M^+), 1052 (13 %, M^{2+})

(berechnet für $C_{157}H_{110}N_2O_5$ = 2104.64)

 ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d^8 -THF):

δ (ppm) = 8.56-8.54 (m, 12 H); 7.62-6.71 (m, 72 H); 2.78 (septett, 4H, $-CHCH_3$); 1.12 (d, ^3J = 6.48 Hz, 24H, $CHCH_3$)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF):

δ (ppm) = 200.18 (q, $C=O$); 164.60; 154.95; 147.13; 143.07; 142.96; 142.39; 142.32; 141.95; 141.75; 141.43; 141.21; 141.06; 138.68; 138.52; 138.25; 133.9; 132.88; 132.62; 132.38; 131.69; 131.28; 131.26; 131.11; 130.74; 130.58; 130.28; 129.96; 129.75; 129.51; 129.19; 128.93; 128.77; 128.10; 127.92; 127.62; 127.13; 126.91; 126.63; 126.41; 125.18; 124.82; 124.58; 122.54; 122.41; 121.72; 121.50; 30.27; 24.57

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

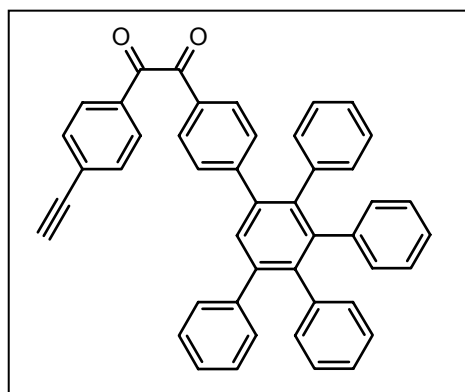
ν [cm^{-1}]: 3063; 2963; 2868; 1698; 1659; 1593; 1570; 1505; 1467; 1449; 1403; 1360; 1329; 1294; 1247; 1201; 1170; 1164; 1135; 1034; 946; 906; 875; 854; 844; 813; 753; 713; 703; 689; 658; 645

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 482 (43000); 505 (42000) nm

Elementaranalyse:

$\text{C}_{157}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_5$	C:	H:	N:
berechnet:	89.60	5.27	1.33
gefunden:	89.14	5.23	1.31

Verbindung 2-52

3 g (11.6 mmol) Diethynylbenzil (**1-25**) reagieren nach der *AAV-3* mit 4.19 g (12.7 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**1-15**) in 100 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Std. Reaktionszeit. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung eingeeengt und danach chromatographisch mit DCM/PE (1:2) aufgereinigt.

Ausbeute: 2.59 g (4.21 mmol, 36 %), als dunkelorange-farbene Kristalle

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 614 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{O}_2 = 614.75$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 303 K):

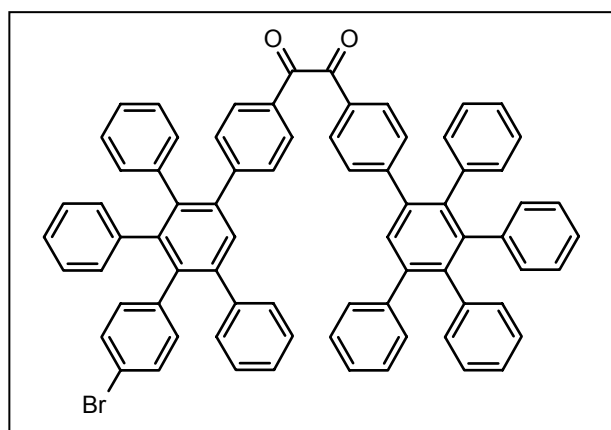
δ (ppm) = 7.90 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H); 7.76 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H); 7.62 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H); 7.53 (s, 1 H); 7.34 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H); 7.17 (s, 4 H); 7.00-6.81 (m, 16 H); 3.39 (s, 1 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, d^8 -THF, 303 K):

δ (ppm) = 149.78; 142.90; 142.29; 141.86; 141.15; 140.87; 140.66; 140.31; 140.06; 140.03; 133.49; 133.34; 132.22; 132.17; 131.66; 131.41; 130.63; 130.43; 130.22; 129.95; 129.39; 128.38; 127.88; 127.64; 127.39; 127.17; 126.79; 126.50; 126.23; 83.13; 82.18

Elementaranalyse:

$C_{46}H_{30}O_2$	C:	H:
berechnet:	89.88	4.92
gefunden:	89.95	4.57

Verbindung 2-53

2.19 g (3.55 mmol) **2-52** reagieren nach der *AAV-3* mit 1.97 g (4.27 mmol) **2-16** in 50 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionslösung eingeeengt und chromatographisch mit DCM/PE (1:3) als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 3.35 g (3.19 mmol, 90 % d. Th.) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1050 (100 %, M^+), 525 (15 %, M^{2+})

(berechnet für $C_{74}H_{49}BrO_2 = 1050.12$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 303 K):

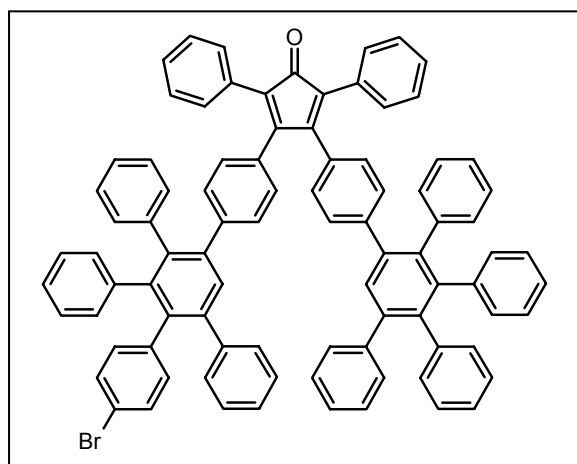
δ (ppm) = 7.73 (d, $^3J = 8.31$; 4 H); 7.53 (d, $^3J = 3.8$, 2 H); 7.33-7.29 (m = 4 H); 7.17 (s, 8 H); 7.08 (d, $^3J = 8.76$, 2 H); 7.05-6.80 (m, 25H); 6.78-6.69 (m, 4H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 303 K):

δ (ppm) = 194.24; 142.54; 142.44; 141.94; 141.74; 141.63; 141.60; 141.50; 141.43; 141.21; 140.76; 140.54; 140.30; 140.21; 140.08; 139.96; 139.86; 139.78; 139.63; 139.46; 139.41; 131.81; 131.33; 130.48; 130.26; 129.55; 128.22; 128.02; 127.75; 127.51; 127.25; 127.03; 126.91; 126.82; 126.69; 126.42; 126.14; 125.88; 120.30; 120.02

Elementaranalyse:

$C_{74}H_{49}BrO_2$	C:	H:
berechnet:	84.64	4.70
gefunden:	84.51	4.68

Verbindung 2-54

3 g (2.8 mmol) **2-53** und 0.631 g (2.99 mmol) Diphenylacetone (**2-10**) werden in 90 ml Toluol erhitzt. Nachdem eine Reaktionstemperatur von 90°C erreicht wird, werden 1.9 ml TBAOH (0.8 M) zugespritzt, und man läßt die Reaktionsmischung für ca. 45 Minuten bei 90°C reagieren. Das Reaktionsende wird mittels FD-Massenspektrometrie ermittelt. Nach Beendigung der Reaktion fügt man H₂O

zum Reaktionsgemisch, läßt diese abkühlen und wäscht anschließend die Reaktionslösung mit H₂O und DCM. Es schließt sich dann eine chromatographische Aufreinigung mit DCM/PE (1:11, R_f = 0.38) als Eluens an.

Ausbeute: 2.1 g (61 %) als brauner Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1224 (M^+ , 100 %)

(berechnet für C₈₉H₅₉BrO = 1224.37)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d²-CH₂Cl₂, 383 K):

δ (ppm) = 7.52 (m, 2 H); 7.28-7.13 (m, 20 H); 7.07 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H); 7.01-6.81 (m, 305 H); 6.77 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H); 6.65 (d, ³J = 8.0, 4 H)

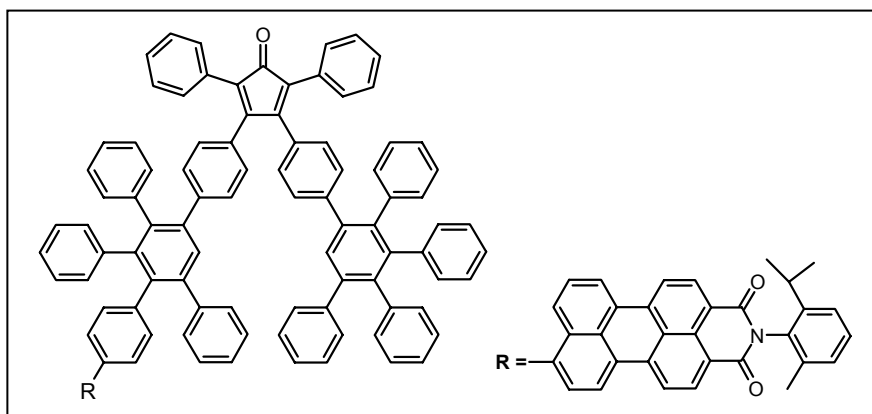
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d²-CH₂Cl₂, 303 K):

δ (ppm) = 200.41; 154.52, 142.64, 142.48, 142.20, 142.09; 141.86, 141.24; 141.06; 140.82, 140.70, 140.49, 140.36; 140.17; 140.10; 139.86, 139.71; 139.67; 138.75; 131.7, 131.6, 131.2 (q); 131.0, 130.7 (q); 130.4, 130.2, 129.7, 129.2, 128.3, 127.9, 127.7, 127.2, 127.1, 126.9, 126.6, 126.1, 125.8, 125.6, 125.4, 154.4, 142.5, 141.9, 141.9, 141.0, 140.3, 140.3, 140.00, 139.9, 139.4, 133.63, 131.90, 131.46, 131.30, 131.21, 130.55, 130.32, 129.81, 129.27, 128.38, 128.18, 127.98, 127.73, 127.45, 127.23, 126.97, 126.27, 126.3, 126.04; 125.78 (q)

Elementaranalyse:

C ₈₉ H ₅₉ BrO	C:	H:
berechnet:	87.31	4.86
gefunden:	86.98	4.87

Verbindung 2-55



3.5 g (8.92 mmol) **2-54**, 3.4 g (13 mmol) Bispinakolatodiboron (**2-20**) und 2.9 g (30 mmol) Kaliumacetat werden in 150 ml Dioxan unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend werden 0.326 g (0.446 mmol) Pd-dppf-catalyst zugefügt, und die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei 75°C gerührt. Nach Reaktionsende wird das Rohprodukt mit Wasser (dest.) und DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dieser Aufreinigung zeigt das FD-Massenspektrum des Rohproduktes (Boronsäure des Dendrons) ausschließlich das Signal des einfach geladenen Produktes.

Die Boronsäure wird ohne weitere Aufreinigung in der weiteren Suzuki-Reaktion wieder eingesetzt. Hierfür werden 1 g (0.816 mmol) des diboronsubstituierten Dendrons, 0.450 g (1.4 mmol) **PMI-Br** in 30 ml Toluol gelöst. Danach werden 2 ml Ethanol, 10 ml einer Lösung bestehend aus 3.2 g K₂CO₃ in entionisiertem Wasser (2.3 M) zugefügt und die Reaktionsmischung wird mehrerere Male mit Argon gespült. Nach Zugabe von 50 mg (0.043 mmol) des Pd(PPh₃)₄-Katalysators wird die Reaktionsmischung bei 80°C für 12 Stunden erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser und DCM gewaschen, die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. **2-55** wird chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt (R_f: 0.77), allerdings läßt sich das im ersten Teil dieser Reaktionssequenz gebildet, entbromierte PMI häufig nur schwer abtrennen. Mischfraktionen können im Anschluß an die erste chromatographische Aufreinigung wieder chromatographisch unter Verwendung von CH₂Cl₂/PE (1.5:1, R_f: 0.2) getrennt werden.

Ausbeute: 0.5 g (0.308 mmol, 38 %) als dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e₀⁻¹) = 1625 (100 %, M⁺); 812 (22 %, M²⁺)

(berechnet für C₁₂₃H₈₅NO₃ = 1625.05)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*⁸-THF, 298 K):

δ (ppm) = 7.55 (m, 6 H); 7.86–6.68 (m, 65 H); 2.80 (sept., 2H); 1.17 (d, ³J = 6.95, 12 H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁸-THF, 298 K):

δ (ppm) = 199.88; 164.30; 154.62; 146.81; 144.00; 143.27; 143.17; 142.93; 142.76; 141.97; 141.62; 141.42; 141.29; 141.06; 140.98; 140.86 140.67 140.41 140.31 138.38 138.22 138.15 133.58 132.51 132.02 131.87 131.72; 131.37; 131.06; 130.94; 130.74; 130.40; 130.24; 129.95; 129.58; 129.47; 128.63; 128.38; 127.98; 127.70; 127.43; 127.06; 126.71; 126.40; 126.15; 126.00; 124.94; 124.56; 124.29; 122.16; 122.04; 121.42; 121.18; 29.98; 24.31

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

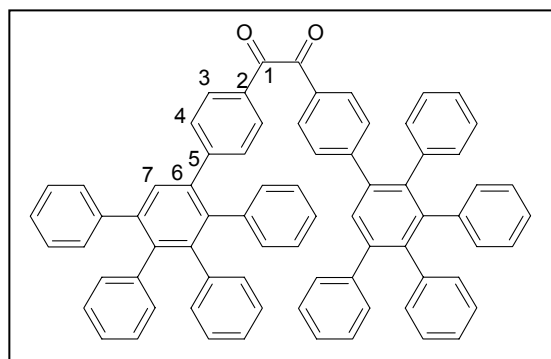
ν [cm⁻¹]: 3063; 2963; 2868; 1698; 1659; 1593; 1570; 1505; 1467; 1449; 1403; 1360; 1329; 1294; 1247; 1201; 1170; 1164; 1135; 1034; 946; 906; 875; 854; 844; 813; 753; 713; 703; 689; 658; 645

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

$\lambda_{\max}$ (ϵ) = 482 (43000); 505 (42000) nm

Elementaranalyse:

C₁₂₃H₈₅NO₃	C:	H:	N:
berechnet:	90.91	5.27	0.86
gefunden:	90.89	5.52	0.79

Verbindung 1-26^[9, 14]

Nach der *AAV-3* werden 500 mg (1,94 mmol) 4,4'-Diethinylbenzil (**1-25**) und 2,24 g (5,82 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**1-15**) in 25 ml *o*-Xylol 12 h lang unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird danach in Pentan ausgefällt, das Produkt abfiltriert und mit Pentan so lange gewaschen, bis die rote Farbe des

Cyclopentadienon-Dendrons im Produkt nicht mehr zu beobachten ist.

Ausbeute: 1,90 g (1,92 mmol; 98 % d.Th.) weißes amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 970.8 (100 %, M⁺); 485.4 (23 %, M²⁺)

(berechnet für C₇₄H₅₀O₂ = 971.22)

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, d²-CH₂Cl₂, 298 K):

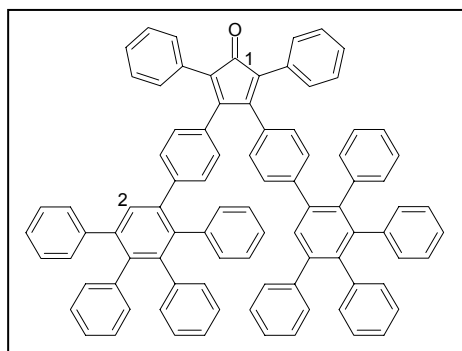
δ_{H} (ppm) = 7.67 (d, ³J(H,H)= 8.4 Hz, 4H; H₃ und H_{3'}); 7.47 (s, 2H; H₇ und H_{7'}); 7.25 (d, ³J(H,H)= 8.4 Hz, 4H; H₄ und H_{4'}); 7.09 (m, 10H; H_{arom}); 6.90-6.67 (m, 30H; H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d²-CH₂Cl₂/CS₂, 298 K):

δ_{C} (ppm) = 196.1 (C₁); 150.8, 143.8, 143.2, 142.6, 142.0, 141.6, 141.4, 141.1, 140.9, 140.7, 133.2, 132.8, 132.4, 131.7, 131.1, 129.4, 128.9, 128.7, 128.4, 128.1, 127.7, 127.4, 127.1, 150.8, 143.8, 143.2, 142.6, 142.0, 141.6, 141.4, 141.1, 140.9, 140.7 (C_{quat}); 133.2, 132.8, 132.4, 131.7, 131.1, 129.4, 128.9, 128.7, 128.4, 128.1, 127.7, 127.4, 127.1 (C_{tert})

Elementaranalyse:

C ₇₄ H ₅₀ O ₂	C:	H:
berechnet:	91.52	5.27
gefunden:	92.86	5.14

Verbindung 1-28^[9, 14]

238 mg (1.13 mmol) 1,3-Diphenylacetone (**1-27**) und 1.0 g (1.03 mmol) **1-26** werden in 2 ml 1,4-Dioxan gelöst. Nachdem eine Reaktionstemperatur von 80°C erreicht wurde, werden 2.6 ml (2.06 mmol) einer 0.8 M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Methanol zu der erwärmten Reaktionsmischung gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt nach Zugabe der Base sofort von gelb

nach braun um. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch Abkühlen beendet und das reine Produkt durch Ausfällen der Reaktionslösung aus Ethanol isoliert.

Ausbeute: 1.10 g (0.96 mmol; 93 % d.Th.) als hellbrauner Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1145.0 (100 %, M⁺)

(berechnet für C₈₉H₆₀O = 1145.47 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d²-C₂H₂Cl₄, 303 K):

δ (ppm) = 7.45 (s, 2 H); 7.25 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H); 7.22-7.16 (m, 4 H); 7.12-7.06 (m, 10 H); 6.90-6.67 (m, 30 H); 7.25 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H)

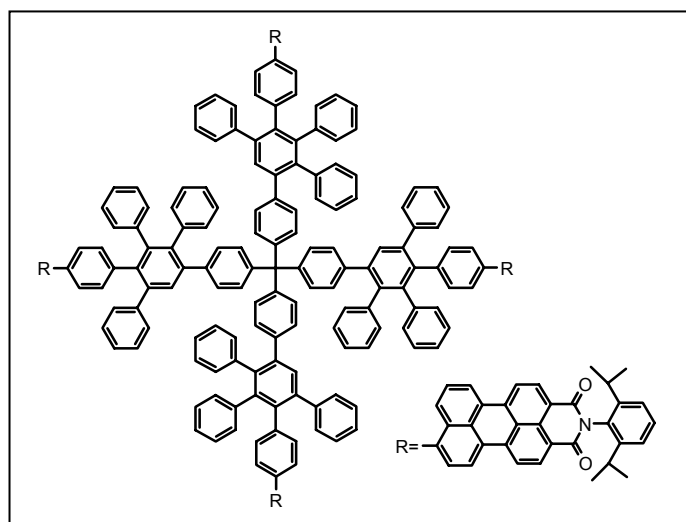
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d²-C₂H₂Cl₄/CS₂, 303 K):

δ (ppm) = 200.4; 154.4, 142.5, 142.00, 141.9, 141.0, 140.4, 140.3, 140.00, 139.9, 139.4 (q); 131.7, 131.6, 131.2 (q); 131.0, 130.7 (q); 130.4, 130.2, 129.7, 129.2, 128.3, 127.9, 127.7,

127.2, 127.1, 126.9, 126.6, 126.1, 125.8, 125.6, 125.4, 154.4, 142.5, 141.9, 141.9, 141.0, 140.3, 140.3, 140.00, 139.9, 139.4, 131.7, 131.6, 131.2, 131.0, 130.7, 130.4, 130.2, 129.7, 129.2, 128.3, 127.9, 127.7, 127.2, 127.1, 126.9, 126.6, 126.1, 125.8, 125.6 (q); 125.4 (q)

Elementaranalyse:

C₈₉H₆₀O	C:	H:
berechnet:	93.32	5.28
gefunden:	93.41	5.36

Verbindungen aus Kapitel 3**Verbindung 3-6**

Nach der *AAV-3* werden 0.042 g (0.101 mmol) **1-20** und 0.7 g (0.81 mmol) **2-33** in 2 ml o-Xylol gelöst und bei 170°C für 12 Stunden erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung eingeeengt und chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($R_f = 0.05$). Nach Abtrennung des Überschusses an **2-33** wird **3-6** mit THF eluiert.

Ausbeute: 0.353 g (0.094, 93 % d. Th.) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 3759.8 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{281}H_{200}N_4O_8 = 3760.7$)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*²-CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 8.55-8.22 (m, broad, 24 H); 7.56 (m, 4 H); 7.38 (m, 8 H); 7.25-6.60 (m, broad, 104 H); 2.61 (sept., $^3J = 6.60$ Hz, 8 H); 1.06 (d, $^3J = 6.60$ Hz, 48 H)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, *d*²-CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 164.15 (q, C=O); 145.87 (q); 144.64 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.66 (q); 141.27 (q); 141.16 (q); 141.03 (q); 140.93 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.55 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.78 (q); 139.44 (q); 139.35 (q); 138.95 (q); 138.64 (q); 138.36 (q); 138.17

(q); 138.00 (q); 133.39 (t); 132.62 (q); 132.26 (t); 131.91 (t); 131.56 (t); 131.48 (q); 130.75 (q); 130.49 (t); 130.30 (t); 129.41 (t); 129.21 (q); 128.98 (t); 128.56 (t); 128.30 (q); 128.25 (q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t); 125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 120.98 (q); 120.86 (q); 120.52 (t); 120.31 (t); 29.27 (t); 24.17 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

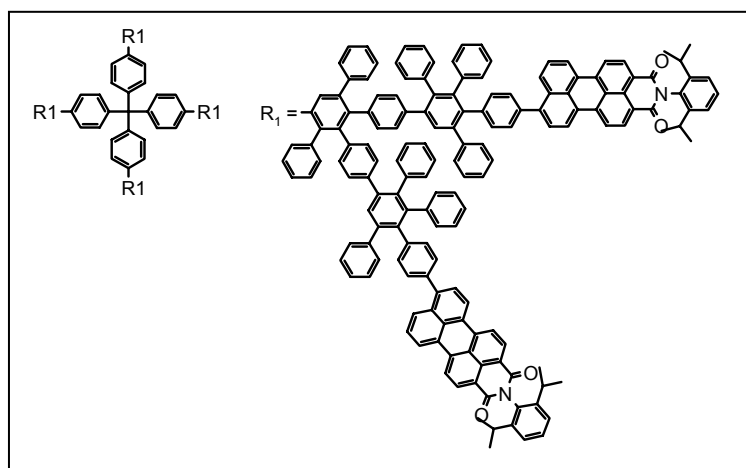
ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 502 (119200), 526 (119200 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); $\phi_F = 0.98 \pm 0.05$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{281}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_8$	C:	H:	N:
berechnet:	89.75	5.36	1.49
gefunden:	89.61	5.34	1.49

Verbindung 3-7



Nach der AAV-3 werden 0.035 g (0.0172 mmol) **1-22** und 0.15 g (0.172 mmol) **2-33** in 2 ml o-Xylol gelöst und bei 170°C für 24 Stunden erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung eingengt und chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($R_f = 0.1$).

Nach Abtrennung des Überschusses an **2-33** wird **3-6** mit THF eluiert.

Ausbeute: 129 mg (0.0148 mmol, 86 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 8831 ($\text{M}^+ + \text{Ag}^+$)

(berechnet für $\text{C}_{657}\text{H}_{460}\text{N}_8\text{O}_{16} = 8723.04$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 8.66-8.56 (m, breit, 48 H); 7.57 –6.50 (m, breit, 302 H); 2.77 (sept., $^3J = 6.70 \text{ Hz}$, 16 H); 1.12 (m, 96 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 164.29 (q; C=O); 146.81 (q); 145.84 (q); 143.71 (q); 143.56 (q); 142.04 (q); 141.87 (q); 141.45 (q); 140.71 (q); 140.14 (q); 139.29 (q); 138.96 (q); 138.55 (q); 138.22 (q); 137.90 (q); 137.69 (q); 137.45 (q); 136.42 (q); 133.26 (t); 132.65 (t); 132.38 (q); 131.90 (t); 131.49 (q); 131.38 (t); 130.91 (t); 129.41 (t); 129.03 (q); 128.51 (t); 127.82 (t); 127.18 (t); 126.03 (t); 124.28 (t); 120.71 (q); 120.12 (t); 30.17 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.93 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

UV/VIS (Toluol):

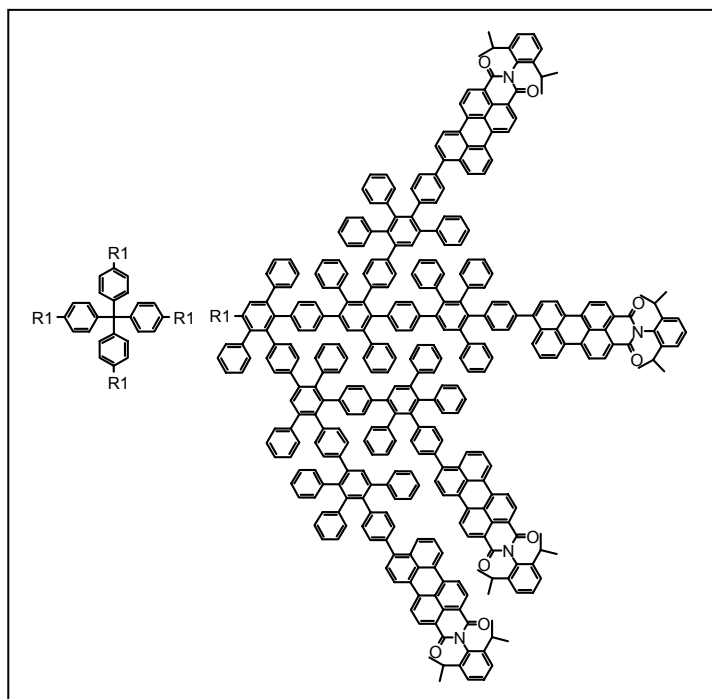
λ_{max} (ϵ) = 501 (218300), 525 (216500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); ϕ_{F} = 0.98 ± 0.05

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{657}\text{H}_{460}\text{N}_8\text{O}_{16}$	C:	H:
berechnet:	90.47	5.32
gefunden:	89.76	5.11

Verbindung 3-8

Nach der AAV-3 werden 0.050 g (0.0095 mmol) **1-24** und 0.131 g (0.152 mmol) **2-33** in 2 ml o-Xylol und 2 ml Diphenylether gelöst und bei 190°C für 4 Tage erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung eingeeengt und chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (R_{f} = 0.1). Nach Abtrennung des Überschusses an **2-33** wird **3-8** mit THF eluiert.

Ausbeute: 122 mg (0.0065 mmol, 69 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 18742 ($\text{M}^+ + \text{Ag}^+$)

(berechnet für $\text{C}_{1409}\text{H}_{980}\text{N}_{16}\text{O}_{32}$ = 18647.61)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ (ppm) = 8.68-8.55 (m, breit, 96 H); 7.58 –6.51 (m, breit, 660 H); 2.77 (m, 32 H); 1.12 (m, 192 H).

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ (ppm): 164.13 (q, C=O); 146.33 (q); 143.77 (q); 142.01 (q); 141.97 (q); 141.57 (q); 141.22 (q); 140.84 (q); 140.41 (q); 140.23 (q); 139.54 (q); 139.37(q); 139.01 (q); 138.88 (q); 138.54 (q); 138.49 (q); 137.60 (q); 133.27 (t); 132.75 (q); 131.87 (t); 131.79 (t); 131.21 (t); 130.84 (q); 130.53 (t); 130.33 (t); 129.64 (t); 129.33 (t); 128.80 (t); 128.57 (t); 127.93 (t); 127.79 (t); 127.36 (t); 127.00 (t); 126.84 (t); 126.51 (t); 125.67 (t); 124.09 (t); 123.92 (t); 123.47 (t); 121.37 (q); 120.43 (t); 120.28 (t); 30.01 (t, CH(CH₃)₂); 24.52 (t, CH(CH₃)₂)

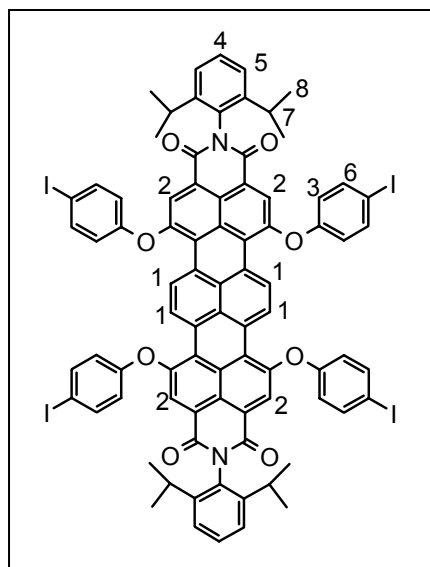
UV/VIS (Toluol): λ_{max} (ε) = 502 (423011), 525 (408979 M⁻¹ cm⁻¹).

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

C₁₄₀₉H₉₈₀N₁₆O₃₂	C:	H:
berechnet:	90.76	5.30
gefunden:	89.88	5.21

Verbindung 3-16a^[10]

224 mg (0.195 mmol) werden mit 644 mg (2.925 mmol) 4-Iodphenol, 202 mg (1.46 mmol) K₂CO₃ in 34 ml NMP unter Argonatmosphäre bei 90°C und 17 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit läßt man die Lösung auf RT abkühlen und fällt aus 100 ml 2N HCl aus. Der Feststoff wird abgetrennt, in DCM gelöst, über MgSO₄ getrocknet und schließlich chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt. Die Synthese und Aufreinigung des tetrabromsubstituierten TDI **3-16b** erfolgt analog der Synthese von **3-16b** unter den oben beschriebenen Bedingungen.

Ausbeute: 182 mg (0.107 mmol, 55 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1707 (M^+), 853 (M^{2+})

(berechnet für $C_{82}H_{58}I_4N_2O_8$ = 1707.00)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 363 K):

δ (ppm) = 9.29 (s, 4H, H-1); 8.18 (s, 4H, H-2); 7.66 (d, ^3J = 8.85 Hz, 8H, H-3); 7.37 (t, ^3J = 7.65 Hz, 2H, H-4); 7.21 (d, ^3J = 7.65 Hz, 4H, H-5); 6.91 (d, ^3J = 8.85 Hz, 8H, H-5); 2.58 (sept., ^3J = 6.7 Hz, 4H, H-7); 1.15 (s, 84 H, H-8); 1.05 (d, ^3J = 6.75 Hz, 24 H, H-9).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 363 K):

δ (ppm) : 161.4, 154.7, 153.1, 144.9, 138.8, 138.6, 137.7, 137.4, 133.5, 130.4, 129.9, 129.6, 128.5, 128.3, 127.9, 127.1, 126.1, 125.4, 123.3, 122.5, 121.7, 120.4, 119.7, 28.3, 23.1

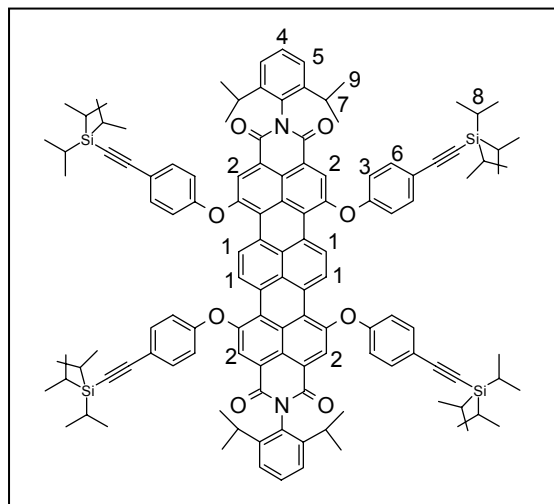
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3052; 3023; 2962; 2869; 1702; 1664; 1590; 1498; 1357; 1243; 1176; 1072; 840; 811; 754; 700

Elementaranalyse:

$C_{82}H_{58}I_4N_2O_8$	C:	H:	N:
berechnet:	57.70	3.42	1.64
gefunden:	57.61	3.36	1.62

Verbindung 3-17



181 mg (0.106 mmol) **3-16a** und 0.12 ml (0.530 mmol) Tips-Acetylen, 8.1 mg CuI (0.0424 mmol), 11 mg (0.0424 mmol) PPh_3 und 15 mg (0.0212 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -Katalysator werden in 7 ml THF (trocken) und 2.3 ml Triethylamin (trocken) nach der *AAV-1.1* umgesetzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen, und nach der Voraufreinigung aus der *AAV-1.1* wird **3-17** nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit

DCM/PE (1:1, R_f = 0.94) als Eluens isoliert. Mischfraktionen können daran anschließend chromatographisch mit PE/DCM (1.5:1, R_f = 0.32) getrennt werden.

Ausbeute: 115 mg (0.0597 mmol, 60 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1925 (M^+), 962 (M^{2+})

(berechnet für $C_{126}H_{142}N_2O_8Si_4 = 1925$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2):

δ (ppm) = 9.31 (s, 4H, H-1); 8.22 (s, 4H, H-2); 7.44 (d, $^3J = 8.55$ Hz, 8H, H-3); 7.40 (t, $^3J = 7.95$ Hz, 2H, H-4); 7.23 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 4H, H-5); 7.03 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 8H, H-5); 2.61 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 4H, H-7); 1.15 (s, 84 H, H-8); 1.04 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 24 H, H-9).

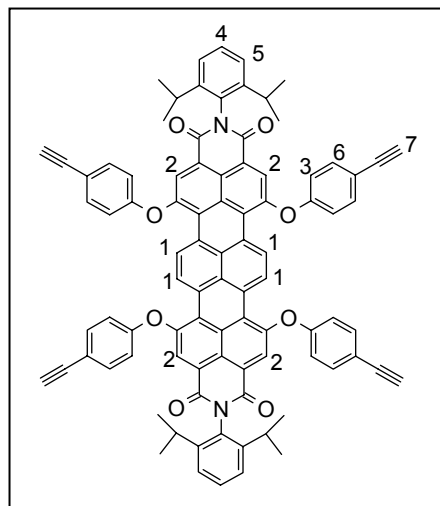
^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d^2 - CD_2Cl_2):

δ (ppm) = 163.00 (q, C=O); 156.34 (q); 153.61 (q); 146.11 (q); 134.25 (t); 131.25 (q); 131.02 (q); 129.59 (t); 129.43 (q); 129.06 (t); 128.87 (q); 126.97 (q); 124.95 (t); 124.15 (t); 123.91 (q); 122.62 (q); 118.7 (t); 118.23 (q); 107.79 (q, C-Ethynyl), 90.96 (CH-Ethynyl); 29.17 (t, $CHCH_3$); 23.78 (t, $CHCH_3$); 17.57 (CH-Tips), 12.44 (CH_3 -Tips).

Elementaranalyse:

$C_{126}H_{142}N_2O_8Si_4$	C:	H:	N:
berechnet:	78.62	7.44	1.46
gefunden:	78.73	7.39	1.44

Verbindung 3-18



211 mg (0.191 mmol) **3-17** werden in 12 ml frisch destillierten THF gelöst und 10 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wird eine Lösung aus 60 mg (0.191 mmol) Bu_4NF in 2 ml THF zugefügt, wonach die Reaktionslösung augenblicklich eine dunkle Farbe annimmt. Der Fortschritt der Reaktion kann mittels DC-Kontrolle mit PE/DCM (1:1, $R_f = 0.71$) verfolgt werden. Nach 4 Minuten ist die Reaktion i.d.R. beendet und kann durch Zugabe von 20 ml Wasser (dest.) abgebrochen werden.

Ausbeute: 226 mg (0.174 mmol, 91 %)

Schmelzpunkt: $>300^\circ C$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1299 (M^+)

(berechnet für $C_{90}H_{62}N_2O_8 = 1299$ g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^2 - CH_2Cl_2):

δ (ppm) = 9.30 (s, 4H, H-1); 8.23 (s, 4H, H-2); 7.44 (d, ^3J = 8.55 Hz, 8H, H-3); 7.40 (t, ^3J = 7.95 Hz, 2H, H-4); 7.24 (d, ^3J = 7.95 Hz, 4H, H-5); 7.03 (d, ^3J = 9.2 Hz, 8H, H-5); 3.04 (s, 4H, H-7); 2.62 (sept., ^3J = 6.7 Hz, 4H, H-8); 1.04 (d, ^3J = 6.7 Hz, 24 H, H-9).

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2):

δ (ppm) = 163.00 (q, C=O); 156.34 (q); 153.61 (q); 146.11(q); 134.25 (t); 131.25 (q); 131.02 (q); 129.59 (t); 129.43 (q); 129.06 (t); 128.87 (q); 126.97 (q); 124.95 (t); 124.15 (t); 123.91 (q); 122.62 (q); 118.7 (t); 118.23 (q); 82.70 (q, C-Ethynyl); 77.28 (CH-Ethynyl); 29.17 (t, CHCH_3); 23.78 (t, CHCH_3).

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 665 nm (88865)

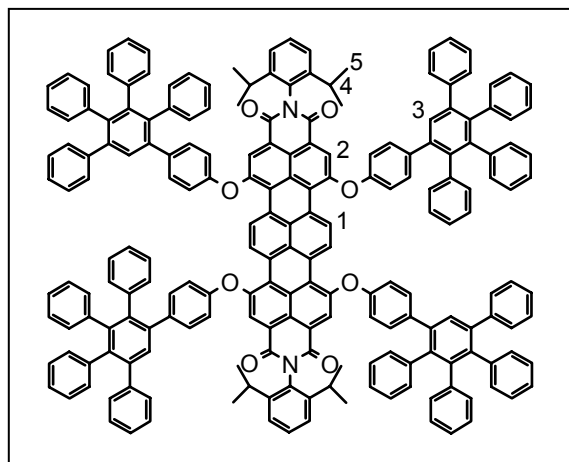
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2921 (s); 2850 (s); 1702; 1660; 1589; 1504; 1463; 1328; 1278; 1207

Elementaranalyse:

$\text{C}_{90}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_8$	C:	H:	N:
berechnet:	83.19	4.81	2.16
gefunden:	83.01	4.78	2.13

Verbindung 3-19



30 mg (0.023 mmol) **3-18** und 71 mg (0.185 mmol) **1-15** werden in 2 ml o-Xylol nach der AAV-3 bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, und es schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit einem Lösungsmittelgemisch aus PE/DCM (1:1).

Ausbeute: 58 mg (0.010 mmol, 93 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e_0^{-1}) = 2725 (M^+), 1362 (M^{2+}).

(berechnet für $\text{C}_{202}\text{H}_{142}\text{N}_2\text{O}_8$ = 2725.39 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.47 (s, 4H, H-1); 8.17 (s, 4H, H-2); 7.57 (s, 4H, H-3); 7.43-6.70 (m, 102H); 2.78 (sept., $^3J = 6.7$ Hz, 4H, H-4); 1.14 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 24 H; H-5).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 163.46 (q, C=O); 155.79 (q); 155.13 (q); 146.77 (q); 142.77 (q); 142.96 (q); 141.96 (q); 141.37 (q); 141.06 (q); 140.87 (q); 140.51 (q); 140.40 (q); 139.54 (q); 132.82 (t); 132.48 (t); 132.41 (t); 132.18 (q); 132.08 (q); 131.91 (t); 130.74 (t); 130.43; 130.18; 129.89; 129.69; 128.35 (t); 127.88 (t); 127.69 (t); 127.42 (t); 126.98 (t); 126.56; 126.51; 126.36; 126.31; 126.12; 124.43 (t); 123.72 (q); 123.50 (t); 119.60 (t); 29.97 (t); 24.35 (t).

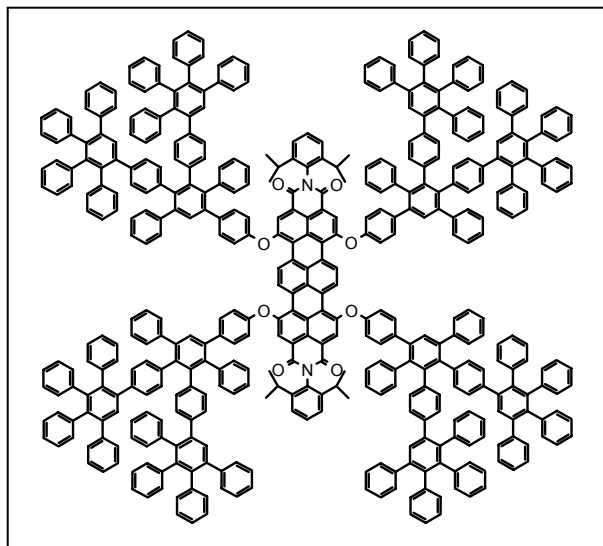
UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 675 \text{ nm} (85635)$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{202}\text{H}_{142}\text{N}_2\text{O}_8$	C:	H:	N:
berechnet:	89.02	5.25	1.03
gefunden:	89.76	5.19	0.99

Verbindung 3-20



30 mg (0.023 mmol) **3-18** und 212 mg (0.185 mmol) **1-28** werden in 2 ml o-Xylol und 2 ml Diphenylether nach der *AAV-3* bei 190°C und 24 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in Methanol gegeben und der Feststoff wird abgetrennt und getrocknet. Daran schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM als Eluens und danach eine weitere Chromatographie mit PE an, **3-20** wird

schließlich mit DCM eluiert.

Ausbeute: 111 mg (0.019 mmol, 84 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 5769 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{442}H_{302}N_2O_8 = 5769.34$)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.46 (s, 4H, H-1); 8.17 (s, 4H, H-2); 7.54 (s, 4H, H-3); 7.44 (s, 4H, H-4/5); 7.40 (s, 4H, H-4/5); 7.31-6.49 (m, 254H); 2.77 (m., 4H, H-6); 1.15 (m, 24 H; H-7).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 163.66 (q; C=O); 155.97 (q); 155.46 (q); 147.79 (q); 142.89 (q); 142.79 (q); 142.14 (q); 142.03 (q); 141.84 (q); 141.81 (q); 141.51 (q); 141.41 (q); 141.33 (q); 141.17 (q); 141.11 (q); 140.95 (q); 140.43 (q); 141.28 (q); 140.23 (q); 140.15 (q); 140.07 (q); 139.94 (q); 139.89 (q); 139.58 (q); 139.13 (q); 138.82 (q); 132.80 (t); 132.68 (t); 132.44 (t); 132.06 (t); 131.94 (t); 131.90 (t); 130.84 (t); 130.73 (t); 129.59 (t); 129.34 (t); 128.41 (t); 128.29 (t); 127.93 (t); 127.68 (t); 127.61 (t); 127.32 (t); 127.01 (t); 126.91 (t); 126.65 (t); 126.41 (t); 126.35 (t); 126.27 (t); 126.02 (t); 124.43 (t); 123.51 (q); 119.63 (t); 29.98 (t); 24.36 (t).

UV/Vis-Spektrum ($CHCl_3$):

$\lambda_{max} (\epsilon) = 675 \text{ nm} (85413)$

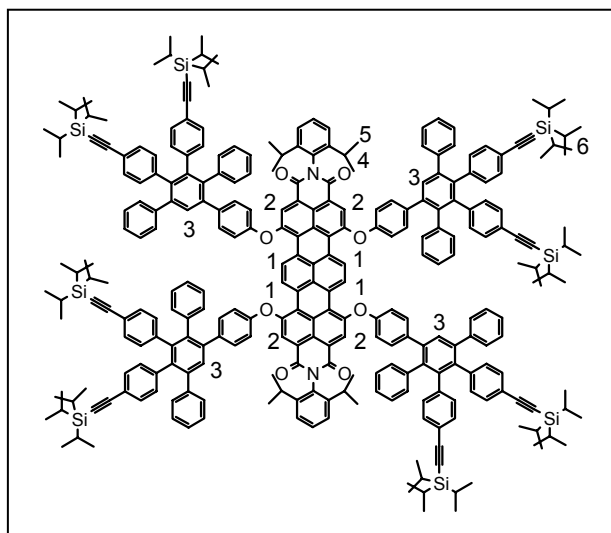
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

$\nu [cm^{-1}]$: 3054; 3025; 2953; 1711; 1678; 1592; 1500; 1442; 1404; 1364; 1336; 1313; 1279; 1212; 1174; 1073; 1026; 1012; 900; 870; 843; 823; 799; 755; 713; 688; 664; 581; 560

Elementaranalyse:

$C_{442}H_{302}N_2O_8$	C:	H:	N:
berechnet:	92.02	5.28	0.49
gefunden:	81.57	5.22	0.41

Verbindung 3-21a



30 mg (0.023 mmol) **3-18** und 137 mg (0.185 mmol) **1-18** werden in 2 ml o-Xylol und 2 ml Diphenylether nach der *AAV-3* bei 190°C und 24 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in Methanol gegeben und der Feststoff wird abgetrennt und getrocknet. Daran schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM als Eluens und danach eine weitere Chromatographie mit PE an, **3-20** wird schließlich mit DCM eluiert.

Ausbeute: 85 mg (0.020 mmol, 89 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 4168 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{290}H_{302}N_4O_8Si_8$ = 4168.34)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.46 (s, 4H, H-1); 8.16 (s, 4H, H-2); 7.60 (s, 4H, H-3); 7.43-6.70 (m, 102 H); 2.76 (sept., ^3J = 6.7 Hz, 4H, H-4); 1.14 (d, ^3J = 6.8 Hz, 24 H; H-5); 1.04 (d, ^3J = 6.7 Hz, 168; H-6).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 163.62; 155.94; 155.39; 146.92; 142.48; 142.23; 142.01; 141.97; 141.62; 141.45; 140.62; 140.59; 139.74; 139.40; 132.97; 132.60; 132.48; 132.32; 132.26; 131.78; 131.52; 130.86; 130.62; 130.36; 129.87; 128.74; 128.26; 127.49; 127.06; 126.45; 124.63; 123.90; 123.68; 121.19; 120.94; 119.85; 84.43; 78.87; 78.74; 30.14 (t, $CHCH_3$); 24.52 (t, $CHCH_3$); 18.49 (CH-Tips), 13.70 (CH_3 -Tips).

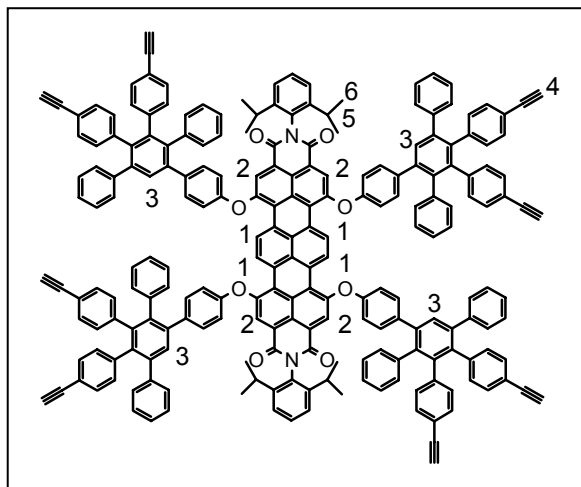
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2926 (s); 2852 (s); 1702; 1664; 1587; 1504; 1463; 1329; 1279; 1207

Elementaranalyse:

$C_{290}H_{302}N_4O_8Si_8$	C:	H:	N:
berechnet:	83.56	7.30	0.67
gefunden:	83.18	7.39	0.51

Verbindung 3-21b



110 mg (0.026 mmol) **3-21a** werden in 7 ml frisch destillierten THF gelöst und 10 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wird eine Lösung aus 33 mg (0.106 mmol) Bu_4NF in 2 ml THF zugefügt, wonach die Reaktionslösung augenblicklich eine dunkle Farbe annimmt. Der Fortschritt der Reaktion kann mittels DC-Kontrolle mit PE/DCM (1:1) verfolgt werden. Nach 5 Minuten ist die

Reaktion i.d.R. beendet und kann durch Zugabe von 20 ml Wasser (dest.) abgebrochen werden.

Ausbeute: 70 mg (0.024 mmol, 91 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 2917 (M^+)

(berechnet für $C_{218}H_{142}N_2O_8$ = 2917.57 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.46 (s, 4H, H-1); 8.16 (s, 4H, H-2); 7.60 (s, 4H, H-3); 7.43-6.70 (m, 102 H); 3.41 (s, 4 H, H-4); 3.38 (s, 4H, H-4); 2.76 (sept., ^3J = 6.7 Hz, 4H, H-5); 1.14 (d, ^3J = 6.8 Hz, 24 H; H-6).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 163.62; 155.94; 155.39; 146.92; 142.48; 142.23; 142.01; 141.97; 141.62; 141.45; 140.62; 140.59; 139.74; 139.40; 132.97; 132.60; 132.48; 132.32; 132.26; 131.78; 131.52; 130.86; 130.62; 130.36; 129.87; 128.74; 128.26; 127.49; 127.06; 126.45; 124.63; 123.90; 123.68; 121.19; 120.94; 119.85; 84.43; 78.87; 78.74; 30.14 (t, $CHCH_3$); 24.52 (t, $CHCH_3$).

UV/VIS ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ): 277 (198275); 622 (35933); 677 (80438)

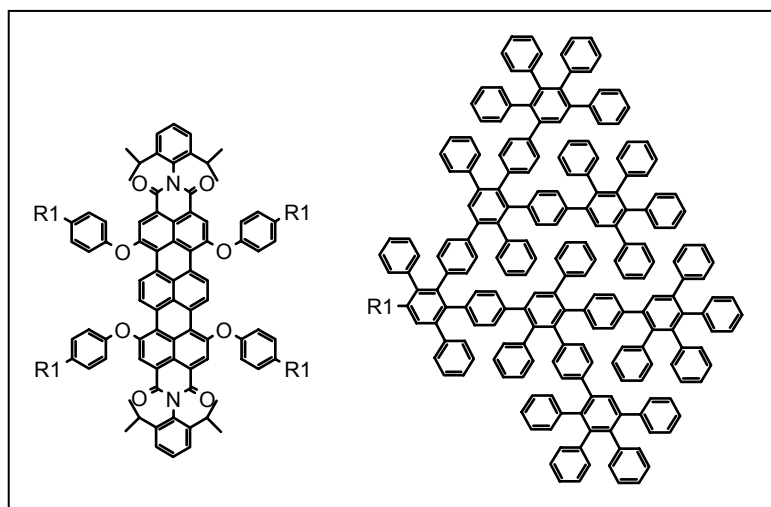
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2921 (s); 2850 (s); 1702; 1660; 1589; 1504; 1463; 1328; 1278; 1207

Elementaranalyse:

$C_{218}H_{142}N_2O_8$	C:	H:	N:
berechnet:	89.75	4.91	0.96
gefunden:	89.26	5.02	0.93

Verbindung 3-22



50 mg (0.017 mmol) **3-21b** und 393 mg (0.343 mmol) **1-28** werden in 3 ml o-Xylol und 3 ml Diphenylether nach der *AAV-3* bei 190°C und 5 Tagen Reaktionszeit umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in Methanol gegeben, und der Feststoff wird abgetrennt und

getrocknet. Daran schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM als Eluens und danach eine weitere Chromatographie mit PE an, **3-20** wird schließlich mit DCM eluiert.

Ausbeute: 151 mg (0.0127 mmol, 73 %) als blauer Feststoff

Schmelzpunkt: 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 11964 ($M^+ + Ag^+$)

(berechnet für $C_{922}H_{622}N_2O_8$ = 11857.25)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.46 (s, 4H, H-1); 8.15 (s, 4H, H-2); 7.54-6.43 (m, 586 H); 2.76 (m., 4 H, H-3); 1.14 (m, 24 H; H-4).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 146.95 (q, C=O); 143.057 (q); 142.94 (q); 142.33 (q); 142.27 (q); 142.16 (q); 141.98 (q); 141.83 (q); 141.68 (q); 141.61 (q); 141.55 (q); 141.34 (q); 141.27 (q); 141.60 (q); 150.50 (q); 140.41 (q); 140.30 (q); 140.22 (q); 141.00 (q); 139.67 (q); 139.61 (q); 139.43 (q); 139.29 (q); 138.99 (q); 132.60 (t, breit); 132.25 (t); 132.17 (t); 130.89 (t, breit); 129.43 (t); 129.43 (t); 129.01 (t); 128.47 (t, breit); 127.84 (t, breit); 127.54 (t, breit); 127.09 (t, breit); 126.52 (t, breit); 126.22 (t, breit); 124.08 (t); 123.67 (q); 119.77 (t); 30.12 (t); 24.53 (t).

UV/Vis-Spektrum ($CHCl_3$):

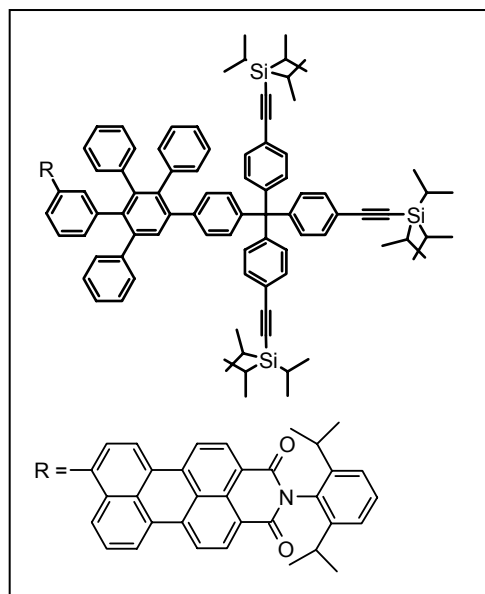
λ_{max} (ϵ) = 677 nm (88578)

Elementaranalyse:

$C_{922}H_{622}N_2O_8$	C:	H:	N:
berechnet:	93.40	5.29	0.24
gefunden:	92.67	5.34	0.29

7.3.2.2 Verbindungen aus Kapitel 4

Verbindung 4-3a



0.2 g (0.22 mmol) **2-7** und 0.244 g (0.28 mmol) **2-32** in 3 ml o-Xylol werden nach *AAV-3* 12 Stunden bei 170°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Vakuum eingengt und chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 0.352 g (0.205 mmol, 93 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1721 (M^+ , 100 %); 860 (M^{2+} , 31 %)

(berechnet für $C_{122}H_{125}NO_2Si_3$ = 1721.62)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 8.38 (m, 2 H); 8.0 (m, 4 H); 7.6-6.91 (m, 42 H); 2.79 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 2 H); 1.18-1.01 (d, ^3J = 6.8 Hz, 75 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

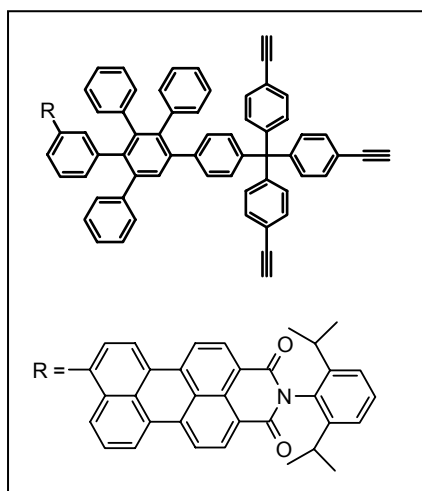
δ (ppm) = 164.23 (C=O); 146.55; 144.21; 141.98; 141.83; 140.91; 140.56; 140.50; 140.02; 139.83; 139.13; 138.91; 137.88; 137.52; 132.01; 131.68; 131.45; 130.79; 130.34; 129.03; 128.19; 127.56; 127.18; 126.63; 123.87; 121.11; 120.53; 120.89; 119.32; 84.86; 77.32; 29.45; 24.26; 17.89, 11.36

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{122}H_{125}NO_2Si_3$	C:	H:	N:
berechnet:	85.12	7.32	0.81
gefunden:	85.03	7.17	0.91

Verbindung 4-4a

0.2 g (0.16 mmol) **4-3** und 0.035 mg NH_4F (0.96 mmol) werden in 10 ml THF nach *AAV-2* umgesetzt. Es werden weiterhin katalytische Mengen Bu_4NF , gelöst in einem Milliliter THF, zur Reaktionslösung zugefügt und weitere zwei Stunden reagieren lassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser und DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet, eingengt, in einer minimalen Menge DCM gelöst und aus 30 ml MeOH ausgefällt.

Ausbeute: 110 mg (0.15 mmol, 96 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt : $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1252 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{59}\text{H}_{65}\text{NO}_2$ = 1256.58)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.38 (m, 2 H); 8.0 (m, 4 H); 7.6-6.91 (m, 42 H); 3.68 (s, 3 H); 2.79 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 2 H); 1.18 (d, ^3J = 6.8 Hz, 12 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 164.27 (C=O); 146.58; 144.18; 142.01; 141.63; 140.90; 140.60; 140.49; 140.11; 139.81; 139.135; 138.84; 137.80; 137.67; 132.14; 131.63; 131.47; 130.72; 130.44; 129.06; 128.19; 127.55; 127.13; 126.95; 123.84; 121.13; 120.86; 120.33; 120.04; 84.87; 77.01; 29.45; 24.26

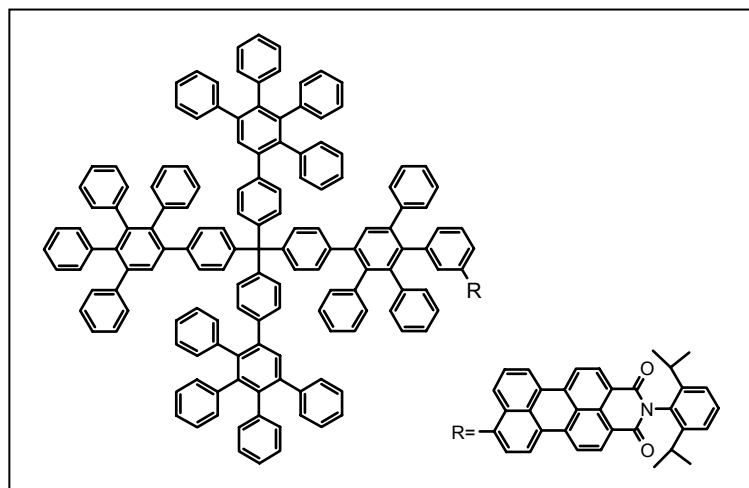
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{59}\text{H}_{65}\text{NO}_2$	C:	H:	N:
berechnet:	91.10	5.23	1.12
gefunden:	91.34	5.37	0.92

Verbindung 4-5



0.1 g **4-4** (0.08 mmol) und 0.115 g (0.3 mmol) **1-15** werden nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol 12 Stunden bei 170°C unter Argonatmosphäre umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Rohprodukt eingeeengt und chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens

aufgereinigt. Nach Abtrennung des Überschusses an **2-32** wird **4-4** unter Verwendung von THF als Lösungsmittel eluiert.

Ausbeute: 0.176 g (0.076 mmol, 95 %)

Schmelzpunkt: >300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2322 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{179}H_{125}NO_2 = 2322.00$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 8.53-8.25 (m, 2 H); 7.58 (m, 4 H); 7.38 (m, 4 H); 7.31-6.75 (m, broad, 110 H); 2.61 (sept., $^3J = 6.60$ Hz, 1 H); 1.11 (d, $^3J = 6.60$ Hz, 12 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 164.19 (q, C=O); 145.87 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.27 (q); 141.16 (q); 140.93 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.55 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.79 (q); 139.35 (q); 138.61 (q); 138.43 (q); 138.10 (q); 133.03 (t); 132.47 (q); 132.28 (t); 131.97 (t); 131.46 (q); 130.63 (q); 130.59 (t); 130.17 (t); 129.68 (t); (q); 128.09 (t); 128.27 (q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t); 125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 121.14 (q); 120.99 (q); 120.43 (t); 120.42 (t); 29.79 (t); 24.14 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

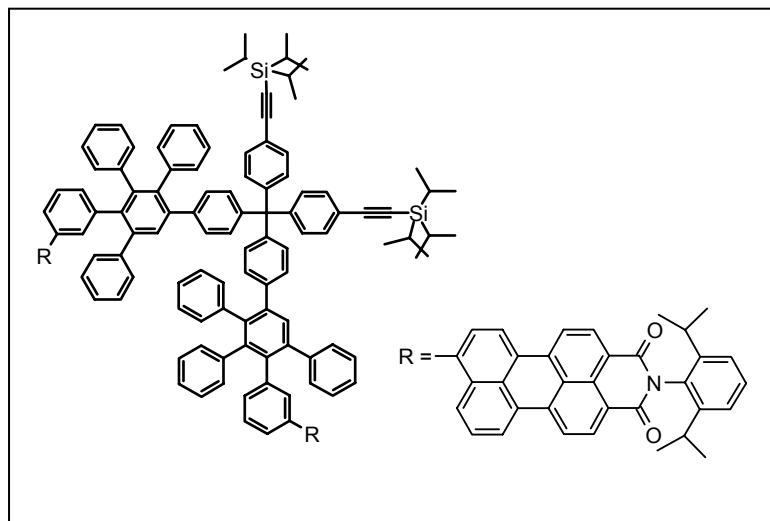
UV/VIS (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 527 (36890), 509 (37235 $M^{-1} cm^{-1}$)

Elementaranalyse:

$C_{179}H_{125}NO_2$	C:	H:	N:
berechnet:	92.59	5.43	0.60
gefunden:	92.32	5.31	0.61

Verbindung 4-3b



0.08 g (0.11 mmol) **2-4** und 0.371 g (0.13 mmol) **2-32** werden nach *AAV-3* in 2 ml o-Xylol umgesetzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und chromatographisch an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus DCM/PE (1:2, R_f : 0.62) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.306 g (0.10 mmol, 93 %)

Schmelzpunkt: 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2401 (M^+ , 100 %); 1200 (M^{2+} , 47 %); 600 (M^{3+} , 7 %)

(berechnet für $C_{175}H_{150}N_2O_4Si_2 = 2401.33$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 298 K):

δ (ppm) = 8.63-8.60 (m, broad, 4 H); 8.50-8.41 (m, 8 H); 7.61-7.59 (m, 2 H); 7.52-6.8 (m, 66 H); 2.75 (sept., $^3J = 6.60$ Hz, 4H); 1.2-1.05 (m, 66 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 393 K):

δ (ppm) = 164.33 (C=O); 147.53; 146.46; 144.15; 141.97; 141.65; 141.32; 140.93; 140.65; 140.40; 140.16; 139.83; 139.15; 138.94; 137.83; 137.60; 132.11; 131.65; 131.45; 130.60; 130.39; 129.57; 128.32; 128.04; 127.51; 127.27; 126.96; 124.58; 124.09; 123.71; 121.13; 120.84; 120.33; 120.21; 83.98; 77.19; 29.57; 24.26; 18.14; 11.77

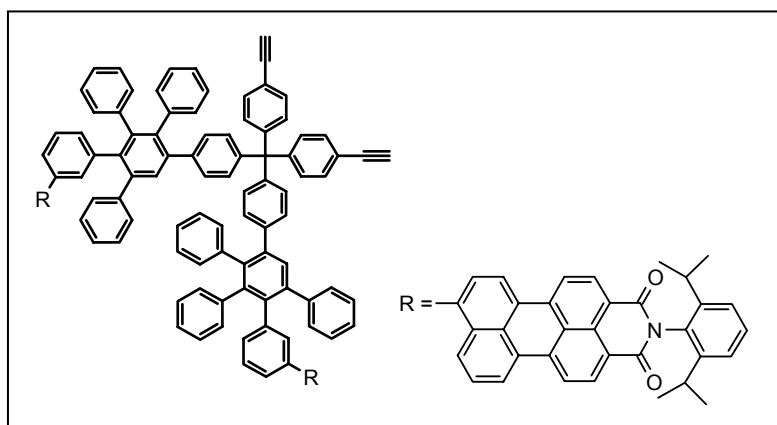
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{175}H_{150}N_2O_4Si_2$	C:	H:	N:
berechnet:	87.53	6.30	1.17
gefunden:	87.30	6.16	1.02

Verbindung 4-4b



0.25 g **4-4b** (0.08 mmol) und 0.0125 g (0.337 mmol) NH_4F werden in 9 ml THF nach der *AAV-2* umgesetzt. Es werden katalytische Mengen Bu_4NF in 2 ml THF zugefügt und zwei Stunden gerührt.

Ausbeute: 0.197 g (0.073 mmol, 92 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^\circ C$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2088 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{157}H_{110}N_2O_4$ = 2088.64)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.42 (m, 4 H); 8.11-8.10 (m, 8 H); 7.67 (m, 2 H); 7.6-6.85 (m, broad, 66 H); 3.70 (s, 2 H); 2.82 (sept, ^3J = 6.60 Hz, 4 H); 1.21 (d, ^3J = 6.87 Hz, 24 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K)

δ (ppm) = 164.33 (C=O); 147.57; 146.49; 144.18; 142.01; 141.63; 141.32; 140.90; 140.60; 140.44; 140.16; 139.81; 139.133; 138.88; 137.80; 137.60; 132.08; 131.61; 131.44; 130.57; 130.38; 129.59; 128.32; 128.05; 127.51; 127.25; 126.92; 124.41; 124.09; 123.69; 121.08; 120.97; 120.30; 120.04; 83.67; 77.75; 29.58; 24.35

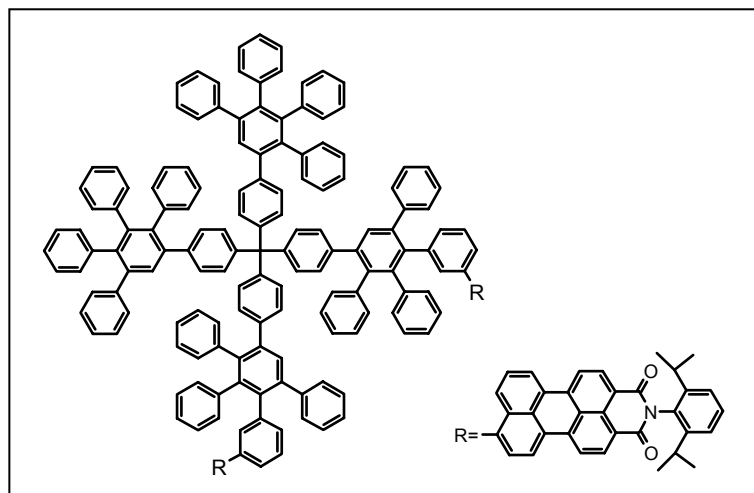
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{157}H_{110}N_2O_4$	C:	H:	N:
berechnet:	90.29	5.31	1.34
gefunden:	90.71	5.16	1.29

Verbindung 4-6



0.12 g (0.06 mmol) **4-4b** und 0.055 g (0.14 mmol) **2-32** werden nach *AAV-3* in 2 ml o-Xylol umgesetzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und chromatographisch an Kieselgel mit DCM/PE (1:2, R_f : 0.62) als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 163 mg (0.058 mmol, 97 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2801 (M^+ , 100 %); 1400 (M^{2+} , 11 %)

(berechnet für $C_{213}H_{150}N_2O_4$ = 2801.58)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 8.55-8.22 (m, 4 H); 7.55 (m, 8 H); 7.34-6.62 (m, broad, 110 H); 2.76 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 4 H); 1.16 (d, ^3J = 6.60 Hz, 24 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 164.36 (q, C=O); 145.52 (q); 144.67 (q); 143.89 (q); 142.21 (q); 142.00 (q); 141.74 (q); 141.44 (q); 141.16 (q); 141.04 (q); 140.93 (q); 140.89 (q); 140.52 (q); 140.49 (q); 140.36 (q); 140.20 (q); 139.85 (q); 139.46 (q); 139.35 (q); 139.02 (q); 138.64 (q); 138.43 (q); 138.19 (q); 137.96 (q); 133.81 (t); 132.77 (q); 132.27 (t); 132.19 (t); 131.87 (t); 131.48 (q); 130.93 (q); 130.50 (t); 130.37 (t); 129.64 (t); 129.58 (q); 128.57 (t); 128.45 (q); 127.83 (t); 127.46 (t); 126.65 (t); 125.51 (t); 123.97 (t); 120.63 (q); 120.57 (t); 120.42 (t); 29.16 (t) 24.87 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

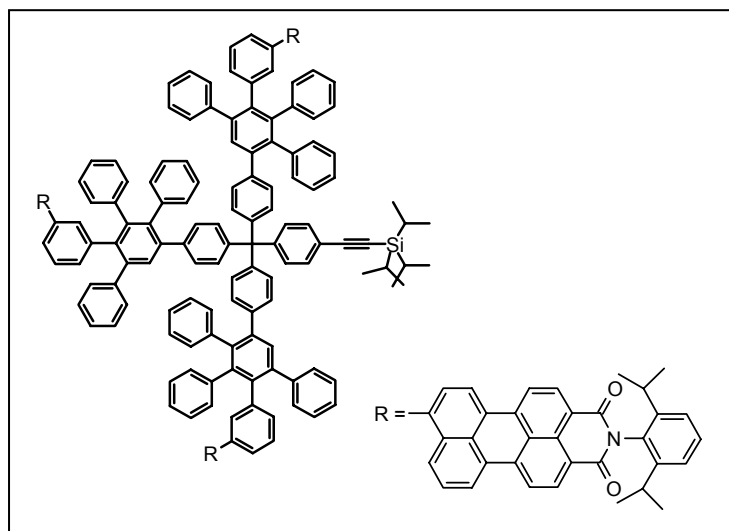
ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 527 (73820), 509 (74547 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); $\phi_F = 0.98 \pm 0.05$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{213}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_4$	C:	H:	N:
berechnet:	91.32	5.40	1.00
gefunden:	91.82	5.38	0.93

Verbindung 4-3c



0.088 g (0.10 mmol) **2.6** und 0.171 g (0.085 mmol) **2-32** werden nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt unter Verwendung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ (1:4, R_f : 0.46) als Eluens.

Ausbeute: 0.190 g (0.095 mmol, 95 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 3081 (M^+ , 100 %); 1540 (M^{2+} , 23 %); 1027 (M^{3+} , 14 %)

(berechnet für $\text{C}_{228}\text{H}_{175}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}$ = 3081 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.53 (m, 6 H); 8.37-8.33 (m, 12 H); 7.67 (d, $^3J = 7.69$; 2 H); 7.67-6.89 (m, broad, 85 H); 6.9-6.8 (m, 6 H); 2.76 (sept., $^3J = 6.60$ Hz, 6 H); 1.16–1.05 (m, $^3J = 6.43$ Hz, 57 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 164.41 (C=O); 147.55; 146.54; 144.71; 143.73; 142.15; 141.48; 140.67; 140.53; 140.03; 139.77; 139.21; 138.09; 137.87; 137.51; 132.98; 131.44; 130.94; 130.61; 130.57; 130.44; 129.87; 128.81; 128.66; 128.18; 128.03; 127.79; 126.82; 124.42; 123.93; 121.60; 120.34; 120.22; 120.00; 82.97; 77.08; 29.53; 24.15; 18.96; 11.63

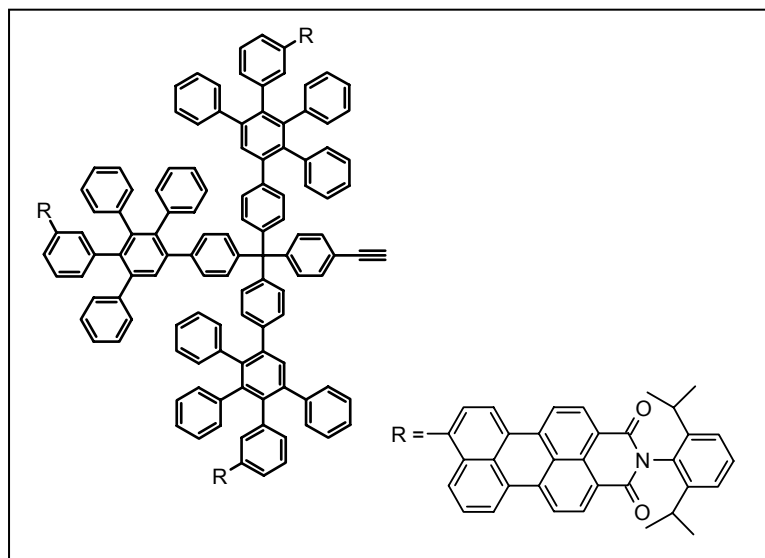
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{228}H_{175}N_3O_6Si$	C:	H:	N:
berechnet:	88.88	5.73	1.36
gefunden:	89.40	5.52	1.31

Verbindung 4-4c



0.150 g (0.047 mmol) **4-3c**, 3.57 mg (0.94 mmol) NH_4F und katalytische Mengen Bu_4NF in 7 ml THF werden nach der *AAV-2* umgesetzt. **4-4c** wird durch Ausfällen aus Methanol isoliert.

Ausbeute: 0.104 g (0.0357 mmol, 76 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: $> 300^\circ C$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2322 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{219}H_{155}N_3O_6$ = 2322 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.53 (m, 6 H); 8.33-8.30 (m, 12 H); 7.67 (d, $^3J = 7.69$; 2 H); 7.65-6.91 (m, broad, 85 H); 6.9-6.8 (m, 6 H); 3.16 (s, 2 H); 2.78 (sept, $^3J = 6.60$ Hz, 6 H); 1.17 (d, $^3J = 6.48$ Hz, 36 H).

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 164.42 (C=O); 147.57; 146.55; 144.65; 143.71; 142.19; 141.20; 140.99; 140.64; 140.11; 139.77; 139.02; 138.04; 137.87; 137.53; 133.05; 131.45; 130.90; 130.73; 130.57; 130.43; 129.44; 128.99; 128.54; 128.17; 128.08; 127.28; 126.91; 124.40; 123.89; 121.24; 120.62; 120.29; 120.01; 82.94; 77.08; 29.53; 24.15

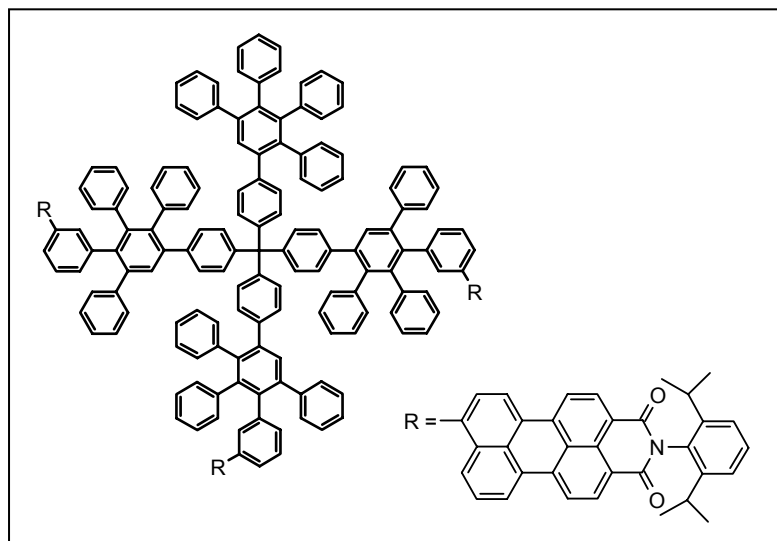
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{219}H_{155}N_3O_6$	C:	H:	N:
berechnet:	89.94	5.34	1.44
gefunden:	90.35	5.21	1.40

Verbindung 4-7



0.15 g (0.05 mmol) **4-4c** und 0.025 g (0.065 mmol) **1-15** reagieren nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit. Die Aufreinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens.

Ausbeute: 0.15 mg (0.0455 mmol, 91 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 3281 (M^+); 1640 (M^{2+}); 1093 (M^{3+})

(berechnet für $C_{247}H_{175}N_3O_6$ = 3281.17 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 8.61-8.58 (m, 6 H); 8.45-8.43 (m, 12 H); 7.68-6.83 (m, broad, 105 H); 6.76 (m, 8 H); 2.77 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 8 H); 1.16 (d, ^3J = 5.50 Hz, 36 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 164.15 (q, C=O); 145.87 (q); 144.64 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.66 (q); 141.27 (q); 141.03 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.78 (q); 139.44 (q); 139.35 (q); 138.95 (q); 138.36 (q); 138.17 (q); 138.00 (q); 133.39 (t); 132.62 (q); 132.26 (t); 131.91 (t); 131.56 (t); 131.48 (q); 130.75 (q); 130.49 (t); 130.30 (t); 129.41 (t); 129.21 (q); 128.98 (t); 128.56 (t); 128.30 (q); 128.25 (q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t); 125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 120.98 (q); 120.86 (q); 120.52 (t); 120.31 (t); 29.35 (t); 24.35 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

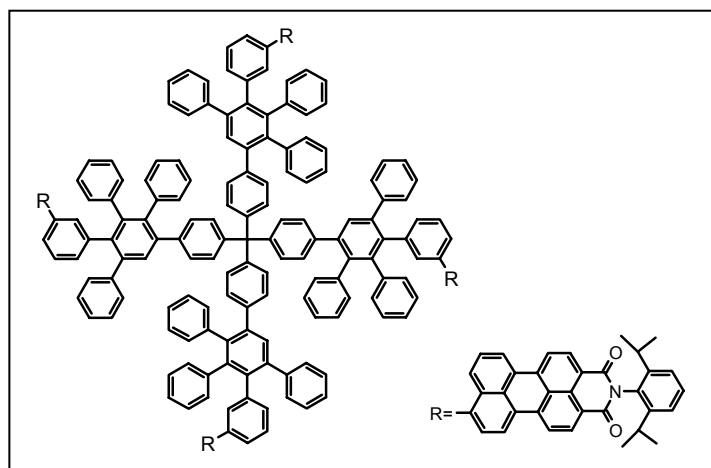
ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 527 (111256), 509 (112352 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); $\phi_F = 0.98 \pm 0.05$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{247}\text{H}_{175}\text{N}_3\text{O}_6$	C:	H:	N:
berechnet:	90.42	5.38	1.28
gefunden:	90.89	5.43	1.28

Verbindung 4-8^[12]



0.042 g (0.101 mmol) **1-20** und 0.7 g (0.81 mmol) **2-32** werden in 2 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit nach der AAV-3 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens. Nach Abtrennung des im Überschuß eingesetzten Cyclopentadienonbausteins **2-32**

wird **4-8** mit THF eluiert.

Ausbeute: 0.341 g (0.909 mmol, 90 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 3759.8 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{281}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_8$ = 3760.7 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.55-8.22 (m, broad, 24 H); 7.56 (m, 4 H); 7.38 (m, 8 H); 7.25-6.60 (m, broad, 104 H); 2.61 (sept., $^3J = 6.60 \text{ Hz}$, 8 H); 1.06 (d, $^3J = 6.60 \text{ Hz}$, 48 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 164.15 (q, C=O); 145.87 (q); 144.64 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.66 (q); 141.27 (q); 141.16 (q); 141.03 (q); 140.93 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.55 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.78 (q); 139.44 (q); 139.35 (q); 138.95 (q); 138.64 (q); 138.36 (q); 138.17 (q); 138.00 (q); 133.39 (t); 132.62 (q); 132.26 (t); 131.91 (t); 131.56 (t); 131.48 (q); 130.75 (q); 130.49 (t); 130.30 (t); 129.41 (t); 129.21 (q); 128.98 (t); 128.56 (t); 128.30 (q); 128.25

(q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t); 125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 120.98 (q); 120.86 (q); 120.52 (t); 120.31 (t); 29.27 (t); 24.17 (t)

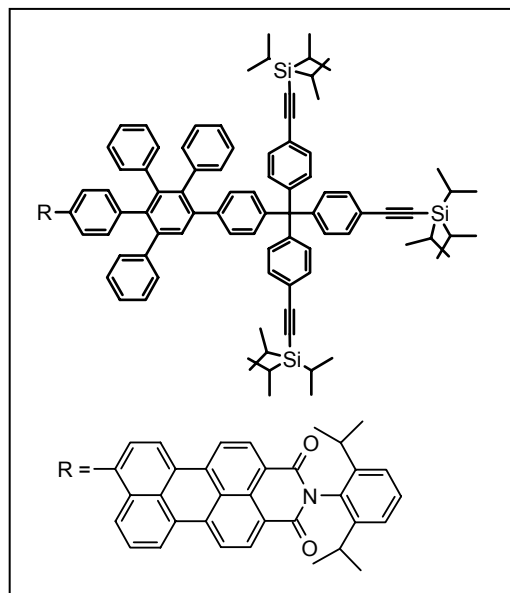
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 527 (148424), 508 (142379 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); ϕ_{F} = 0.98 ± 0.05

Elementaranalyse:

$\text{C}_{281}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_8$	C:	H:	N:
berechnet:	89.75	5.36	1.49
gefunden:	89.44	5.30	1.41

Verbindung 4-9a

0.2 g (0.22 mmol) **2-7** und 0.244 g (0.28 mmol) **2-33** in 3 ml o-Xylol werden nach *AAV-3* 12 Stunden bei 170°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Vakuum eingeeengt und chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 0.352 g (0.205 mmol, 91 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1721 (M^+ , 100 %); 860 (M^{2+} , 31 %)

(berechnet für $\text{C}_{122}\text{H}_{125}\text{NO}_2\text{Si}_3$ = 1721.62)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ (ppm) = 8.38 (m, 2 H); 8.0 (m, 4 H); 7.6-6.91 (m, 42 H); 2.79 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 2 H); 1.18-1.01 (d, ^3J = 6.8 Hz, 75 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

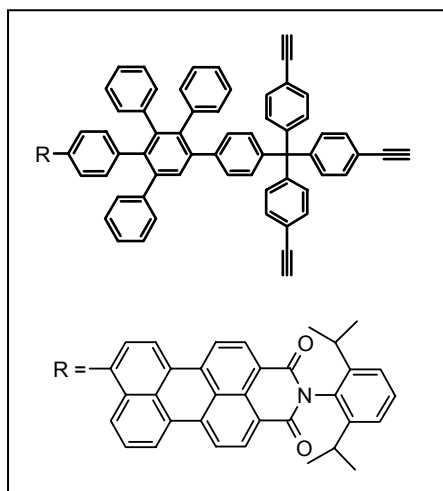
δ (ppm) = 164.23 (C=O); 146.55; 144.21; 141.98; 141.83; 140.91; 140.56; 140.50; 140.02; 139.83; 139.13; 138.91; 137.88; 137.52; 132.01; 131.68; 131.45; 130.79; 130.34; 129.03; 128.19; 127.56; 127.18; 126.63; 123.87; 121.11; 120.53; 120.89; 119.32; 84.86; 77.32; 29.45; 24.26; 17.89, 11.36

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{122}\text{H}_{125}\text{NO}_2\text{Si}_3$	C:	H:	N:
berechnet:	85.12	7.32	0.81
gefunden:	85.03	7.17	0.91

Verbindung 4-10a

0.2 g (0.16 mmol) **4-9a** und 0.035 mg NH_4F (0.96 mmol) werden in 10 ml THF nach *AAV-2* umgesetzt. Es werden weiterhin katalytische Mengen Bu_4NF , gelöst in einem Milliliter THF, zur Reaktionslösung zugefügt und weitere zwei Stunden reagieren lassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser und DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet, eingengt, in einer minimalen Menge DCM gelöst und aus 30 ml MeOH ausgefällt.

Ausbeute: 110 mg (0.15 mmol, 94 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt : $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1252 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{95}\text{H}_{65}\text{NO}_2$ = 1256.58)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CD_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.38 (m, 2 H); 8.0 (m, 4 H); 7.6-6.91 (m, 42 H); 3.68 (s, 3 H); 2.79 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 2 H); 1.18 (d, ^3J = 6.8 Hz, 12 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CD_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 164.27 (C=O); 146.58; 144.18; 142.01; 141.63; 140.90; 140.60; 140.49; 140.11; 139.81; 139.135; 138.84; 137.80; 137.67; 132.14; 131.63; 131.47; 130.72; 130.44; 129.06; 128.19; 127.55; 127.13; 126.95; 123.84; 121.13; 120.86; 120.33; 120.04; 84.87; 77.01; 29.45; 24.26

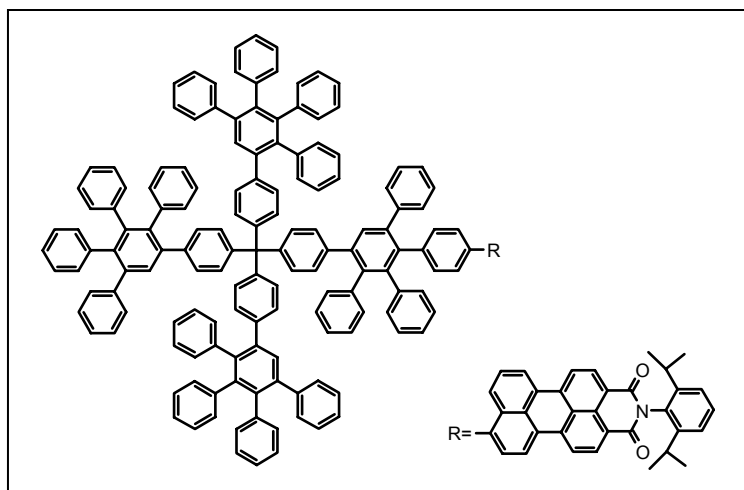
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{59}H_{65}NO_2$	C:	H:	N:
berechnet:	91.10	5.23	1.12
gefunden:	91.34	5.37	0.92

Verbindung 4-11



4-9b (0.1 g, 0.08 mmol) und 0.115 g (0.3 mmol) **1-15** werden nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und chromatographisch zuerst mit DCM und dann mit THF als Eluens aufgereinigt.

(mp: >300°C

Ausbeute: 0.176 g (0.095 mmol, 95 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: >300

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2322 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{179}H_{125}NO_2$ = 2322.0 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CD $_2$ Cl $_2$, 293 K):

δ (ppm) = 8.53-8.25 (m, 2 H); 7.58 (m, 4 H); 7.38 (m, 4 H); 7.31-6.75 (m, broad, 110 H); 2.61 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 1 H); 1.11 (d, ^3J = 6.60 Hz, 12 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CD $_2$ Cl $_2$, 293 K):

δ (ppm) = 164.19 (q, C=O); 145.87 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.27 (q); 141.16 (q); 140.93 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.55 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.79 (q); 139.35 (q); 138.61 (q); 138.43 (q); 138.10 (q); 133.03 (t); 132.47 (q); 132.28 (t); 131.97 (t); 131.46 (q); 130.63 (q); 130.59 (t); 130.17 (t); 129.68 (t); (q); 128.09 (t); 128.27 (q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t); 125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 121.14 (q); 120.99 (q); 120.43 (t); 120.42 (t); 29.79 (t); 24.14 (t)

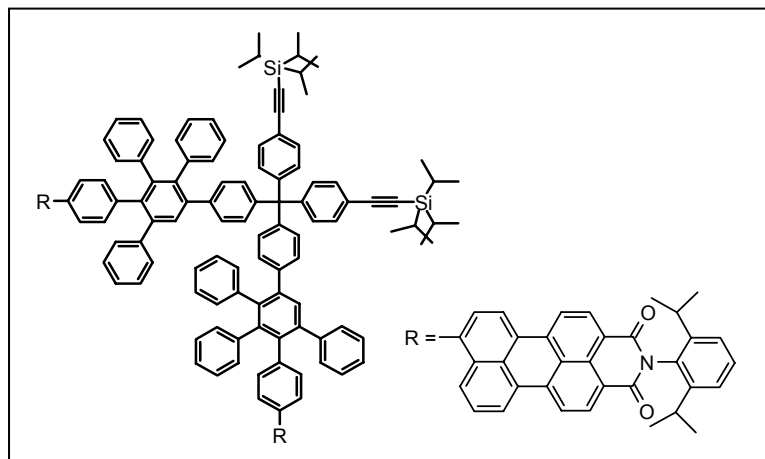
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ)=527 (36890), 509 (37235 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); $\phi_F = 0.98 \pm 0.05$;

Elementaranalyse:

$\text{C}_{179}\text{H}_{125}\text{NO}_2$	C:	H:	N:
berechnet:	92.59	5.43	0.60
gefunden:	92.63	5.44	0.61

Verbindung 4-9b

0.08 g (0.11 mmol) **2-4** und 0.371 g (0.13 mmol) **2-32** werden nach *AAV-3* in 2 ml o-Xylol umgesetzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und chromatographisch an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus DCM/PE (1:2, R_f : 0.62) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.306 g (0.10 mmol, 93 %)

Schmelzpunkt: 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 2401 (M^+ , 100 %); 1200 (M^{2+} , 47 %); 600 (M^{3+} , 7 %)

(berechnet für $\text{C}_{175}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2 = 2401.33$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 298 K):

δ (ppm) = 8.63-8.60 (m, broad, 4 H); 8.50-8.41 (m, 8 H); 7.61-7.59 (m, 2 H); 7.52-6.8 (m, 66 H); 2.75 (sept., $^3J = 6.60 \text{ Hz}$, 4H); 1.2-1.05 (m, 66 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CD_2Cl_2 , 393 K):

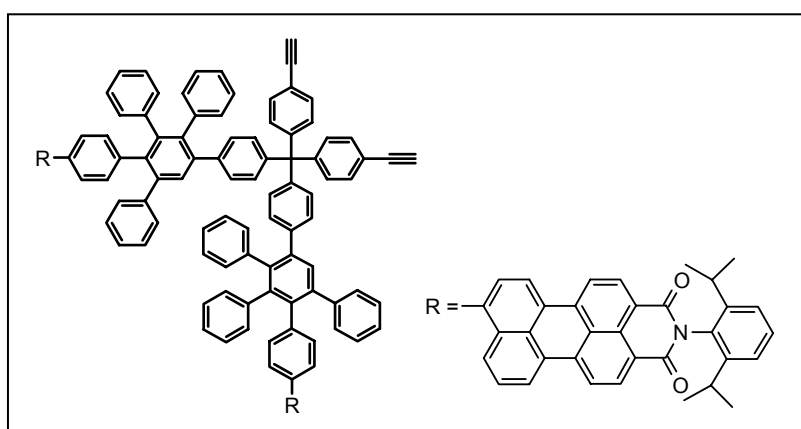
δ (ppm) = 164.33 (C=O); 147.53; 146.46; 144.15; 141.97; 141.65; 141.32; 140.93; 140.65; 140.40; 140.16; 139.83; 139.15; 138.94; 137.83; 137.60; 132.11; 131.65; 131.45; 130.60; 130.39; 129.57; 128.32; 128.04; 127.51; 127.27; 126.96; 124.58; 124.09; 123.71; 121.13; 120.84; 120.33; 120.21; 83.98; 77.19; 29.57; 24.26; 18.14; 11.77

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{175}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$	C:	H:	N:
berechnet:	87.53	6.30	1.17
gefunden:	87.30	6.16	1.02

Verbindung 4-10b

0.25 g **4-10b** (0.08 mmol) und 0.0125 g (0.337 mmol) NH_4F werden in 9 ml THF nach der *AAV-2* umgesetzt. Es werden katalytische Mengen Bu_4NF in 2 ml THF zugefügt und zwei Stunden gerührt.

Ausbeute: 0.197 g (0.073 mmol, 92 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 2088 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{157}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_4$ = 2088.64)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.42 (m, 4 H); 8.11-8.10 (m, 8 H); 7.67 (m, 2 H); 7.6-6.85 (m, broad, 66 H); 3.70 (s, 2 H); 2.82 (sept, $^3J = 6.60$ Hz, 4 H); 1.21 (d, $^3J = 6.87$ Hz, 24 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K)

δ (ppm) = 164.33 (C=O); 147.57; 146.49; 144.18; 142.01; 141.63; 141.32; 140.90; 140.60; 140.44; 140.16; 139.81; 139.133; 138.88; 137.80; 137.60; 132.08; 131.61; 131.44; 130.57; 130.38; 129.59; 128.32; 128.05; 127.51; 127.25; 126.92; 124.41; 124.09; 123.69; 121.08; 120.97; 120.30; 120.04; 83.67; 77.75; 29.58; 24.35

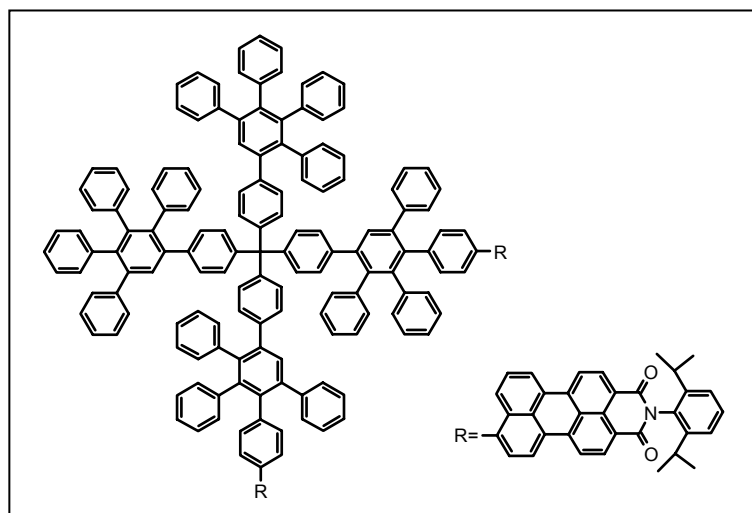
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{157}H_{110}N_2O_4$	C:	H:	N:
berechnet:	90.29	5.31	1.34
gefunden:	90.71	5.16	1.29

Verbindung 4-12



0.12 g (0.06 mmol) **24b** und 0.055 g (0.14 mmol) **14** reagieren nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit. Die Aufarbeitung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens

Ausbeute: 163 mg (0.058 mmol, 97 %)

Aussehen: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2801 (M^+ , 100 %); 1400 (M^{2+} , 11 %)

(berechnet für $C_{213}H_{150}N_2O_4 = 2801.58\text{ g/mol}$)

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$, 293 K):

δ (ppm) = 8.55-8.22 (m, 4 H); 7.55 (m, 8 H); 7.34-6.62 (m, broad, 110 H); 2.76 (sept., $^3J = 6.60\text{ Hz}$, 4 H); 1.16 (d, $^3J = 6.60\text{ Hz}$, 24 H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$, 293 K):

δ (ppm) = 164.36 (q, C=O); 145.52 (q); 144.67 (q); 143.89 (q); 142.21 (q); 142.00 (q); 141.74 (q); 141.44 (q); 141.16 (q); 141.04 (q); 140.93 (q); 140.89 (q); 140.52 (q); 140.49 (q); 140.36 (q); 140.20 (q); 139.85 (q); 139.46 (q); 139.35 (q); 139.02 (q); 138.64 (q); 138.43 (q); 138.19 (q); 137.96 (q); 133.81 (t); 132.77 (q); 132.27 (t); 132.19 (t); 131.87 (t); 131.48 (q); 130.93 (q); 130.50 (t); 130.37 (t); 129.64 (t); 129.58 (q); 128.57 (t); 128.45 (q); 127.83 (t); 127.46 (t); 126.65 (t); 125.51 (t); 123.97 (t); 120.63 (q); 120.57 (t); 120.42 (t); 29.16 (t) 24.87 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

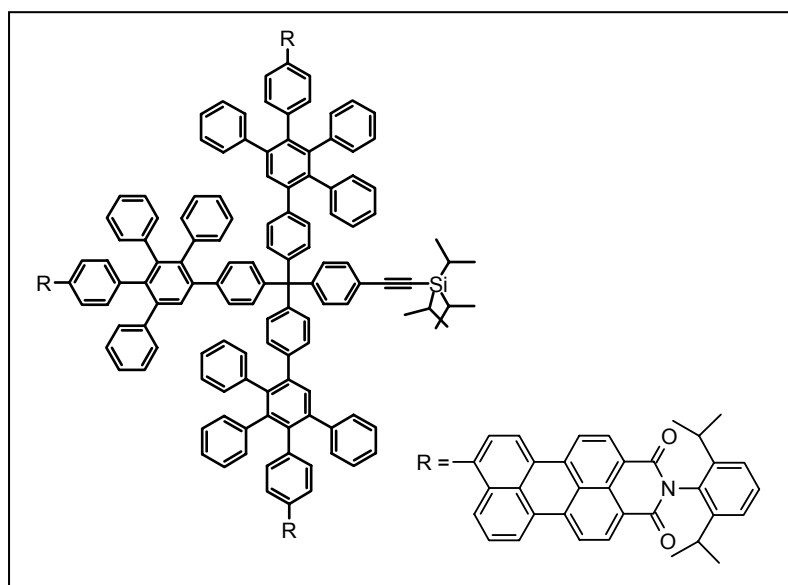
ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 527 (73820), 509 (74547 M⁻¹ cm⁻¹); ϕ_F = 0.98 ± 0.05

Elementaranalyse:

C ₂₁₃ H ₁₅₀ N ₂ O ₄	C:	H:	N:
berechnet:	91.32	5.40	1.00
gefunden:	91.55	5.21	0.97

Verbindung 4-9c



0.088 g (0.10 mmol) **2.6** und 0.171 g (0.085 mmol) **2-32** werden nach der *AAV-3* in 2 ml *o*-Xylol umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt unter Verwendung von CH₂Cl₂/PE (1:4, R_F 0.46) als Eluens.

Ausbeute: 0.190 g (0.095 mmol, 95 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e₀⁻¹) = 3081 (M⁺, 100 %); 1540 (M²⁺, 23 %); 1027 (M³⁺, 14 %)

(berechnet für C₂₂₈H₁₇₅N₃O₆Si = 3081 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*²-CD₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 8.53 (m, 6 H); 8.37-8.33 (m, 12 H); 7.67 (d, ³J = 7.69; 2 H); 7.67-6.89 (m, broad, 85 H); 6.9-6.8 (m, 6 H); 2.76 (sept., ³J = 6.60 Hz, 6 H); 1.16–1.05 (m, ³J = 6.43 Hz, 57 H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*²-CD₂Cl₂, 293 K):

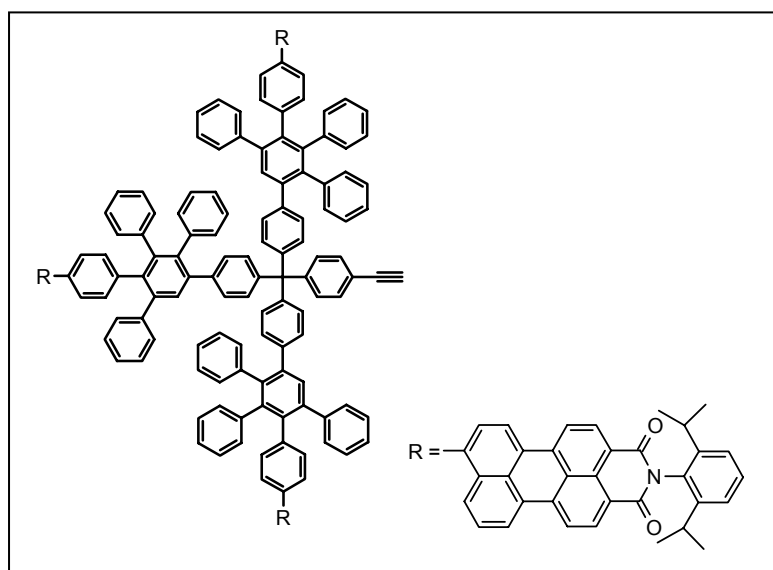
δ (ppm) = 164.41 (C=O); 147.55; 146.54; 144.71; 143.73; 142.15; 141.48; 140.67; 140.53; 140.03; 139.77; 139.21; 138.09; 137.87; 137.51; 132.98; 131.44; 130.94; 130.61; 130.57; 130.44; 129.87; 128.81; 128.66; 128.18; 128.03; 127.79; 126.82; 124.42; 123.93; 121.60; 120.34; 120.22; 120.00; 82.97; 77.08; 29.53; 24.15; 18.96; 11.63

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{228}\text{H}_{175}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}$	C:	H:	N:
berechnet:	88.88	5.73	1.36
gefunden:	89.40	5.52	1.31

Verbindung 4-10c

0.150 g (0.047 mmol) **4-3c**, 3.57 mg (0.94 mmol) NH_4F und katalytische Mengen Bu_4NF in 7 ml THF werden nach der *AAV-2* umgesetzt. **4-4c** wird durch Ausfällen aus Methanol isoliert.

Ausbeute: 0.104 g (0.0357 mmol, 76 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e_0^{-1}) = 2322 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $\text{C}_{219}\text{H}_{155}\text{N}_3\text{O}_6$ = 2322 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.53 (m, 6 H); 8.33-8.30 (m, 12 H); 7.67 (d, $^3J = 7.69$; 2 H); 7.65-6.91 (m, broad, 85 H); 6.9-6.8 (m, 6 H); 3.16 (s, 2 H); 2.78 (sept, $^3J = 6.60$ Hz, 6 H); 1.17 (d, $^3J = 6.48$ Hz, 36 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

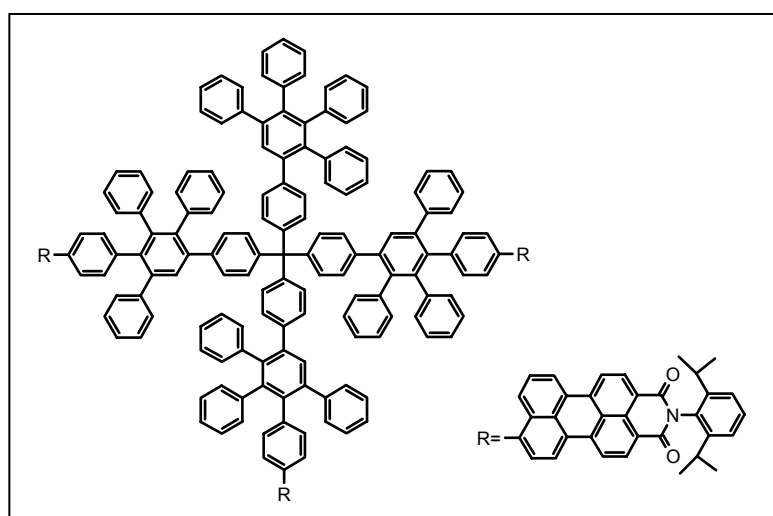
δ (ppm) = 164.42 (C=O); 147.57; 146.55; 144.65; 143.71; 142.19; 141.20; 140.99; 140.64; 140.11; 139.77; 139.02; 138.04; 137.87; 137.53; 133.05; 131.45; 130.90; 130.73; 130.57; 130.43; 129.44; 128.99; 128.54; 128.17; 128.08; 127.28; 126.91; 124.40; 123.89; 121.24; 120.62; 120.29; 120.01; 82.94; 77.08; 29.53; 24.15

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{219}\text{H}_{155}\text{N}_3\text{O}_6$	C:	H:	N:
berechnet:	89.94	5.34	1.44
gefunden:	90.35	5.21	1.40

Verbindung 4-13

0.15 g (0.05 mmol) **4-10c** und 0.025 g (0.065 mmol) **1-15** reagieren nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit. **4-12** wird chromatographisch an DCM aufgereinigt.

Ausbeute: 0.15 mg (0.046 mmol, 91 %) als roten Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 3281 (M^+); 1640 (M^{2+}); 1093 (M^{3+})

(berechnet für $\text{C}_{247}\text{H}_{175}\text{N}_3\text{O}_6 = 3281.17 \text{ g/mol}$)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 8.61-8.58 (m, 6 H); 8.45-8.43 (m, 12 H); 7.68-6.83 (m, broad, 105 H); 6.76 (m, 8 H); 2.77 (sept., $^3J = 6.60 \text{ Hz}$, 8 H); 1.16 (d, $^3J = 5.50 \text{ Hz}$, 36 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 164.15 (q, C=O); 145.87 (q); 144.64 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.66 (q); 141.27 (q); 141.03 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.78 (q); 139.44 (q); 139.35 (q); 138.95 (q); 138.36 (q); 138.17 (q); 138.00 (q); 133.39 (t); 132.62 (q); 132.26 (t); 131.91 (t); 131.56 (t); 131.48 (q); 130.75 (q); 130.49 (t); 130.30 (t); 129.41 (t); 129.21 (q); 128.98 (t); 128.56 (t); 128.30 (q); 128.25 (q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t);

125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 120.98 (q); 120.86 (q); 120.52 (t); 120.31 (t); 29.35 (t); 24.35 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

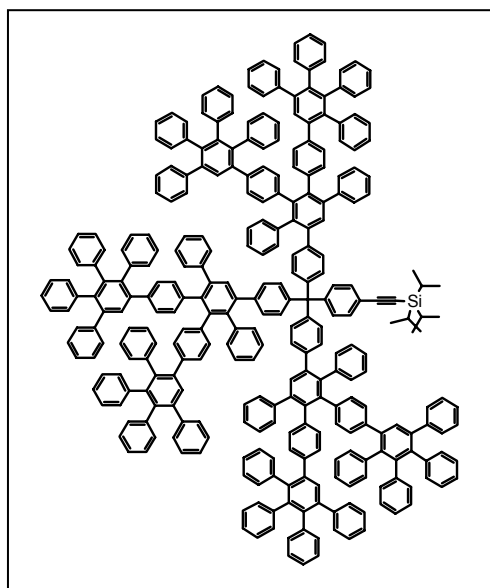
UV/VIS (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 527 (111256), 509 (112352 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); $\phi_F = 0.98 \pm 0.05$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{247}\text{H}_{175}\text{N}_3\text{O}_6$	C:	H:	N:
berechnet:	90.42	5.38	1.28
gefunden:	90.01	5.28	1.27

Verbindung 4-14a



0.2 g (0.35 mmol) **2.6** und 1.5 g (1.3 mmol) **1-28** werden in 20 ml o-Xylol nach der *AAV-3* bei 170°C und vier Tagen Reaktionszeit unter Argonatmosphäre umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird chromatographisch mit DCM/PE (1:1, R_f 0.92) an Kieselgel aufgereinigt.

Ausbeute: 0.96 g (0.245 mmol, 70 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 3925 (M^+); 4033 ($\text{M}^+ + \text{Ag}$)

(berechnet für $\text{C}_{306}\text{H}_{220}\text{Si}$ = 3925.25)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 7.51 (s, 3H), 7.43 (s, 3H), 7.43 (s, 3H), 7.35-7.30 (m, 2H), 7.17-7.06 (m, 48 H); 6.99-6.65 (m, 128 H); 6.59-6.55 (m, 13 H), 1.01 (m, 21 H)

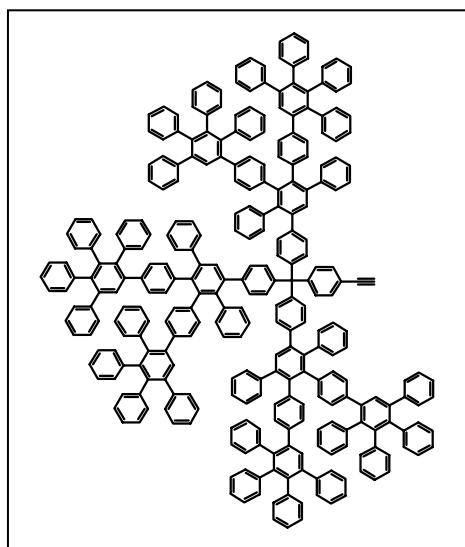
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CD_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 146.71; 144.63; 142.15; 142.15; 142.78; 141.82; 141.03; 141.00; 140.89; 140.75; 140.66; 140.41; 140.21; 140.07; 139.63; 137.59; 139.33; 139.25; 139.21; 138.86; 132.14;

131.96; 131.46; 130.57; 130.31; 129.13; 128.92; 128.69; 127.93; 127.14; 126.87; 126.64;
125.78; 125.51; 108.79; 91.43; 19.77; 12.03

Elementaranalyse:

$C_{306}H_{220}Si$	C:	H:
berechnet:	93.64	5.65
gefunden:	93.44	5.30

Verbindung 4-14a

Die Synthese von **4-14a** erfolgt in Anlehnung an die *AAV-2* ausgehend von 0.96g (0.24 mmol) **4-13a** und 0.02 g (0.54 mmol) NH_4F und 30ml THF. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird **4-14a** mehrmals aus MeOH ausgefällt.

Ausbeute: 0.81 mg, (0.225 mmol, 94 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}C$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 3768 (M^+)

(berechnet für $C_{297}H_{200}$ = 3768.91 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 7.52 (s, 3H), 7.44 (s, 3H), 7.40 (s, 3H), 7.34-7.31 (m, 2H), 7.17-7.08 (m, 48 H);
6.99-6.67 (m, 128H); 6.59-6.513 (m, 13 H), 3.12 (s, 1H)

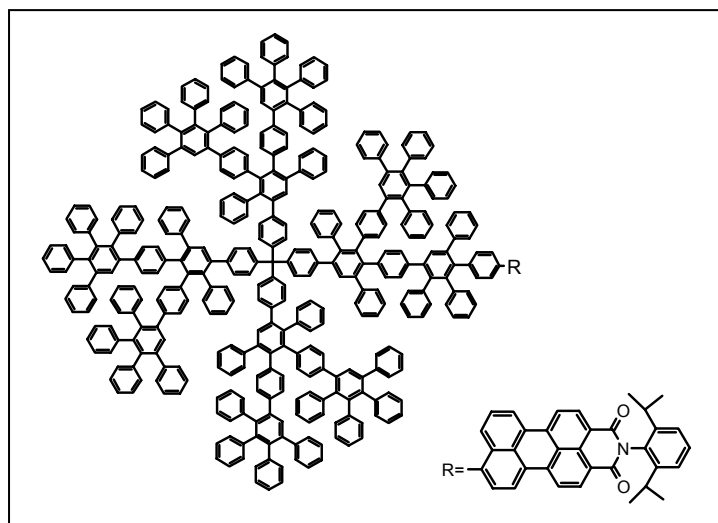
 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 146.2; 144.45; 142.32; 142.25; 142.15; 141.53; 141.13; 141.04; 140.89; 140.82;
140.65; 140.49; 140.17; 139.99; 139.64; 137.57; 139.30; 139.31; 139.29; 138.97; 132.13;
131.95; 131.46; 130.57; 130.32; 129.29; 129.04; 128.78; 127.91; 127.18; 126.88; 126.61;
125.94; 125.66; 82.11; 78.34

Elementaranalyse:

$C_{297}H_{200}$	C:	H:
berechnet:	94.65	5.35
gefunden:	91.99	5.52

Verbindung 4-15



0.077 g (0.02 mmol) **4-14a** und 0.055 g (0.034 mol) **2-49** werden in 2 ml o-Xylene drei Tage bei 170°C nach der *AAV-3* umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 0.095 g (0.017 mmol, 88 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 5365 (M^+)

(berechnet für $C_{419}H_{285}NO_2 = 5365.95 \text{ g/mol}$)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 293 K):

δ (ppm) = 8.65-8.57 (m, broad, 6 H); 7.59-7.35 (m, 24 H); 7.31-6.65 (m, 219 H); 6.62-6.50 (m, 20 H); 2.80 (sept., $^3J = 6.60 \text{ Hz}$, 2 H); 1.15 (d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 14 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 293 K):

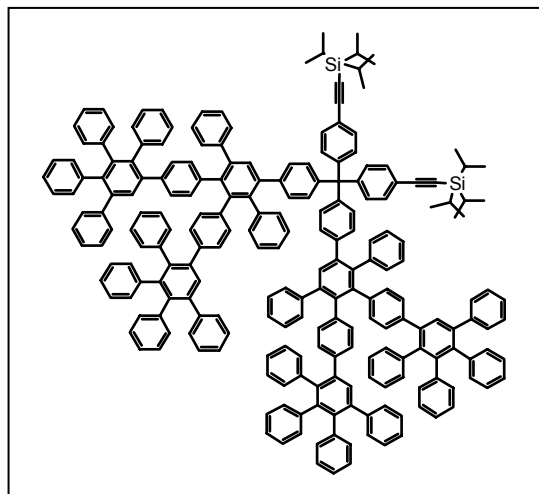
δ (ppm) = 164.33 (q, C=O); 146.88 (q); 145.52 (q); 142.92 (q); 142.79 (q); 141.81 (q); 141.52 (q); 141.18 (q); 141.15 (q); 141.01 (q); 140.67 (q); 140.63 (q); 140.23 (q); 140.15 (q); 140.08 (q); 139.89 (q); 139.64 (q); 139.58 (q); 139.24 (q); 138.92 (q); 138.52 (q); 138.37 (q); 138.12 (q); 136.93 (q); 132.68 (t); 132.56 (t); 132.57 (t); 132.45 (t); 132.10 (t); 131.92 (t); 131.48 (q); 131.25 (t); 130.91 (t); 130.72 (t); 130.37 (q); 130.12 (t); 129.31 (t); 128.27 (t); 127.90 (q); 127.68 (t); 127.60 (t); 127.311 (t); 126.92 (t); 126.52 (t); 126.37 (t); 126.27 (t); 126.02 (t); 124.28 (t); 122.29 (q); 122.17 (q); 29.98 (t); 24.27 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{419}H_{285}NO_2$	C:	H:
berechnet:	93.79	5.35
gefunden:	93.21	5.42

Verbindung 4-13b

0.08 g (0.11 mmol) **2-4** und 0.371 g (0.13 mmol) **1-28** werden in 2 ml o-Xylene nach der *AAV-3* umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **4-13b** chromatographisch an Kieselgel mit DCM/PE (1:2, R_f : 0.62) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.306 g (0.10 mmol, 93%) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 2964 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{227}H_{180}Si_2$ = 2964.14 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

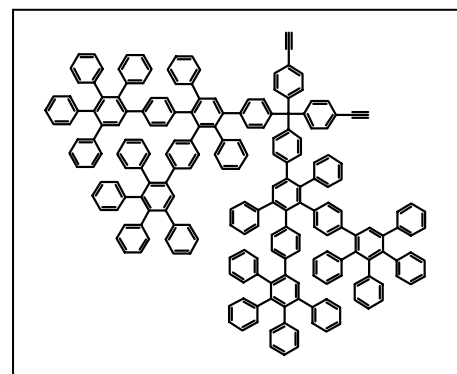
δ (ppm) = 7.52 (s, 2 H), 7.43 (s, 2 H), 7.40 (s, 2 H), 7.45-7.43 (d, ^3J = 9, 4 H); 7.15 (m, 32 H); 7.02-6.68 (m, 88 H), 6.6-6.51 (m, 8 H); 1.1 (s, 42 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 -CH₂Cl₂, 293 K):

δ (ppm) = 147.95; 144.40; 142.68; 142.59; 142.50; 141.89; 141.51; 141.39; 141.23; 141.17; 141.01; 140.84; 140.35; 139.99; 139.66; 139.33; 138.97; 138.68; 132.50; 132.30; 131.79; 130.68; 129.86; 129.39; 129.13; 128.27; 127.54; 127.24; 126.96; 126.29; 126.02; 120.58

Elementaranalyse:

$C_{227}H_{180}Si_2$	C:	H:
berechnet:	91.30	9.12
gefunden:	91.44	9.30

Verbindung 4-14b

Verbindung **4-14b** wird nach der *AAV-2* unter Verwendung von 0.25 g (0.08 mmol) **4-13b**, 0.0125 g (0.337 mmol) NH_4F und katalytischen Mengen Bu_4NF in 9 ml THF. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mehrmals aus MeOH ausgefällt.

Ausbeute: 0.197 g (0.07 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff

Aussehen: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = MS (FD, 8kV) m/z (%) 2651 (100 %) [M^+]

(berechnet für $C_{209}H_{140} = 2651.45$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 7.52 (s, 2 H), 7.44 (s, 2 H), 7.40 (s, 2H), 7.46-7.43 (d, $^3J = 9$, 4 H); 7.15 (m, 32 H); 7.02-6.67 (m, 88 H), 6.6-6.51 (m, 8 H); 3.12 (s, 2 H)

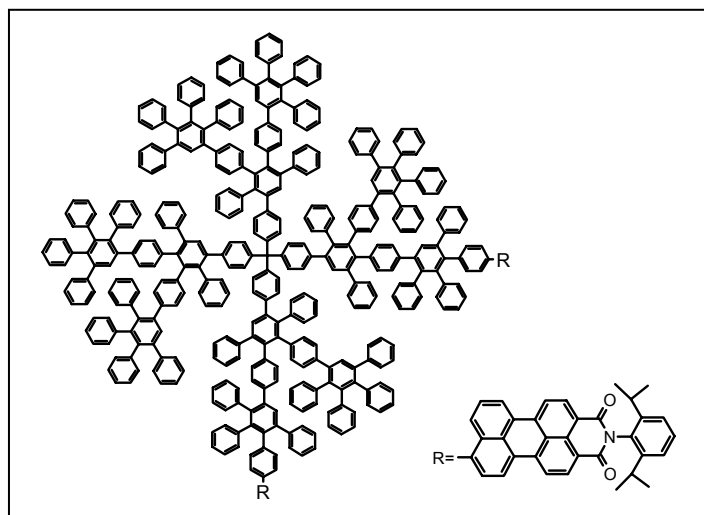
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 147.95; 144.40; 142.68; 142.59; 142.50; 141.89; 141.51; 141.39; 141.23; 141.17; 141.01; 140.84; 140.35; 139.99; 139.66; 139.33; 138.97; 138.68; 132.50; 132.30; 131.79; 130.68; 129.86; 129.39; 129.13; 128.27; 127.54; 127.24; 126.96; 126.29; 126.02; 120.58

Elementaranalyse:

$C_{209}H_{140}$	C:	H:
berechnet:	94.68	5.32
gefunden:	94.13	5.23

Verbindung 4-16



0.05 g (0.019 mmol) **4-14b** und 0.06 g (0.037 mmol) **2-49** werden nach der *AAV-3* in 2 ml o-Xylol bei 170°C und vier Tagen Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird **4-16** chromatographisch an Kieselgel mit DCM/PE (1.5:1, R_f : 0.62) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.07 mg (0.0119 mmol, 63 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 5845 (M^+)

(berechnet für $C_{453}H_{310}N_2O_4 = 5845.53$)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, d⁸-THF, 293 K):

δ (ppm) = 8.67-8.58 (m, broad, 12 H); 7.31-6.50 (m, 245 H); 2.78 (sept., ³J = 6.60 Hz, 4 H); 1.1 (d, ³J = 7.1 Hz, 24 H)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, d⁸-THF, 293 K):

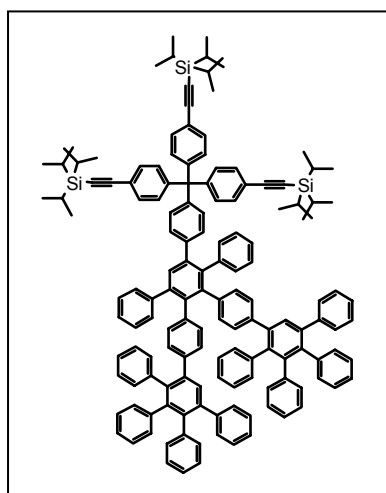
δ (ppm) = 164.21 (q, C=O); 146.92 (q); 145.04 (q); 143.18 (q); 142.72 (q); 141.79 (q); 141.53 (q); 141.35 (q); 141.00 (q); 140.98 (q); 140.64 (q); 140.68 (q); 140.23 (q); 140.17 (q); 140.08 (q); 139.93 (q); 139.64 (q); 139.78 (q); 139.24 (q); 138.92 (q); 138.52 (q); 138.37 (q); 138.12 (q); 136.93 (q); 132.68 (t); 132.63 (t); 132.57 (t); 132.45 (t); 132.10 (t); 131.92 (t); 131.48 (q); 131.25 (t); 130.91 (t); 130.72 (t); 130.37 (q); 130.12 (t); 129.31 (t); 128.27 (t); 127.90 (q); 127.68 (t); 127.60 (t); 127.311 (t); 126.92 (t); 126.52 (t); 126.37 (t); 126.27 (t); 126.02 (t); 124.28 (t); 122.29 (q); 122.17 (q); 29.81 (t) 24.21 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

C ₄₅₃ H ₃₁₀ N ₂ O ₄	C:	H:	N:
berechnet:	93.08	5.35	0.48
gefunden:	93.29	5.34	0.42

Verbindung 4-13c

0.088 mg (0.1 mmol) **2-7** und 0.171 g (0.15 mmol) **1-28** werden in 2 ml o-Xylol bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **4-13c** chromatographisch an Kieselgel mit DCM/PE (1:4, R_f: 0.46) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.19 mg (0.095 mmol, 95%) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z (u e₀⁻¹) = 2003 (M⁺, 100 %)

(berechnet für C₁₄₈H₁₄₀Si₃ = 2003.02)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 7.50 (s, 1 H), 7.42 (s, 1 H), 7.38 (s, 1 H), 7.35-7.33 (m, 7 H), 7.20-6.66 (m, 64 H); 6.57-6.49 (m, 4 H); 1.12 (s, 63 H)

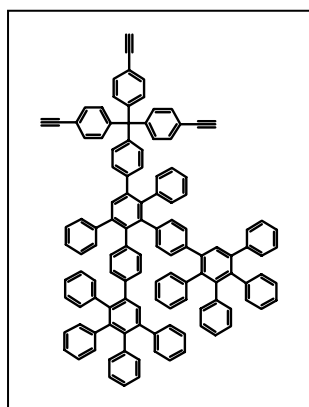
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 142.32; 142.13; 141.12; 140.65; 139.29; 132.11; 131.93; 131.60; 131.48; 131.19; 130.33; 129.69; 129.03; 128.75; 128.01; 127.9; 127.21; 126.87; 126.59; 125.94; 121.71; 119.23; 107.32; 91.29; 18.83; 11.76

Elementaranalyse:

$\text{C}_{148}\text{H}_{140}\text{Si}_3$	C:	H:
berechnet:	88.75	7.05
gefunden:	88.71	7.01

Verbindung 4-14c



4-14c wird in Anlehnung an die *AAV-2* unter Verwendung von 0.15 g (0.075 mmol) **4-13c**, 0.0167 mg (0.45 mmol) NH_4F mmol) und katalytischen Mengen Bu_4NF in 7 ml THF dargestellt. Nach entfernen des Lösungsmittels oder Waschen mit Wasser und DCM wird das Produkt aus MeOH gefällt.

Ausbeute: 0.11 g (0.07 mmol, 93 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: $> 300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1534 (100 %, M^+), 768 (18 %, M^{2+})

(berechnet für $\text{C}_{121}\text{H}_{80} = 1533.99$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 7.75 (s, 1 H); 7.68 (s, 1 H); 7.63-7.60 (m, 8 H); 7.51-7.92 (s, 63 H); 6.82-6.75 (m, 4 H); 3.36 (s, 3 H)

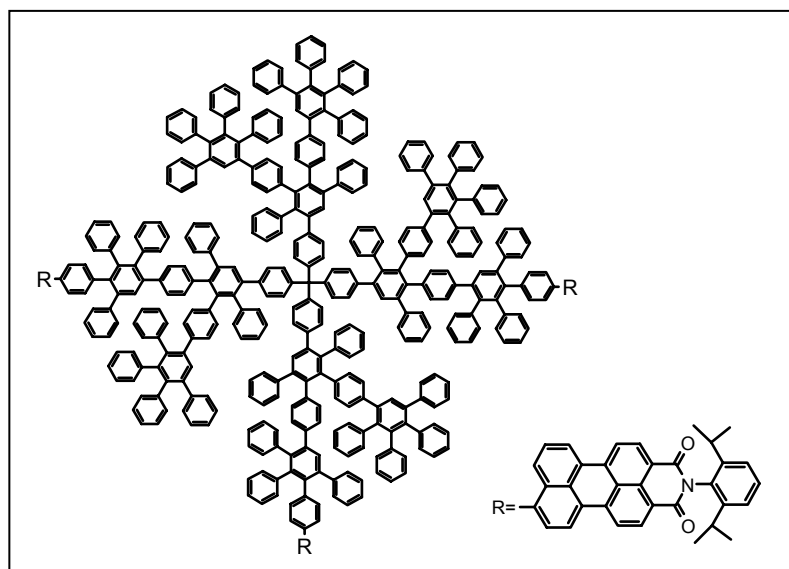
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 147.60; 144.05; 142.32; 142.23; 142.14; 141.54; 141.15; 141.04; 140.88; 140.82; 140.65; 140.49; 140.00; 139.63; 139.30; 138.98; 138.62; 138.32; 132.15; 131.95; 131.44; 130.32; 129.51; 129.04; 128.78; 127.9; 127.18; 126.89; 126.60; 125.94; 125.66

Elementaranalyse:

$C_{121}H_{80}$	C:	H:
berechnet:	94.74	5.26
gefunden:	94.19	5.33

Verbindung 4-17



0.027g (0.018) mmol **4-14c** und 0.129 g (0.079 mmol) **2-49** werden in 2 ml o-Xylol bei 170°C und vier Tagen Reaktionszeit nach der AAV-3 umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **4-17** chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt (R_f : 0.41).

Ausbeute: 0.091 g (0.014 mmol, 80 %)

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 6325 [M^+] (cal. 6325)

(berechnet für $C_{487}H_{335}N_3O_6$ = 6325.12)

 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 293 K):

δ (ppm) = 8.61-8.58 (m, 18 H); 7.61-6.68 (m, 24 H); 7.61-6.65 (m, 238 H); 6.63-6.50 (m, 12 H); 2.79 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 2 H); 1.14 (d, ^3J = 7 Hz, 42 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, d^8 -THF, 293 K):

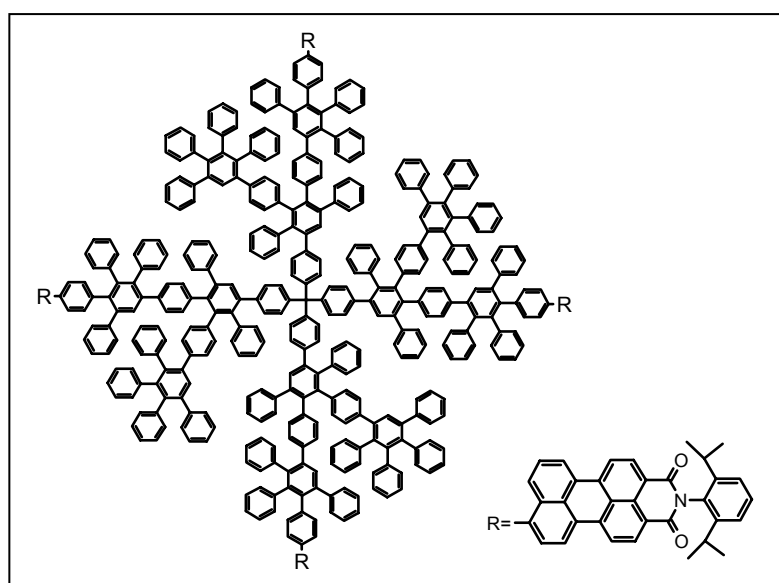
δ (ppm) = 164.32 (q, C=O); 145.55 (q); 144.13 (q); 142.92 (q); 142.79 (q); 142.00 (q); 141.87 (q); 141.82 (q); 141.76 (q); 141.66 (q); 141.52 (q); 141.39 (q); 141.25 (q); 141.18 (q); 141.02 (q); 140.68 (q); 140.25 (q); 140.16 (q); 140.09 (q); 139.91 (q); 139.82 (q); 139.51 (q); 139.38 (q); 139.25 (q); 138.92 (q); 138.48 (q); 138.33 (q); 138.13 (q); 133.73 (q); 133.73 (q); 132.69 (t); 132.65 (t); 132.58 (t); 132.44 (t); 132.11 (t); 131.46 (q); 131.26 (t); 130.92 (t); 130.72 (t); 130.36 (q); 129.56 (t); 129.35 (t); 129.26 (q); 128.46 (t); 128.29 (t); 127.68 (t); 127.60 (t); 127.31 (t); 126.91 (t); 126.38 (t); 126.28 (t); 126.02 (t); 124.90 (t); 124.57 (t); 124.27 (t); 122.30 (q); 122.17 (q); 121.45 (t); 121.22 (t); 68.21 (q); 29.98 (t); 24.26 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{487}\text{H}_{335}\text{N}_3\text{O}_6$	C:	H:	N:
berechnet:	92.48	5.34	0.66
gefunden:	93.29	5.34	0.42

Verbindung 4-18

7 mg (0.017 mmol) **1-20** und 0.16 mg (0.098 mmol) **2-49** werden in 2 ml o-Xylol bei 170°C und sechs Tagen Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgearbeitet. Nach

Abtrennung der im Überschuß eingesetzten Verbindung **2-49** wird **4-18** mit THF von der Säule eluiert.

Ausbeute: 0.07 g (0.0104 mmol, 61%) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C;

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 6804 (M^+)

(berechnet für $\text{C}_{521}\text{H}_{360}\text{N}_4\text{O}_8$ = 6804.07 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 293 K):

δ (ppm) = 8.61-8.58 (m, 24 H); 7.7-6.7 (m, 254 H); 6.55-6.52 (m, 18 H); 2.78 (sept., ^3J = 6.60 Hz, 8 H); 1.16 (d, ^3J = 7 Hz, 56 H)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, d^8 -THF, 293 K):

δ (ppm) = 164.32 (q); 146.87 (q); 145.55 (q); 144.13 (q); 142.92 (q); 142.49 (q); 142.00 (q); 141.87 (q); 141.83 (q); 141.65 (q); 141.43 (q); 141.39 (q); 141.25 (q); 141.18 (q); 140.65 (q); 140.25 (q); 140.16 (q); 139.94 (q); 139.82 (q); 139.63 (q); 139.51 (q); 139.37 (q); 137.25 (q);

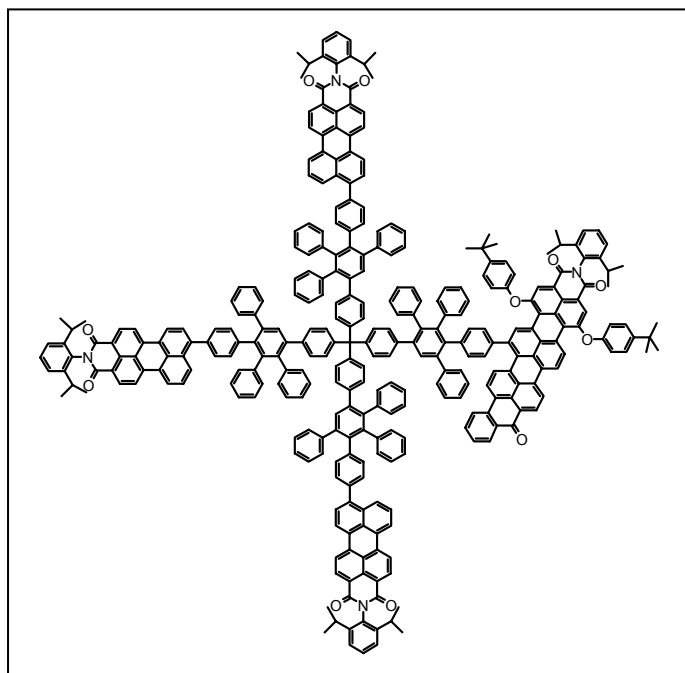
139.04 (q); 138.93 (q); 138.48 (q); 138.33 (q); 138.12 (q); 137.85 (q); 133.73 (q); 132.69 (t); 132.64 (q); 132.44 (q); 132.13 (q); 131.45 (t); 130.92 (q); 130.72 (q); 130.53 (t); 129.61 (q); 129.36 (q); 128.29 (q); 127.69 (q); 127.60 (q); 127.31 (q); 126.92 (q); 126.39 (q); 124.91 (q); 124.57 (q); 124.27 (q); 122.29 (t); 122.17 (t); 121.45 (q); 121.22 (q); 108.40 (t); 67.92 (t); 29.98 (t); 24.25 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$\text{C}_{521}\text{H}_{360}\text{N}_4\text{O}_8$	C:	H:	N:
berechnet:	91.96	5.33	0.82
gefunden:	92.21	5.58	0.94

Verbindung 4-25

0.046 g (0.016 mmol) **4-10c** and 0.033 g (0.024 mmol) **2-34** werden in 2 ml o-Xylol/DMSO (1:1) sechs Stunden bei 190°C unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach Reaktionsende wird das Rohprodukt in MeOH gegeben, wobei ein Feststoff ausfällt. Dieser wird abgetrennt und chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Zuerst wird DCM und danach Aceton als Eluens verwendet, wobei das im Überschuß eingesetzte **2-34** abgetrennt wird. Danach wird **4-25** mit THF eluiert.

Ausbeute: 27 mg (0.0062 mmol, 39 %) als violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 4283 (M^+); 4391 ($\text{M}^+ + \text{Ag}$)

(berechnet für $\text{C}_{318}\text{H}_{230}\text{N}_4\text{O}_{11}$ = 4283.40 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 9.77 (d, $^3J = 8.76$, 1 H); 8.65 (d, $^3J = 8.97$, 1 H); 8.07 (d, $^3J = 8.01$, 1 H); 7.90 (s, 1 H); 7.82-7.70 (m, 4 H); 7.65 (m, 2 H); 7.56 (d, $^3J = 8.01$, 2 H); 7.30-6.7 (m, 138 H); 6.65-6.62 (m, 4 H); 6.49-6.46 (m, 3 H); 2.48 (sept., $^3J = 6.5$, 8 H); 1.23 (s, 9 H); 1.18 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 48 H) 1.04 (s, 9 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 293 K):

δ (ppm) = 187.12 (C=O); 164.3; 163.52; 146.84; 145.65; 144.01; 142.84; 14.74; 142.31; 142.18; 141.93; 141.82; 141.54; 141.16; 140.71; 140.44; 140.01; 138.40; 138.23; 137.93; 133.61; 132.34; 131.34; 131.73; 131.39; 130.99; 130.84; 130.28; 129.97; 129.81; 129.59; 129.35; 129.19; 128.70; 128.45; 128.08; 127.9; 127.80; 127.26; 126.54; 126.32; 124.92; 124.54; 122.23; 122.10; 121.41; 121.19; 119.06; 55.77; 35.10; 31.81; 29.93; 24.28

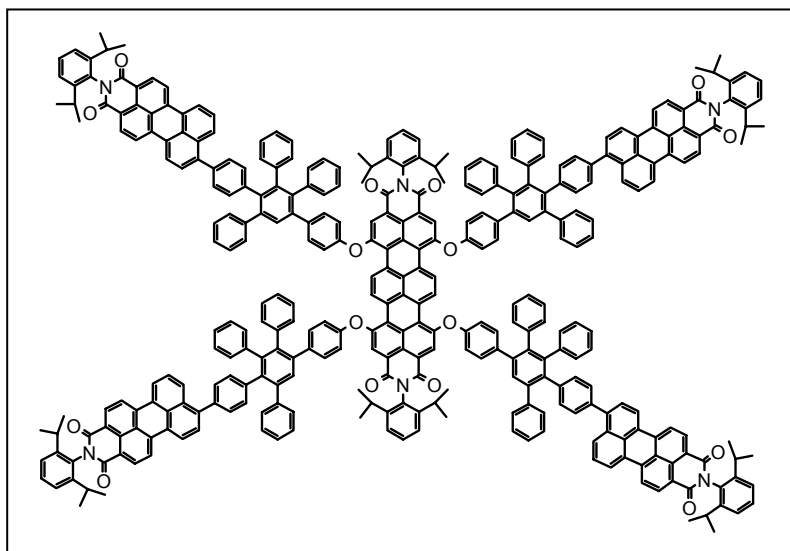
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

UV/VIS (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 700 (83613), 527 (111256), 508 (112352), 225 nm (926700 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Verbindung 4-27



40 mg (0.031 mmol) **3-18** und 150 mg (0.174 mmol) **2-33** werden in 2 ml *o*-Xylol nach der *AAV-3* bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, woan sich eine chromatographische Aufreinigung anschließt.

Hierfür wird die Substanz an Kieselgel auf das Säulenmaterial gegeben, und es wird DCM als Eluens verwendet. Danach wechselt man das Laufmittel zu Aceton, wobei sich PMI-Verunreinigungen abtrennen lassen. Sowohl in DCM als auch in Aceton weist **4-27** einen R_F -Wert < 0.1 auf. Abschließend kann **4-27** unter Verwendung von THF von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 132 mg (0.0285 mmol, 92 %) als blau-violetter Feststoff

Schmelzpunkt : >300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 4641 (M^+)

(berechnet für $C_{338}H_{242}N_6O_{16} = 4643$)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.51 (s, 4 H, H-1); 8.55 (m, 24 H; H-2); 8.24 (s, 4 H; H-3); 7.71 (s, 4 H, H-4); 7.60-6.91 (m, 118 H); 2.80 (m, 12 H, H-5); 1.14 (m, 72 H, H-6).

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 164.61 (q); 163.81 (q); 156.09 (q); 155.61 (q); 147.13 (q); 144.19 (q); 142.83 (q); 142.71 (q); 142.61 (q); 142.52 (q); 142.36 (q); 142.29 (q); 142.22 (q); 141.58 (q); 141.44 (q); 141.13 (q); 140.81 (q); 140.65 (q); 140.40 (q); 140.17 (q); 139.61 (q); 138.74 (q); 138.68 (q); 138.49 (q); 133.93 (q); 133.29 (t); 132.97 (t); 132.80 (t); 132.62 (t); 131.93 (t); 131.23 (t); 131.07 (t); 130.54 (q); 130.25 (t); 129.95 (t); 129.69 (t); 129.66 (t); 129.47 (q); 128.93 (t); 128.47 (t); 128.21 (t); 128.06 (q); 127.69 (t); 127.20 (t); 126.65 (q); 125.21 (t); 124.80 (t); 124.59 (t); 123.85 (q); 122.48 (q); 122.35 (q); 121.65 (t); 121.45 (t); 121.26 (q); 120.99 (q); 120.03 (t); 30.24 (t, $CH(CH_3)_2$); 24.73 (t, $CH(CH_3)_2$).

UV-VIS ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ): 509 (135016); 526 (133404); 675 (85635 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

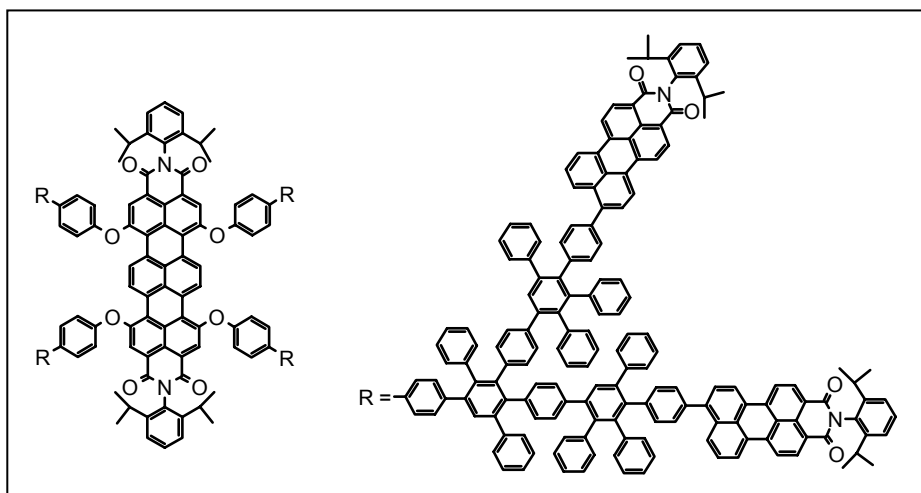
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 700; 754; 811; 840; 931; 1074; 1176; 1357; 1498; 1590; 1664; 1702; 2869; 2962; 3025; 3054

Elementaranalyse:

$C_{338}H_{242}N_6O_{16}$	C:	H:	N:
berechnet:	87.42	5.25	1.81
gefunden:	87.33	5.14	1.79

Verbindung 4-28



30 mg (0.023 mmol) **3-18** und 389 mg (0.185 mmol) **2-33** werden in 3 ml o-Xylol und 3 ml Diphenylether nach der *AAV-3* bei 190°C und 48 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Rohprodukt aus 50 ml Methanol gefällt und getrocknet. Es schließt sich eine chromatographische Aufreinigung an. Hierfür wird die Substanz an Kieselgel auf das Säulenmaterial gegeben, und es wird DCM als Eluens verwendet. Danach wechselt man das Laufmittel zu Aceton, wobei sich PMI-Verunreinigungen abtrennen lassen. Sowohl in DCM als auch in Aceton weist **4-27** einen R_f -Wert < 0.1 auf. Abschließend kann **4-27** unter Verwendung von THF von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 183 mg (0.019 mmol, 83 %) als rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 9703 ($M^+ + Ag^+$)

(berechnet für $C_{714}H_{502}N_{10}O_{24}$ = 9594.01 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 353 K):

δ (ppm) = 9.39 (s, 4 H, H-1); 8.55-8.52 (m, 48 H, H-3); 8.18 (s, 4 H, H-2); 7.54-7.57 (m, 306 H); 2.69 (m, 20 H, H-4); 1.11 (d, ^3J = 6.1 Hz, 120 H, H-5).

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 500 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 353 K):

δ (ppm) = 164.03 (C=O); 146.06 (q); 143.84 (q, breit); 142.16 (q); 142.05 (q); 141.70 (q); 141.54 (q); 141.11 (q); 140.93 (q); 140.82 (q); 140.70 (q); 140.42 (q); 140.21 (q); 139.94 (q); 139.69 (q); 138.58 (q); 137.94 (q); 136.99 (q); 136.71 (q); 133.11 (q); 132.07 (t, breit); 131.69 (q); 131.36 (t); 130.78 (q); 130.38 (q); 130.24 (t); 130.23 (t); 129.57 (q); 129.35 (t); 128.69 (t); 128.52 (q, breit); 128.38 (t); 128.14 (t); 128.07 (t); 127.87 (t); 127.19 (t); 127.10 (t);

126.88 (t); 126.51 (t); 125.85 (t); 124.11 (t); 123.66 (t); 121.38 (q); 121.25 (q); 120.60 (t); 120.34 (t); 29.70 (t, -CHCH₃); 24.22 (t, -CHCH₃)

UV-VIS (CHCl₃):

$\lambda_{\max}$ (ϵ): 509 (258150); 526 (251611); 675 (85413 M⁻¹ cm⁻¹)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

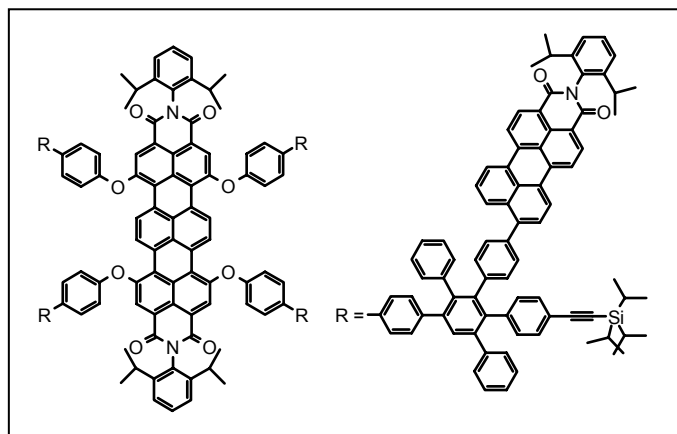
ν [cm⁻¹]: 700; 754; 811; 840; 931; 1074; 1176; 1357; 1498; 1590; 1664; 1702; 2869; 2962; 3025; 3054

Elementaranalyse:

C ₇₁₄ H ₅₀₂ N ₁₀ O ₂₄	C:	H:	N:
berechnet:	89.28	5.27	1.46
gefunden:	88.73	5.02	1.35

Verbindung 4-29

40 mg (0.031 mmol) **3-18** und 150 mg (0.174 mmol) **2-33** werden in 2 ml o-Xylol nach der AAV-3 bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, woran sich eine chromatographische Aufreinigung anschließt. Hierfür wird die Substanz an Kieselgel auf das Säulenmaterial gegeben, und es wird DCM als Eluens verwendet. Danach wechselt man das Laufmittel zu Aceton, wobei sich



PMI-Verunreinigungen abtrennen lassen. Sowohl in DCM als auch in Aceton weist **4-27** einen R_F-Wert < 0.1 auf. Abschließend kann **4-27** unter Verwendung von THF von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 159 mg (0.0297 mmol, 90 %) als rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z (u e₀⁻¹) = 5365 (M⁺)

(berechnet für C₃₈₁H₃₁₈N₆O₁₆Si₄ = 5365.20)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.51 (s, 4 H, H-1); 8.54 (m_{breit}, 24 H, H-2); 8.23 (s, 4 H, H-3); 7.71 (s, 2 H, H-4); 7.69 (s, 2 H, H-4); 7.60-6.91 (m, 118 H); 2.80 (m, 12 H, H-6); 1.16 (m, 72 H, H-7); 1.05 (d, ³J = 6.7 Hz, 84 H, H-8).

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, d^8 -THF, 298 K):

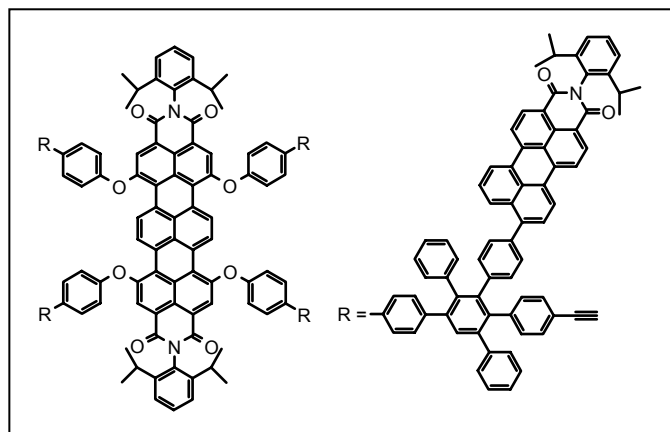
δ (ppm) = 164.61 (q); 163.81 (q); 156.09 (q); 155.61 (q); 147.13 (q); 144.19 (q); 142.83 (q); 142.71 (q); 142.61 (q); 142.52 (q); 142.36 (q); 142.29 (q); 142.22 (q); 141.58 (q); 141.44 (q); 141.13 (q); 140.81 (q); 140.65 (q); 140.40 (q); 140.17 (q); 139.61 (q); 138.74 (q); 138.68 (q); 138.49 (q); 133.93 (q); 133.29 (t); 132.97 (t); 132.80 (t); 132.62 (t); 131.93 (t); 131.23 (t); 131.07 (t); 130.54 (q); 130.25 (t); 129.95 (t); 129.69 (t); 129.66 (t); 129.47 (q); 128.93 (t); 128.47 (t); 128.21 (t); 128.06 (q); 127.69 (t); 127.20 (t); 126.65 (q); 125.21 (t); 124.80 (t); 124.59 (t); 123.85 (q); 122.48 (q); 122.35 (q); 121.65 (t); 121.45 (t); 121.26 (q); 120.99 (q); 120.03 (t); 84.81 (q, C-Ethynyl); 79.15 (CH-Ethynyl); 78.97 (CH-Ethynyl); 30.20 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.68 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.61 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.57 (CH-Tips), 13.79 (CH_3 -Tips).

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 700; 754; 811; 840; 931; 1074; 1176; 1357; 1498; 1590; 1664; 1702; 2869; 2962; 3025; 3054

Elementaranalyse:

$\text{C}_{382}\text{H}_{322}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Si}_4$	C:	H:	N:
berechnet:	85.52	6.05	1.57
gefunden:	84.98	5.83	1.45

Verbindung 4-30

180 mg (0.0335 mmol) **3-21a** werden in 8 ml frisch destilliertem THF gelöst und 10 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wird eine Lösung aus 14 mg (0.0436 mmol) Bu_4NF in 2 ml THF zugefügt, wonach die Reaktionslösung augenblicklich eine dunkle Farbe annimmt. Der Fortschritt der Reaktion

kann mittels DC-Kontrolle mit PE/DCM (1:1) verfolgt werden. Nach 5 Minuten ist die Reaktion i.d.R. beendet und kann durch Zugabe von 20 ml Wasser (dest.) abgebrochen werden. Daran schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit DCM als Eluens an. **4-30** kann im Anschluß daran mit THF von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 140 mg (0.029 mmol, 88 %) als rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 4738 (\text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{364}\text{H}_{242}\text{N}_6\text{O}_{16} = 4739.82$)

 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.50 (s, 4 H, H-1); 8.54 (m_{breit} , 24 H; H-2); 8.23 (s, 4 H; H-3); 7.71 (s, 2 H, H-4); 7.69 (s, 2 H; H-4); 7.60-6.91 (m, 118 H); 3.48 (s, 2 H, H-5); 3.44 (s, 2 H, H-5); 2.80 (m, 12 H, H-6); 1.16 (m, 72 H, H-7).

 ^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, d^8 -THF, 298 K):

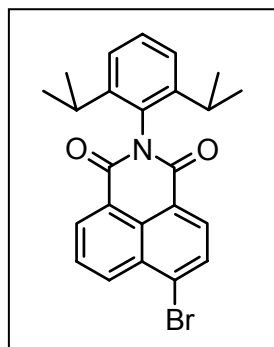
δ (ppm) = 164.61 (q); 163.81 (q); 156.09 (q); 155.61 (q); 147.13 (q); 144.19 (q); 142.83 (q); 142.71 (q); 142.61 (q); 142.52 (q); 142.36 (q); 142.29 (q); 142.22 (q); 141.58 (q); 141.44 (q); 141.13 (q); 140.81 (q); 140.65 (q); 140.40 (q); 140.17 (q); 139.61 (q); 138.74 (q); 138.68 (q); 138.49 (q); 133.93 (q); 133.29 (t); 132.97 (t); 132.80 (t); 132.62 (t); 131.93 (t); 131.23 (t); 131.07 (t); 130.54 (q); 130.25 (t); 129.95 (t); 129.69 (t); 129.66 (t); 129.47 (q); 128.93 (t); 128.47 (t); 128.21 (t); 128.06 (q); 127.69 (t); 127.20 (t); 126.65 (q); 125.21 (t); 124.80 (t); 124.59 (t); 123.85 (q); 122.48 (q); 122.35 (q); 121.65 (t); 121.45 (t); 121.26 (q); 120.99 (q); 120.03 (t); 84.81 (q, C-Ethynyl); 79.15 (CH-Ethynyl); 78.97 (CH-Ethynyl); 30.20 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.68 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.61 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2921 (s); 2850 (s); 1702; 1660; 1589; 1504; 1463; 1328; 1278; 1207

Elementaranalyse:

$\text{C}_{364}\text{H}_{242}\text{N}_6\text{O}_{16}$	C:	H:	N:
berechnet:	87.68	5.15	1.77
gefunden:	87.51	5.11	1.76

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (4-31)^[15]

In einem 250-ml-Zweihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und Wasserabscheider mit Rückflußkühler, suspendiert man 30 g (0.10 mol) 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid und 9.5 g (0.05 mol) Zinkacetat in 65 ml trockenem NMP. Man fügt 17.37 g (0.1 mol) 2,6-Diisopropylanilin hinzu, spült die Apparatur mit Argon und erhitzt unter Rühren auf 195 °C. Nach zwei Stunden Reaktionszeit läßt man über Nacht abkühlen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird

über eine D3-Glasfritte abgesaugt und mit wenig kaltem NMP gewaschen. Dieses Rohprodukt wird aus NMP umkristallisiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und erneut in

Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wird über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhält man das analysenreine Produkt.

Ausbeute: 28.4 g (65 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 274 °C

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 435.1 (M^+ , 100 %)

(berechnet für $C_{46}H_{48}N_2O_6$ = 436.35 g/mol)

^1H -NMR (500 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 298 °C):

δ = 8.60 (d, J = 7.9 Hz, 1H, arom. H), 8.58 (d, J = 7.6 Hz, 1H, arom. H), 8.38 (d, J = 7.6 Hz, 1H, arom. H), 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.84 (m, 1H, arom. H), 7.39 (t, J = 7.7 Hz, 1H, arom. H), 7.24 (d, J = 7.7 Hz, 2H, arom. H), 2.61 (s, J = 6.7 Hz, 2H, CH *isopropyl*), 1.06 ppm (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH_3 *isopropyl*).

^{13}C -NMR (Spinechoexperiment, 125 MHz, d^2 - $C_2H_2Cl_4$, 298 °C):

δ = 163.85 (C=O), 163.81 (C=O), 145.76 (q), 133.95 (t), 132.83 (t), 131.99 (t), 131.59 (t), 131.11 (q), 131.06 (q), 130.95 (q), 129.84 (q), 129.64 (t), 128.59 (t), 124.32 (t), 123.30 (q), 122.42 (q), 29.39 (CH *isopropyl*), 24.30 ppm (CH_3 *isopropyl*).

UV-Vis (Ethanol):

λ_{max} (λ) = 211 (18190), 236 (23090), 341 (10030), 355 (sh, 8350 $M^{-1}\ cm^{-1}$).

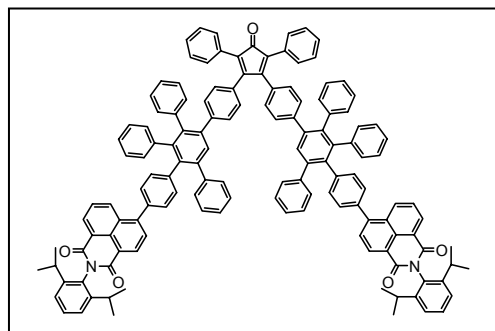
Fluoreszenz (Ethanol, Anregung: 250 nm):

λ_{max} = 400 nm

Elementaranalyse:

$C_{46}H_{48}N_2O_6$	C:	H:	N:
berechnet:	66.06	5.08	3.21
gefunden:	65.94	5.06	3.23

Verbindung 4-49



1 g (0.767 mmol) **2-48** (diboronsubstituiertes Dendron), 1.26 g (2.61 mmol) **4-47** werden in 31 ml Toluol gelöst. Danach werden 6 ml Ethanol, 15 ml einer Lösung bestehend aus 5.1 g K_2CO_3 in entionisiertem Wasser zugefügt und die Reaktionsmischung wird mehrere Male mit Argon

gespült. Nach Zugabe von 100 mg (0.0865 mmol) des $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalysators wird die Reaktionsmischung bei 80°C für 12 Stunden erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser und DCM gewaschen, die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. **2-55** wird chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt (R_f : 0.50), allerdings läßt sich das im ersten Teil dieser Reaktionssequenz gebildete, entbromierte NMI häufig nur schwer abtrennen. Mischfraktionen können im Anschluß an die erste chromatographische Aufreinigung wieder chromatographisch unter Verwendung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ (1.5:1, R_f : 0.12) getrennt werden.

Ausbeute: 612 mg (0.33 mmol, 43 %) als gelb-brauner Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1856 (M^+)

(berechnet für $\text{C}_{137}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_5$ = 1856.35)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 298 K):

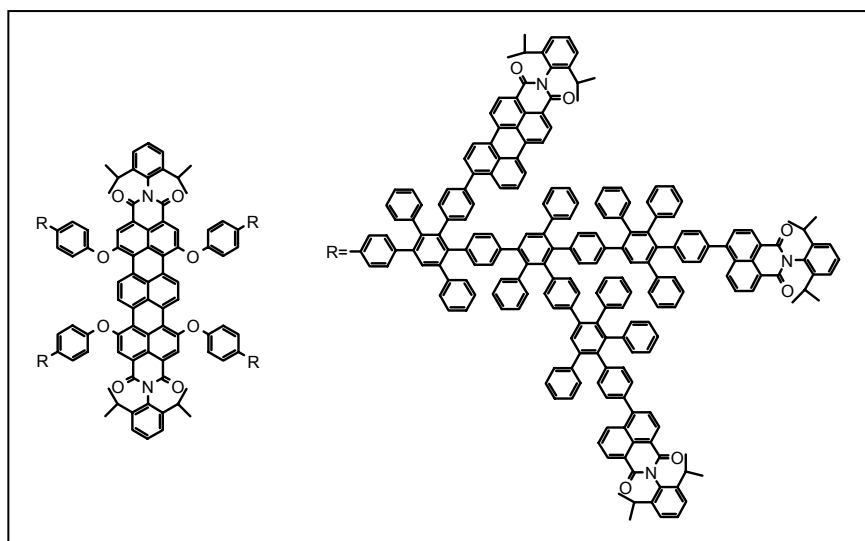
δ (ppm) = 8.63-8.57 (m, 4 H, H-1); 7.93-7.91 (m, 1H; H-2); 7.86-7.83 (m, 1H, H-3); 7.74-7.59 (m, 6 H); 7.50-7.46 (m, 2H); 7.35-6.89 (m, 60 H); 6.72-6.69 (m, 4H); 2.73 (septett, J = 6.7 Hz, 4 H, H-4), 1.11 (d, J = 6.7 Hz, 24 H, H-5).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^2 - CH_2Cl_2 , 298 K):

δ (ppm) = 200.39 (q, C=O); 164.56; 154.47; 147.47; 143.71; 142.51; 142.45; 142.27; 142.01; 141.66; 141.43; 141.22; 141.09; 136.45; 136.21; 133.33; 132.91; 132.28; 132.17; 131.63; 131.30; 130.86; 130.55; 130.35; 129.96; 129.75; 129.51; 129.19; 128.93; 128.77; 128.10; 127.92; 127.62; 127.13; 126.94; 126.85; 126.35; 125.93; 124.46; 123.59; 123.47; 123.71; 121.99; 29.56; 24.04

Elementaranalyse:

$\text{C}_{137}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_5$	C:	H:	N:
berechnet:	88.64	5.54	1.51
gefunden:	88.19	5.38	1.43

Verbindung 4-50

30 mg (0.0063 mmol) **4-30** und 187 mg (0.101 mmol) **2-33** werden in 3 ml o-Xylol und 3 ml Diphenylether nach der *AAV-3* bei 190°C und 4 Tagen Reaktionszeit umgesetzt. Nach Reaktionsende wird das Rohprodukt aus 50 ml

Methanol gefällt und getrocknet. Es schließt sich eine chromatographische Aufreinigung an. Hierfür wird die Substanz an Kieselgel auf das Säulenmaterial gegeben, und es wird DCM als Eluens verwendet. Danach wechselt man das Laufmittel zu Aceton, wobei sich PMI-Verunreinigungen abtrennen lassen. Sowohl in DCM als auch in Aceton weist **4-27** einen R_f -Wert < 0.1 auf. Abschließend kann **4-50** unter Verwendung von THF von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 48 mg (0.0039 mmol, 63 %) als violetter Feststoff

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 12165 ($M^+ + Ag^+$)

(berechnet für $C_{42}H_{40}Si$ = 12053)

 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 9.53 (s, 4 H, H-1); 8.68-8.55 (m, 36 H, H-3); 8.23 (s, 4 H, H-2); 7.87 (m, 4 H, H-4); 7.79 (m, 4 H, H-5); 7.68-6.52 (m, 398 H), 2.75 (m, 28 H, H-6); 1.10 (m, 168 H, H-7).

 ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^8 -THF, 324 K):

δ (ppm) = 164.93 (C=O); 164.72 (C=O); 164.64 (C=O); 163.82 (q); 156.24 (q); 156.17 (q); 155.55 (q); 148.19 (q); 148.12 (q); 144.49 (q); 143.28 (q); 143.13 (q); 143.02 (q); 142.93 (q); 142.87 (q); 142.80 (q); 142.78 (q); 142.72 (q); 142.68 (q); 142.58 (q); 142.49 (q); 142.34 (q); 142.29 (q); 142.11 (q); 141.89 (q); 141.79 (q); 141.52 (q); 141.44 (q); 141.38 (q); 141.32 (q); 141.09 (q); 140.86 (q); 140.61 (q); 140.51 (q); 140.41 (q); 140.15 (q); 140.09 (q); 139.74 (q, breit); 138.77 (q); 138.64 (q); 138.38 (q); 137.52 (q); 137.25 (q); 134.10 (q); 133.65 (q); 133.56 (q); 133.10 (t); 132.88 (t); 132.68 (t); 132.36 (t); 132.10 (t); 131.83 (t); 131.70 (t); 131.19 (t); 131.06 (t); 130.85 (q); 130.73 (q); 130.63 (q); 130.40 (t); 130.22 (q); 130.11 (q);

129.95 (t); 129.60; 129.49; 129.19 (t); 128.78 (t); 128.68 (t); 128.55; 128.45; 128.38; 128.20; 128.09 (t, breit); 127.81 (t, breit); 127.52 (q); 127.39 (q); 127.30 (q); 126.84; 126.54; 125.17; 124.78; 124.59 (t); 124.48 (t); 123.91; 123.34 (q); 123.31 (q); 122.69 (q, breit); 122.63 (q); 122.58 (q); 121.76; 121.59; 121.51 (q); 120.03 (q, breit); 30.29 (t, CH(CH₃)₂); 24.66 (t, CH(CH₃)₂); 24.56 (t, CH(CH₃)₂); 24.48 (t, breit, CH(CH₃)₂).

UV/VIS (CHCl₃):

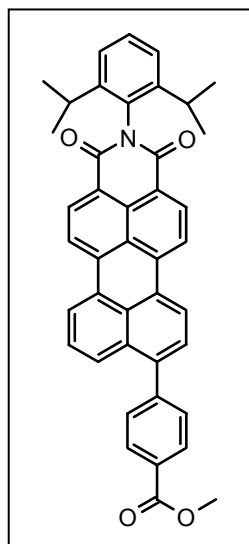
$\lambda_{\max}$ (ϵ): 371 (182163) 509 (138112); 527 (141218); 677 (98578)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 700; 754; 811; 840; 931; 1074; 1176; 1357; 1498; 1590; 1664; 1702; 2869; 2962; 3025; 3054

Elementaranalyse:

C ₈₉₀ H ₆₅₀ N ₁₄ O ₃₂	C:	H:	N:
berechnet:	88.69	5.44	1.63
gefunden:	87.97	5.24	1.51

7.3.2.3 Verbindungen aus Kapitel 5**Verbindung 5-4**

0.18 g (0.549 mmol) 4-Brombenzoesäuremethylesters (**5-3**) und 0.5 g (0.823 mmol) der PMI-Boronsäuremischung aus der bereits beschriebenen Versuchsvorschrift werden nach *AAV-6* zur Reaktion gebracht. Es werden 23 ml Toluol, 1.7 ml EtOH, eine Lösung aus 2.71 g K₂CO₃ in 9 ml H₂O (dest.) und 47.5 mg (0.041 mmol) Pd(PPh₃)₄-Katalysator eingesetzt. Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet, und die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit Wasser (destilliert) gewaschen. Die wäßrige Phase wird ebenfalls solange mit DCM gewaschen, bis sie keine rote Farbe mehr aufweist. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet,

eingengt und chromatographisch aufgereinigt. Für die Säulenchromatographie wird DCM als Eluens verwendet.

Ausbeute: 0.213 g (0.346 mmol, 63 %) als roter Feststoff

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z (u e₀⁻¹) = 615 (M⁺, 100 %)

(berechnet für C₄₂H₃₃NO₄ = 615.74 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum, H,H-Cosy-Experiment (500 MHz, d⁸-THF, 298 K):

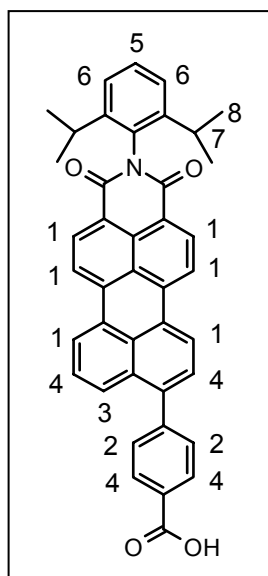
δ (ppm) = 8.69-8.58 (m, 6 H, H-1); 8.21 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 2 H, H-2); 7.95 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 1 H, H-3); 7.66-7.60 (m, 4 H, H-4) 7.38 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, H-5); 7.29 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 2 H, H-6); 2.80 (septett, $^3J = 6.70$ Hz, 2 H, H-7); 1.15 (d, $^3J = 6.70$ Hz, 12 H, H-8).

¹³C-NMR-Spektrum, Spinechoexperiment (125 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ (ppm) = 167.53 (q); 164.51 (q); 147.11 (q); 145.46 (q); 143.36 (q); 138.52 (q); 138.28 (q); 133.60 (q); 132.97 (q); 131.80 (q); 131.60 (q); 131.05 (t); 130.90 (t); 130.78 (q); 130.33 (q); 129.78 (t, breit); 129.57 (q); 129.43 (t); 129.28 (t); 128.40 (t); 128.26 (t); 128.09 (q); 124.46 (t); 122.66 (q); 130.19 (t); 24.43 (t).

Elementaranalyse:

C₄₂H₃₃NO₄	C:	H:	N:
berechnet:	81.93	5.40	2.27
gefunden:	81.88	5.47	2.27

Verbindung 5-5

0.2 g (0.325 mmol) **5-4** werden in 20 ml THF gelöst. Anschließend wird eine Lösung bestehend aus 182 mg (3.25 mmol) KOH in 2 ml dest. Wasser hinzu. Nachdem der Kolben mehrmals entgast und mit Argon gefüllt wird, lässt man die Reaktionslösung insgesamt für 42 h bei 80 °C rühren. Nach 16 h und 19 h gibt man jeweils 1 ml dest. Wasser zur Reaktionslösung hinzu, damit die eventuell ausfallende Säure in Lösung verbleibt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Produkt in ca. 150 ml HCl (2 M) ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 172 mg (0.286 mmol, 88 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: 91 °C

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z (u e₀⁻¹) = 601 (M⁺)

(berechnet für C₄₁H₃₁NO₄ = 601.71)

¹H-NMR-Spektrum, H,H-Cosy-Experiment (500 MHz, d⁸-THF, 298 K):

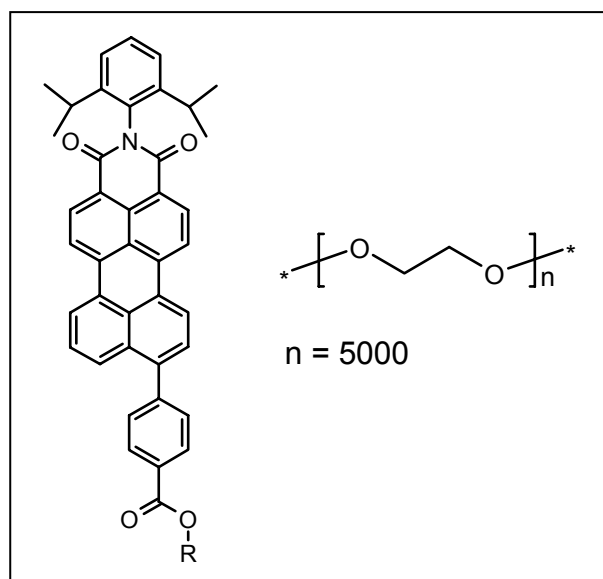
δ (ppm) = 8.69-8.58 (m, 6 H, H-1); 8.21 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 2 H, H-2); 7.95 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 1 H, H-3); 7.66-7.60 (m, 4 H, H-4) 7.38 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, H-5); 7.29 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 2 H, H-6); 2.80 (septett, $^3J = 6.70$ Hz, 2 H, H-7); 1.15 (d, $^3J = 6.70$ Hz, 12 H, H-8).

¹³C-NMR-Spektrum, Spinechoexperiment (125 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ (ppm) = 167.53 (q); 164.51 (q); 147.11 (q); 145.46 (q); 143.36 (q); 138.52 (q); 138.28 (q); 133.60 (q); 132.97 (q); 131.80 (q); 131.60 (q); 131.05 (t); 130.90 (t); 130.78 (q); 130.33 (q); 129.78 (t, breit); 129.57 (q); 129.43 (t); 129.28 (t); 128.40 (t); 128.26 (t); 128.09 (q); 124.46 (t); 122.66 (q); 30.19 (t); 24.43 (t).

Elementaranalyse:

C₄₁H₃₁NO₄	C:	H:	N:
berechnet:	81.64	5.19	2.33
gefunden:	81.35	5.10	2.31

Verbindung 5-6

100 mg (0.166 mmol) **5-5**, 300 mg PEG,-5000, 70 mg (0.5 mmol) EDC und 30 mg (0.25 mmol) DMAP werden in 3 ml einer Lösung DMF/DCM (3:1) gelöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung wird unter Argon und unter Lichtausschluß 4 Tage bei RT gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch fünfmal mit DCM und H₂O gewaschen, die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels

chromatographisch an Kieselgel mit THF/H₂O/Essigsäure_{konz} (8/ 8/ 1) als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 300 mg als roter Feststoff

GPC (THF, Polystyrolstandard, 303 °C):

$M_n = 7420$ g/mol

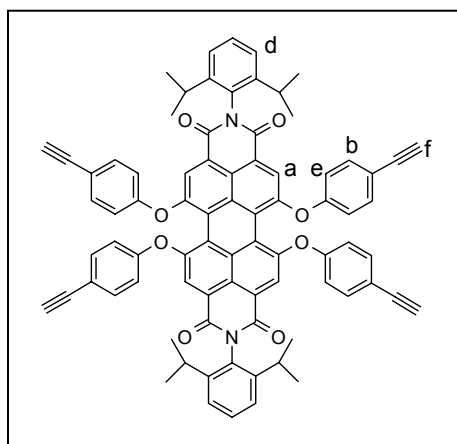
$M_w/M_n = 1.13$

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, d²-CH₂Cl₂, 298 K):

δ (ppm) = δ (ppm) = 8.67-8.56 (m); 8.25 (d, ³J = 7.95 Hz); 7.98 (d, ³J = 7.95 Hz); 7.67-7.66 (m) 7.1 (t, ³J = 7.4 Hz); 7.35 (d, ³J = 7.95 Hz); 3.67-3.55 (m, breit), 2.76 (septett, ³J = 6.70 Hz); 1.15 (d, ³J = 6.70 Hz).

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, d²-CH₂Cl₂, 298 K):

δ (ppm) = 166.44 (q); 164.37 (q); 146.47 (q); 144.90 (q); 142.56 (q); 138.02 (q); 137.77 (q); 132.70 (q); 132.25 (t); 131.93 (q); 130.92 (q); 130.49 (t); 130.18 (q); 130.11 (t); 129.77 (q); 129.61 (t); 129.39 (q); 128.71 (q); 128.67 (t); 127.71 (t); 127.28 (q); 124.33 (t); 121.40 (q); 72.84 (sek.); 72.25 (sek.); 69.52 (sek.); 70.86 (sek, breit); 58.96 (t); 29.40 (t); 24.05 (t).

N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-[4-(acetylen)phenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (5-9)^[16]

1.65 g (0.92 mmol) **5-8** werden in 70 ml THF in einem mit Argon gefüllten Kolben gelöst. 289 mg (0.92 mmol) Bu₄NF gelöst in 10 ml THF werden dann hinzugespritzt. Die Reaktionslösung wird unter Argon bei Raumtemperatur für 3 Minuten gerührt. Durch Zugabe von ca. 150 ml Wasser wird die Reaktion beendet. Die Reaktionslösung wird dreimal mit DCM und Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄

getrocknet, die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit DCM/Petrolether im Verhältnis 2:1 säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 910 mg (0.782 mmol, 85 %) als dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z (u e₀⁻¹): 1176 (M⁺)

(brechnet für C₈₀H₅₈N₂O₈: 1175.36 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ = 8.24 (s, 4 H, H_a), 7.45 (d, ³J = 8.80 Hz, 8 H, H_b), 7.38 (t, ³J = 7.69 Hz, 2 H, H_c), 7.26 (d, ³J = 8.80 Hz, 8 H, H_e), 3.54 (s, 4 H, H_f), 2.73 (sep, ³J = 6.87 Hz, 4 H, CH isopropyl), 1.09 (d, ³J = 6.60 Hz, 24 H, CH₃ isopropyl)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ = 163.86 (C=O), 157.35, 156.62, 147.17, 135.21, 134.48, 132.35, 130.45, 125.10, 124.89, 122.37, 122.19, 122.06, 120.81, 120.31, 83.89 (C Acetylen), 79.34 (CH Acetylen), 30.44 (CH *isopropyl*), 24.73 (CH₃ *isopropyl*)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν = 3277 (m), 3073 (m), 2966 (s), 2934 (m), 2871 (m), 2111 (w), 1710 (s), 1674 (s), 1593 (s), 1499 (s), 1407 (s), 1341 (s), 1287 (s), 1206 (s), 878 (m), 840 (m), 546 cm⁻¹ (m)

UV/VIS (CHCl₃):

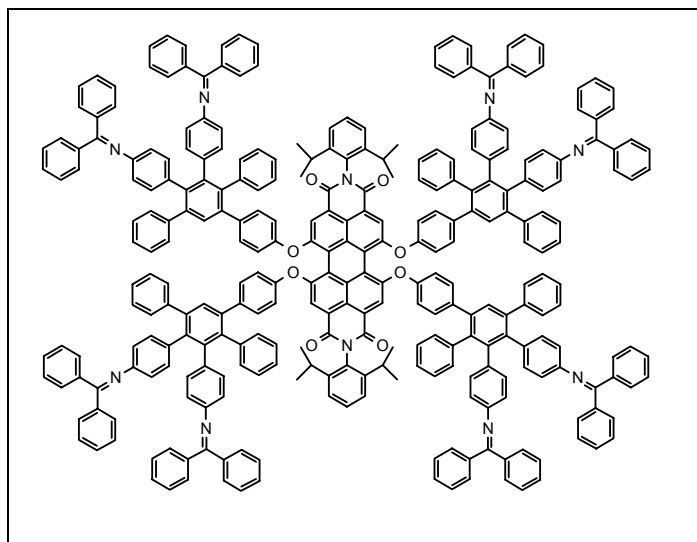
λ_{max} (ϵ) = 455 (16508), 534 (26802), 572 nm (43268 M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 572 nm):

λ_{max} = 598 nm

Elementaranalyse:

C₈₀H₅₈N₂O₈	C:	H:	N:
berechnet:	81.75	4.97	2.38
gefunden:	81.49	5.44	2.21

Verbindung 5-12^[16]

220 mg (0.187 mmol) **5-9** und 834 mg (1.12 mmol) **2-18** werden in 15 ml *o*-Xylol gelöst und 20 h unter Argon bei 170 °C gerührt.

Die Reaktionslösung wird auf ca. 100 ml Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird der Feststoff abgetrennt und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 670 mg (0.166 mmol, 89 %) als roter Feststoff

Zersetzungstemperatur: 261 – 263 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z (u e₀⁻¹): 4036 (M⁺)

(berechnet für C₂₉₆H₂₁₀N₁₀O₈: 4035 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ = 8.14 (s, 4 H, H_{bay-P.}), 7.79 – 6.22 (m, 178 H, arom. H), 2.77 (sep, ³J = 6.96 Hz, 4 H, -CH *isopropyl*), 1.13 (d, ³J = 6.32 Hz, 24 H, CH₃ *isopropyl*)

¹³C-NMR –Spektrum (75 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ = 168.83 (C=N), 163.51 (C=O), 154.98, 153.02, 149.74, 149.40, 142.49, 140.32, 140.19, 137.04, 132.37, 132.21, 131.41, 130.84, 130.59, 130.18, 129.98, 129.87, 129.38, 129.11, 128.76, 128.62, 129.39, 127.60, 125.18, 121.02, 120.54, 120.35, 29.85 (CH *isopropyl*), 24.21 (CH₃ *isopropyl*)

IR-Spektrum (KBr):

ν = 3060 (m), 3032 (m), 2967 (m), 2945 (m), 2872 (m), 1708 (s), 1674 (m), 1594 (s), 1501 (m), 1446 (m), 1406 (w), 1338 (m), 1317 (m), 1287 (s), 1206 (m), 1181 (m), 1141 (w), 957 (w), 842 (w), 764 (w), 698 cm⁻¹ (s)

UV-Vis (Toluol):

λ_{max} (ε) = 362 (64807), 543 (22368), 583 nm (33679 M⁻¹ cm⁻¹)

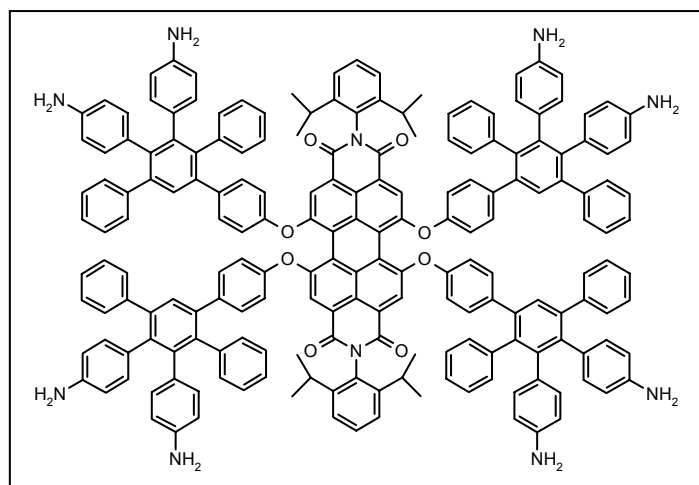
Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 583 nm):

λ_{max} = 607 nm

Elementaranalyse:

C ₂₉₆ H ₂₁₀ N ₁₀ O ₈	C:	H:	N:
berechnet:	88.11	5.25	3.47
gefunden:	87.85	5.39	3.40

Verbindung 5-13^[16]



500 mg (0.124 mmol) **5-12** werden in 7 ml THF unter Argon gelöst. 15 ml halbkonzentrierte HCl werden dann hinzugespritzt.

Das Reaktionsgemisch wird bei RT für zwei Stunden unter Argon gerührt. Es fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert und gründlich mit Hexan gewaschen wird.

Ausbeute: 315 mg (0.117 mmol, 94 %) als violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$): 2724 (M^+)

(berechnet für $C_{192}H_{146}N_{10}O_8$: 2721 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ = 8.05 (s, 4 H, $H_{bay-P.}$), 7.78 – 6.79 (m, 98 H, arom. H), 2.78 (sep, ^3J = 6.68 Hz, 4 H, CH *isopropyl*), 1.18 (d, ^3J = 6.49 Hz, 24 H, CH_3 *isopropyl*)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ = 199.75, 156.42, 155.81, 140.02, 135.55, 134.94, 133.52, 133.12, 132.42, 132.14, 130.67, 130.28, 130.16, 130.09, 130.00, 129.67, 129.18, 128.44, 124.11, 123.86, 123.55, 31.56 (CH *isopropyl*), 25.53 (CH_3 *isopropyl*)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν = 3433 (m), 3062 (m), 2881 (s), 3593 (m), 2000 (w), 1704 (m), 1660 (m), 1597 (m), 1504 (s), 1447 (m), 1409 (m'), 1339 (m), 1318 (m), 1281 (s), 1207 (m), 1178 (m), 841 (w), 761 (w), 703 (s), 638 cm^{-1} (m)

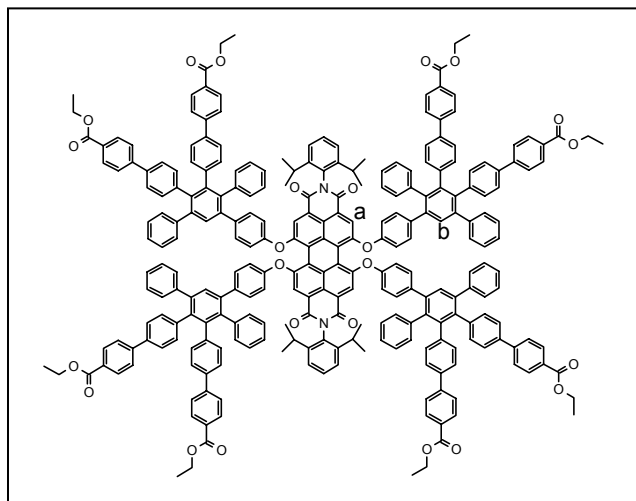
UV-Vis (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 442 (15142), 536 (17016), 572 nm (23069 $M^{-1} cm^{-1}$)

Fluoreszenz (Methanol, Anregung: 572 nm):

λ_{max} = 611 nm

Verbindung 5-10



150 mg (0.128 mmol) **5-9** und 434 mg (0.683 mmol) **2-24** werden in 9 ml *o*-Xylol und 3 ml Diphenylether gelöst und 40 h unter Argon bei 175 °C gerührt. Von der Reaktionslösung werden mit Hilfe von einigen ml Methanol die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und an Kieselgel säulenchromatographisch getrennt. Dabei wird zunächst der

überschüssige Cyclopentadienon-Ester₂ **2-24** mit CH_2Cl_2 abgetrennt und dann das Produkt mit Essigsäureethylester eluiert. Das Produkt wird anschließend in CH_2Cl_2 gelöst, aus Pentan ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 290 mg (0.077 mmol, 60 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$): 3787 (M^+)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 323 K):

δ = 8.15 (s, 4 H, H_a), 7.96 (t, ^3J = 7.63 Hz, 12 H, arom. H), 7.64 (s, 4 H, H_b), 7.34 – 6.79 (m, 114 H, arom. H), 4.31 (q, ^3J = 7.12 Hz, 16 H, CH_2 Ester), 2.80 (sep, ^3J = 6.71 Hz, 4 H, CH *isopropyl*), 1.34 (t, ^3J = 7.32 Hz, 24 H, CH_3 Ester), 1.16 (d, ^3J = 6.71 Hz, 24 H, CH_3 *isopropyl*)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^8 -THF, 323 K):

δ = 166.48 (C=O Ester), 163.85 (C=O PDI), 157.08, 155.25, 147.03, 145.81, 145.76, 142.92, 142.48, 142.40, 141.69, 141.43, 141.33, 141.10, 140.79, 140.14, 139.49, 138.18, 137.94, 134.20, 133.37, 132.74, 130.98, 130.73, 130.49, 130.44, 128.68, 128.27, 127.35, 126.67, 126.41, 124.48, 124.07, 121.51, 120.31, 119.79, 61.38 (CH_2 Ester), 30.19 (CH *isopropyl*), 24.51 (CH_3 *isopropyl*), 14.78 (CH_3 Ester)

UV-Vis (Toluol):

λ_{max} (ϵ) = 457 (21429), 542 (31859), 582 nm (50791 $M^{-1} cm^{-1}$)

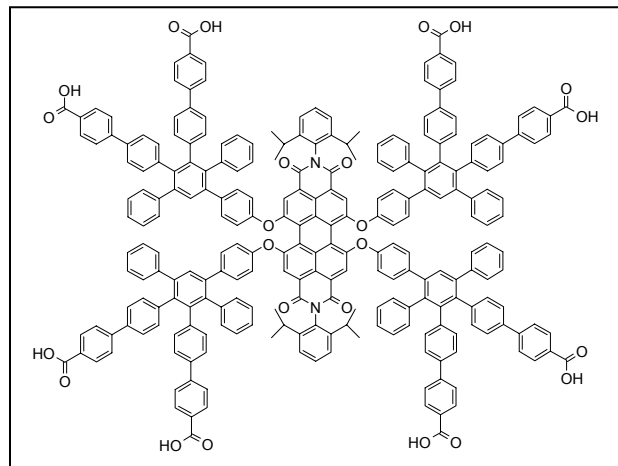
Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 582 nm):

λ_{max} = 604 nm

Elementaranalyse:

$C_{264}H_{202}N_2O_{24}$	C:	H:	N:
berechnet:	83.74	5.38	0.74
gefunden:	82.59	5.69	0.77

Verbindung 5-11



100 mg (0.026 mmol) **5-10** werden in 10 ml THF unter Argon gelöst. Unter Rühren spritzt man dann 118 mg (2.113 mmol) KOH gelöst in 1 ml dest. Wasser hinzu. Nachdem der Kolben mehrmals entgast und mit Argon gefüllt wird, lässt man die Reaktionslösung insgesamt für 42 h bei 80 °C rühren. Nach 16 h und 19 h gibt man jeweils 1 ml dest. Wasser zur

Reaktionslösung hinzu, damit die eventuell ausfallende Säure in Lösung verbleibt.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Produkt in ca. 150 ml 2 molarer HCl ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 93 mg (0.025 mmol, 98 %) als dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$): 3562 (M^+)

(berechnet für $C_{248}H_{170}N_2O_{24}$: 3562 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^6 -DMSO, 306 K):

δ = 12.85 (s, 8 H, COOH), 7.94 – 6.74 (m, 134 H, arom. H), 2.71 (m, 4 H, CH *isopropyl*), 1.04 (s, 24 H, CH₃ *isopropyl*)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^6 -DMSO, 298 K):

δ = 168.26 (C=O Säure), 163.91 (C=O); 157.89, 156.34, 154.63, 144.44, 142.23, 141.81, 141.32, 140.93, 140.55, 140.36, 139.77, 137.09, 136.79, 133.11, 131.26, 131.09, 130.82, 130.63, 129.00, 127.45, 126.56, 126.19, 124.65, 119.83, 29.64 (CH *isopropyl*), 24.97 (CH₃ *isopropyl*)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν = 3471 (m), 3049 (m), 2968 (m), 1709 (s), 1609 (s); 1593 (s), 1500 (s), 1409 (m), 1339 (s), 1283 (s), 1207 (s), 1178 (m), 1115 (w), 1007 (m), 842 (m), 752 (m), 702 (m), 567 cm^{-1} (w)

UV-Vis (DMSO):

λ_{max} (ϵ) = 461 (21176), 547 (30013), 584 nm (44408 $M^{-1} cm^{-1}$)

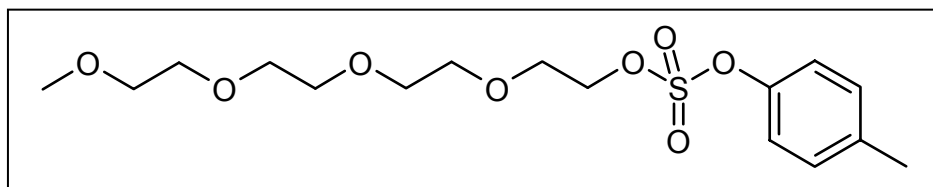
Fluoreszenz (DMSO, Anregung: 584 nm):

λ_{max} = 620 nm

Elementaranalyse:

$C_{248}H_{170}N_2O_{24}$	C:	H:	N:
berechnet:	83.62	4.81	0.79
gefunden:	83.48	5.26	0.80

2-Methylen-2-(4-methylphenyl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-2 λ^6 thiahexadec-1-ene (TEG-Tos)



25 g (0.12 mol) Tetraethylglykolmonomethylether werden in 30 ml THF gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 6.84 g (0.171 mol) NaOH in 36 ml H₂O zugegeben und die Lösung wird auf 5 °C abgekühlt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird unter starkem Rühren eine Lösung bestehend aus 21.75 g (0.12 mol) Toluolsulfonsäurechlorid (TosCl), gelöst in 30 ml THF unter starkem Rühren langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird dann weitere zwei Stunden bei RT gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit H₂O und DCM gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit DCM gewaschen. Danach werden die organischen Phasen vereinigt, mit Wasser solange gewaschen, bis ein pH-Wert von 7 erreicht wird, über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Man erhält ein farbloses Öl, das chromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat als Lösungsmittel aufgereinigt wird ($R_f = 0.56$).

Ausbeute: 38.2 g (0.105 mmol, 88 %) als farbloses Öl

Aussehen: farbloses Öl

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 362 (M^+)

(berechnet für C₁₆H₂₆O₇ = 362.45 g/mol)

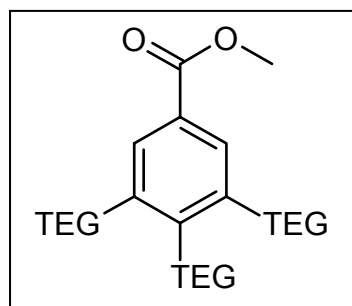
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*²-CH₂Cl₂, 298 K):

δ (ppm) = 7.77 (d, ³J = 8.37 Hz, 2H); 7.37 (d, ³J = 8.37 Hz, 2H); 4.14-4.10 (m, 2 H); 3.66 – 3.47 (m, 14 H, breit); 3.33 (m, 3H); 2.44 (s, 3H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*²-CH₂Cl₂, 298 K):

δ (ppm) = 145.43; 133.32; 130.22; 128.22; 72.25; 70.99; 70.90; 70.85; 70.74; 70.72; 70.60; 69.85; 68.93; 61.95; 58.94; 21.71.

Methyl-3,4,5-tris(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy)benzoat (5-15)



2,67 g (0.0145 mol) Gallussäuremethylester und 20 g (0.055 mol) TEG-Tos werden in 150 ml DMF unter Argon gelöst. Anschließend werden 41.46 g (0.295 mol) K₂CO₃ zugegeben und das Reaktionsgemisch wird bei 80°C für 24 Stunden unter Argon erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit H₂O und DCM gewaschen.

Danach wird die organische Phase abgetrennt und solange mit H₂O gewaschen, bis ein neutraler pH-Wert erreicht wird. Danach wird über MgSO₄ getrocknet, und es schließt sich eine chromatographische Aufreinigung mit THF als Eluens an. Bei einer unvollständigen Abtrennung von Nebenprodukten kann auch ein Lösungsmittelgemisch von PE/Ethylacetat

(1:1) verwendet werden. Nach Abtrennung der Nebenprodukte wird das Produkt dann mit Ethylacetat eluiert.

Ausbeute: 9.6 g (0.0127 mol, 87.7 %) als farbloses Öl

EI-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 754 g/mol (M^+)

(berechnet für $C_{35}H_{62}O_{17} = 754.87 \text{ g/mol}$)

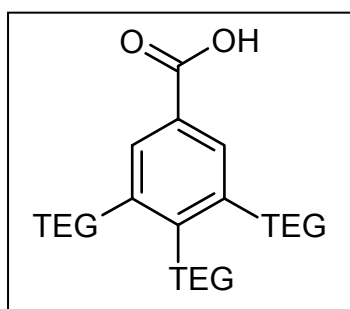
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $d^2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 298 K):

δ (ppm) = 7.29 (s, 2H, H-1); 4.20-4.16 (m, 6H, H-2); 3.78-3.74 (m, 3H, H-3); 3.66-3.47 (m, 42H, H-al); 3.32 (s; 9H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $d^2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 298 K):

166.75; 152.68; 142.73; 130.21; 128.21; 125.42; 108.95; 72.78; 72.25; 71.09; 70.95; 70.89; 70.72 (breit); 69.93; 69.16; 58.94; 52.31; 19.18.

3,4,5-Tris(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy)benzoesäure (5-16)



11 g (0.0145 mol) **5-15** und 4.07 g (0.0725 mol) Kaliumhydroxid werden in 145 ml Ethanol zwei Stunden unter Argon bei 85-90°C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 2N HCl neutralisiert und mit DCM gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt.

Ausbeute: 6.36 g (0.0084 mol, 58 %) als blaßgelbes Öl

Schmelzpunkt: > 300°C

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 780 ($M^+ + K^+$)

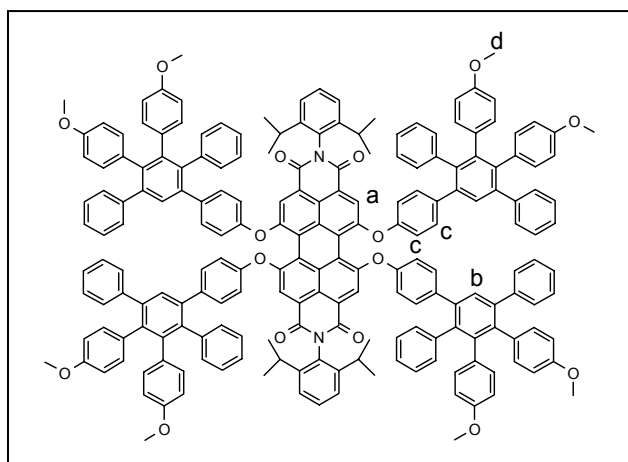
(berechnet für $C_{34}H_{60}O_{17} = 740.85 \text{ g/mol}$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ (ppm) = 7.39 (s, 2 H, H-1); 3.69-3.46 (m, 48 H, H-2); 3.32 (m, 9 H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

δ (ppm) = 162.74 (q, C=O); 152.35 (q); 129.15 (q); 126.02 (q); 108.91; 72.64; 72.17; 70.89; 70.79 (breit); 69.87; 68.88; 58.91.

Verbindung 5-18^[16]

150 mg (0.128 mmol) **5-18** und 340 mg (0.766 mmol) **5-17** werden in 15 ml *o*-Xylol gelöst und 16 Stunden unter Argon bei 170 °C gerührt. Von der Reaktionslösung werden mit Hilfe von einigen ml Methanol die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und an Kieselgel mit CH₂Cl₂

säulenchromatographisch getrennt. Dabei wird zunächst das überschüssige Cyclopentadienon **5-17** abgetrennt und dann das Produkt eluiert.

Ausbeute: 245 mg (0.087 mmol, 68 %), als roter Feststoff

Schmelzpunkt: 269 – 271 °C

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z (*u e*₀⁻¹): 2842 (*M*⁺, 100 %)

(berechnet für C₂₀₀H₁₅₄N₂O₁₆: 2841.46 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*²-CH₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.15 (s, 4 H, H_a), 7.54 (s, 4 H, H_b), 7.36 – 6.67 (m, 78 H, arom. H), 6.48 (dd, ³J = 8.52 Hz, 16 H, H_c), 3.64 (d, ³J = 7.63 Hz, 24 H, H_d), 2.72 (sep, ³J = 6.77 Hz, 4 H, CH *isopropyl*), 1.12 (d, ³J = 6.87 Hz, 24 H, CH₃ *isopropyl*)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*²-CH₂Cl₂, 298 K):

δ = 163.86 (C=O), 158.19, 157.93, 156.36, 154.56, 146.67, 142.69, 142.32, 140.92, 140.25, 140.09, 138.97, 137.16, 133.48, 133.16, 133.11, 132.17, 131.70, 130.55, 130.07, 128.21, 127.66, 126.78, 126.31, 124.64, 123.64, 121.50, 119.59, 112.99, 112.73, 55.49 (O-CH₃), 29.72 (CH *isopropyl*), 24.33 (CH₃ *isopropyl*)

UV-Vis (Toluol):

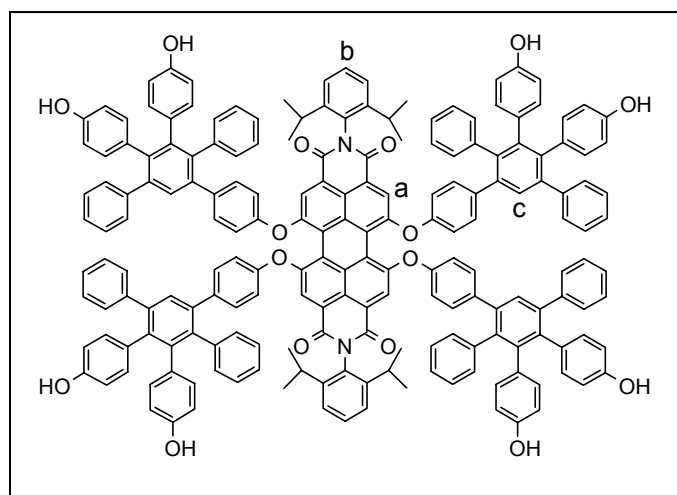
λ_{max} (ε) = 460 nm (17016), 542 (27084), 583 nm (44654 M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 583 nm):

λ_{max} = 607 nm

Elementaranalyse:

$C_{200}H_{154}N_2O_{16}$	C:	H:	N:
berechnet:	84.54	5.46	0.99
gefunden:	85.01	5.57	1.03

Verbindung 5-19^[16]

740 mg (0.128 mmol) **5-18** werden in einen bereits ausgeheizten und mit Argon gefluteten Kolben vorgelegt und in 25 ml dest. CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mittels eines Aceton/Trockeneis-Eisbades auf etwa $-78\text{ }^{\circ}C$ abgekühlt. 2.5 ml (2.5 mmol) BBr_3 werden dann zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}C$ und danach bei

Raumtemperatur gerührt. Nach einem Tag wird erneut 1 ml (1 mmol) BBr_3 zugespritzt, und am zweiten Tag werden 1.5 ml (1.5 mmol) BBr_3 zugespritzt. Nach 8 Tagen wird die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird zweimal mit $H_2O_{dest.}$, THF und CH_2Cl_2 gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet, und das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgetrennt. Das Rohprodukt wird danach in einer geringen Menge CH_2Cl_2 aufgenommen und aus Pentan ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 530 mg (0.096 mmol, 75 %) als violetter Feststoff

Schmelzpunkt: $> 300\text{ }^{\circ}C$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$): 2730 $[M^+]$, 2810

(berechnet für $C_{192}H_{138}N_2O_{16}$: 2729.24 g/mol)

 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^6 -DMSO, 353 K):

δ = 8.76 (s, 8 H, OH), 7.93 (s, 4 H, H_a), 7.44 (t, ^3J = 7.63 Hz, 2 H, H_b), 7.35 (s, 4 H, H_c), 7.31 – 6.26 (m, 92 H, arom. H), 2.71 (sep, ^3J = 6.87 Hz, 4 H, CH *isopropyl*), 1.05 (d, ^3J = 7.32 Hz, 24 H, CH_3 *isopropyl*)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^6 -DMSO, 298 K):

163.94 (C=O), 156.34, 156.13, 155.80, 154.43, 146.80, 143.19, 142.86, 141.77, 141.19, 140.84, 140.45, 140.10, 139.15, 133.72, 133.27, 132.58, 131.95, 131.61, 131.50, 130.79, 128.86, 128.14, 127.41, 126.80, 125.03, 123.86, 121.36, 121.10, 120.64, 120.07, 115.29, 114.97, 29.63 (CH *isopropyl*), 24.99 (CH₃ *isopropyl*)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν = 3430 (m), 3061 (w), 3038 (w), 2966 (m), 2952 (w), 2873 (w), 1708 (m), 1664 (w), 1612 (m), 1591 (s), 1518 (s), 1409 (m), 1340 (s), 1283 (s), 1206 (s), 1171 (s), 837 (m), 763 (w), 701 (m), 551 cm^{-1} (w)

UV-Vis (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 454 (18098), 537 (26652), 575 nm (42063 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

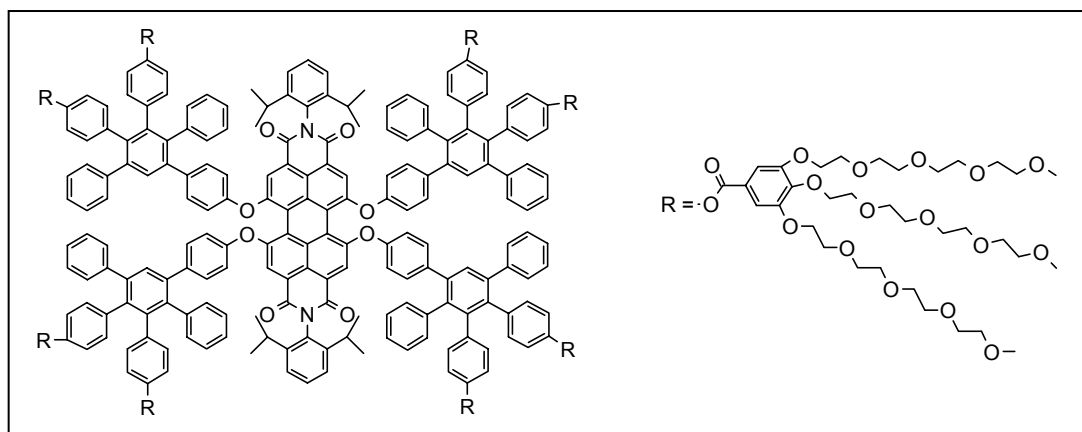
Fluoreszenz (Methanol, Anregung: 575 nm):

λ_{max} = 616 nm

Elementaranalyse:

$\text{C}_{192}\text{H}_{138}\text{N}_2\text{O}_{16}$	C:	H:	N:
berechnet:	84.50	5.10	1.03
gefunden:	83.63	5.76	0.90

Verbindung 5-20



50 mg (0.018 mmol) **5-19**, 139.97 mg (0.815 mmol) N'-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDC), 89.53 mg (0.733 mmol) Dimethylaminopyridin (DMAP) und 542.89 mg (0.733 mmol) 3,4,5-Tri(tetraethylenglycol)-benzoesäure **5-16** werden in einem 50 ml Schlenkkolben vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird sodann mehrmals entgast und mit Argon inertisiert. Dann erfolgt die Zugabe von 3 ml frisch destilliertem DMF und 1 mL frisch destilliertem Dichlormethan. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur

unter Argonatmosphäre und unter Lichtausschluss für insgesamt 7 Tage gerührt. Nach 4 Tagen werden eine Spatelspitze EDC und wenige Tropfen **5-16** zur Reaktionslösung hinzugefügt. Aufgereinigt wird das Produkt zunächst durch Extraktion mit verdünnter Kaliumcarbonat-Lösung und CH_2Cl_2 . Die organische Phase wird dann über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wird an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 und Methanol im Verhältnis 10:1 säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 87 mg (0.01 mmol, 56 %) als rotes Öl

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$): 8545 (M^+)

(berechnet: 8543.80 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 8.03 (s, 4 H, H-1); 7.42-6.63 (m, 86 H); 7.13 (s, 16H, H-2); 4.03-4.01 (m, 48 H, H-3); 3.52-3.39 (m, 336H, H_{al}); 3.32-3.31 (m; 72H, H-4); 2.75 (septett, 4 H, H-5); 1.14 (d, $J = 6.79$ Hz, 12 H, H-6)

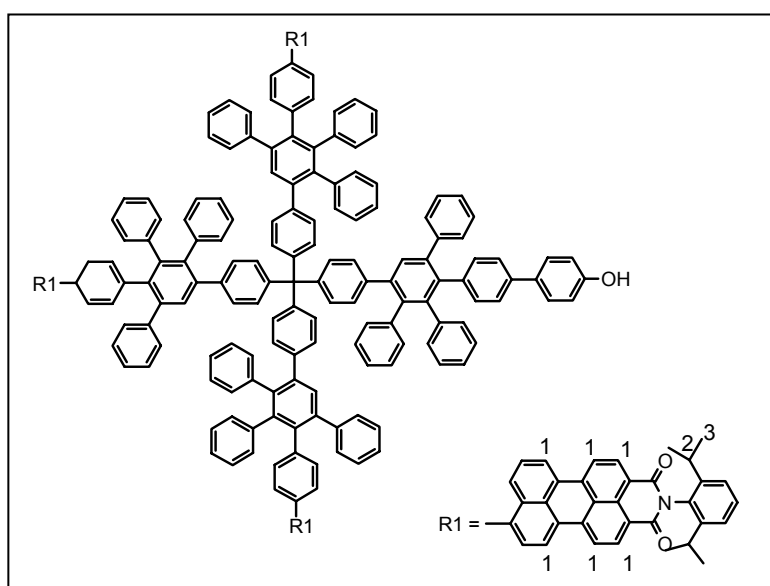
UV-Vis (Wasser):

λ_{max} (ϵ) = 539, 582 nm

Fluoreszenz (Wasser, Anregung: 582 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 615$ nm

Verbindung 5-22



150 mg (0.065 mmol) **4-10c** reagieren mit 46 mg (0.097 mmol) **2-23** in 3 ml *o*-Xylol nach der *AAV-3* bei 170°C und 12 Stunden Reaktionszeit unter Argonatmosphäre. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel mit DCM als Eluens aufgereinigt.

Ausbeute: 202 mg (0.0598 mmol, 92 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: >300°C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 3375 (M^+)

(berechnet für $C_{253}H_{181}N_3O_7 = 3375.28 \text{ g/mol}$)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 8.63-8.54 (m, 18 H, H-1); 7.67, 7.66, 7.64 (drei Singulets, 4 H); 7.60-6.68 (m, 117 H, $H_{\text{aromatisch}}$); 2.79 (septett, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 6 H, H-2); 1.14 (d, $^3J = 6.87 \text{ Hz}$; 36 H, H-3)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 164.31; 146.83; 145.66; 144.08; 142.84; 142.73; 142.28; 142.20; 141.98; 141.89; 141.57; 141.21; 141.11; 140.69; 140.38; 139.97; 139.04; 138.45; 138.29; 138.16; 137.90; 133.64; 132.74 (breit); 132.38; 131.93; 131.72; 131.42; 131.01; 130.85; 130.30; 129.99; 129.62; 129.49; 129.31; 129.21; 128.74; 128.52; 128.45; 128.25; 127.92; 127.81; 127.64; 127.49; 127.13; 126.56 (breit); 126.30; 125.41; 124.98; 124.60; 124.30; 122.21; 122.07; 121.43; 121.22; 116.22; 29.99 ($-CH_2(CH_3)_2$); 24.28 ($-CH_2(CH_3)_2$).

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

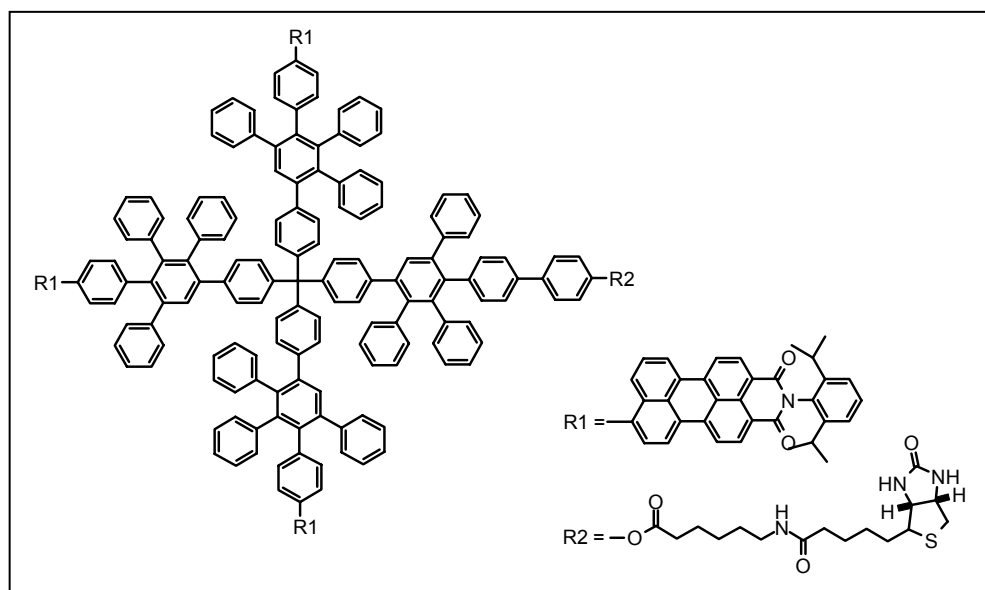
ν [cm^{-1}]: 3433, 3059, 3032, 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

Elementaranalyse:

$C_{253}H_{181}N_3O_7$	C:	H:	N:
berechnet:	90.03	5.41	1.24
gefunden:	89.72	5.37	1.11

Verbindung 5-24

50 mg (0.018 mmol) **5-19**, 139.97 mg (0.815 mmol) N' -(3-Dimethylaminopropyl)- N -ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDC), 89.53 mg (0.733 mmol) Dimethylaminopyridin (DMAP) und 542.89 mg (0.733 mmol) 3,4,5-Tri(tetraethylenglycol)-benzoesäure **5-16** werden in einem 50 ml Schlenkkolben vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird sodann mehrmals entgast und mit Argon inertisiert. Dann erfolgt die Zugabe von 3 ml frisch destilliertem DMF und 1 mL frisch destilliertem Dichlormethan. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre und unter Lichtausschluss für insgesamt 7 Tage gerührt. Nach 4 Tagen werden eine Spatelspitze EDC und wenige Tropfen **5-16** zur Reaktionslösung hinzugefügt. Aufgereinigt wird das Produkt zunächst durch Extraktion mit verdünnter Kaliumcarbonat-Lösung und CH_2Cl_2 . Die organische Phase wird dann über $MgSO_4$



getrocknet und unter Vakuum eingengt. Das Produkt wird an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 und Methanol im Verhältnis 10:1

säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 48 mg (0.013, 78 %)

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 3721 ($M+\text{Na}$)

(berechnet für $\text{C}_{269}\text{H}_{204}\text{N}_6\text{O}_9$ = 3708 g/mol)

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^6 -DMSO, 298 K):

δ (ppm) = 8.63-8.54 (m, 18 H); 7.62- 6.71 (m, 126 H); 4.32-4.31 (m, 1 H); 4.19-4.17 (m, 1 H); 3.09-3.02 (m, 1 H); 2.99-2.96 (m, 2 H); 2.88-2.76 (m, 7 H); 2.57-2.53 (m, 6 H); 2.19 (t, ^3J = 7.24 Hz, 2 H); 2.02 (t, ^3J = 7.26 Hz, 2 H) 1.89-1.29 (m, breit, 2 H) ;1.13 (d, ^3J = 6.87 Hz, 36 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, d^8 -THF, 298 K):

δ (ppm) = 172.37; 171.90; 164.30; 162.21; 146.82; 145.55; 144.14; 142.87; 142.67; 141.93; 141.85; 141.47; 141.16; 141.05; 140.30; 139.98; 139.53; 138.50; 138.33; 134.09; 133.34; 132.99; 132.72; 132.57; 132.16; 131.43; 131.29; 131.04; 130.79; 130.16; 129.59; 129.30; 129.10; 128.66; 128.05; 127.99; 127.82; 127.70; 126.39; 124.92; 124.58; 124.30; 122.64; 122.17; 121.39; 121.18; 62.53; 60.94; 56.60; 39.56; 35.85; 34.68; 30.92; 30.49; 29.97; 29.40; 29.29; 27.32; 26.51; 24.28.

UV/VIS (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 527 (111271), 509 (112293 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 700; 755; 811; 833; 904; 1245; 1357; 1442; 1504; 1573; 1662; 1702; 2865; 2929; 2962; 3025; 3065

Elementaranalyse:

C₄₂H₄₀Si	C:	H:	N:
berechnet:	87.03	5.54	2.26
gefunden:	86.77	5.13	1.99

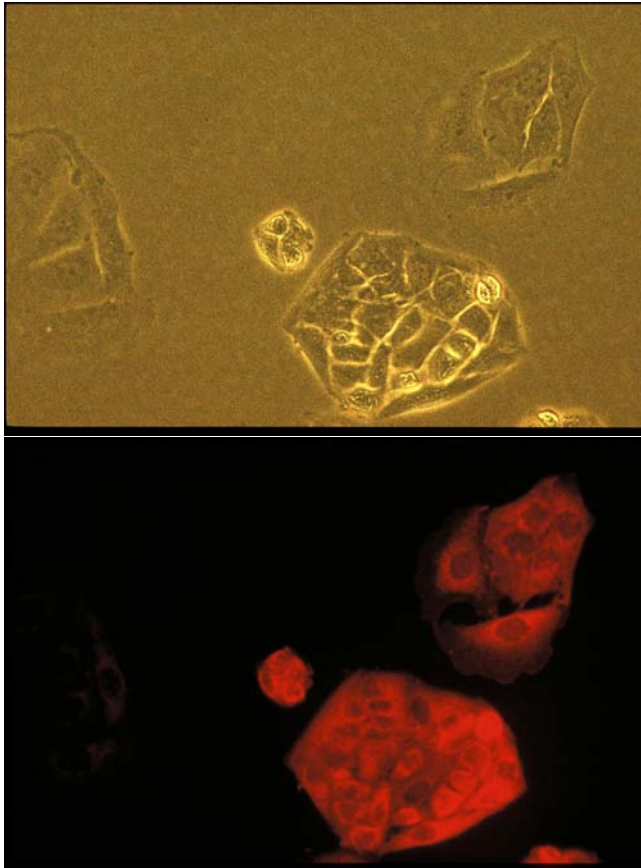
7.4 Bibliographie

- [1] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [2] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.
- [3] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259.
- [4] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1998**.
- [5] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349.
- [6] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2413.
- [7] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805.
- [8] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125.
- [9] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [10] E. Reuther, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [11] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2001**, submitted.
- [12] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [13] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219.
- [14] U. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1999**, 22, 2293.
- [15] S. Becker, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [16] D. Grebel-Koehler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.

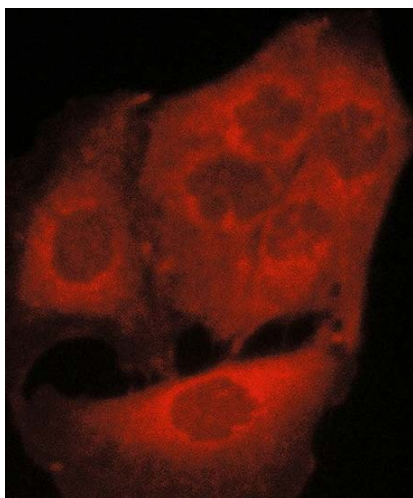
Anhang

Weitere Zellbilder von der Inkorporation von Chromophor 5-6 (*Kapitel 5-4*) in unterschiedlichen Zelltypen

Zellen der Ovarialkarzinomlinie EFO21 in der Rotfluoreszenz und im Durchlicht

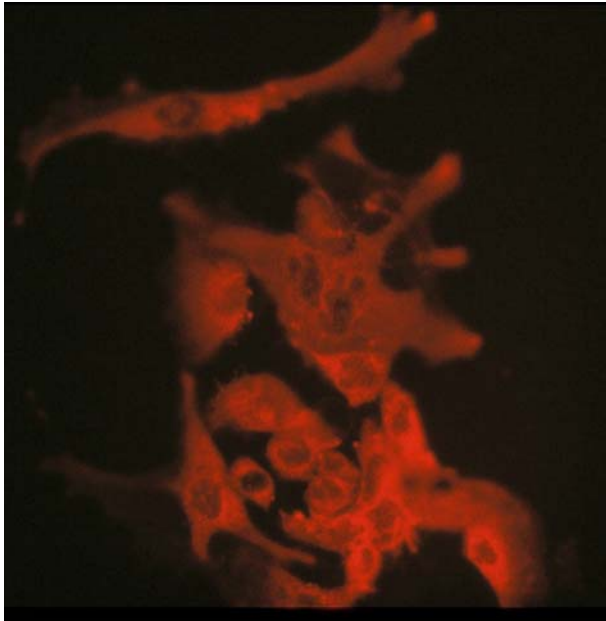


Die Zellen wurden auf der Kulturschale für 30 Minuten mit dem Fluoreszenz-farbstoff (10^{-5} M) in Phosphat gepufferter Salzlösung (PBS) inkubiert. Anschließend wurde das PBS wieder durch Kulturmedium ersetzt.



Detailvergrößerung des oberen Teils der vorigen Abbildung: das Zytoplasma und die peri-nukleäre Region werden besonders intensiv dargestellt, während der Zellkern ausgespart bleibt

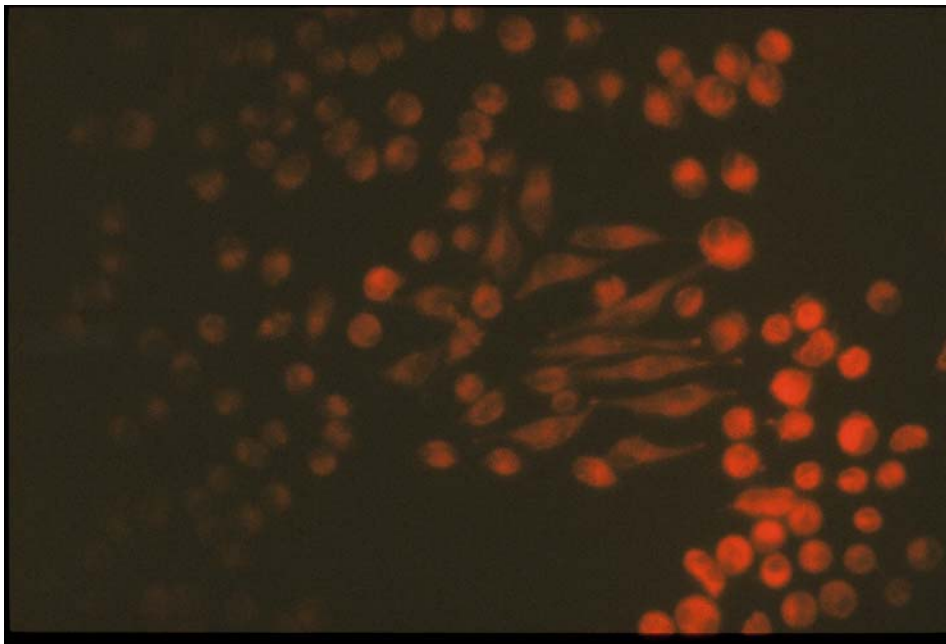
Zellen der Ovarialkarzinomlinie (EFO21) in der Rotfluoreszenz



Die Zellen wurden auf der Kulturschale für nur 5 Minuten mit dem Fluoreszenzfarbstoff (10^{-5} M) in Phosphat gepufferter Salzlösung (PBS) inkubiert. Anschließend wurde das PBS wieder durch Kulturmedium ersetzt. Offensichtlich wird mit einer nur 5-minütigen Färbedauer schon ein ähnliches Resultat erzielt wie nach 30 min.

Zelllinie aus einem nicht-kleinzelligen Bronchialkarzinom (Lu1)

Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffs bei der Färbung: 10^{-5} M; Dauer der Färbung: 5 Minuten



Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeuten

Für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte gegen eine Referenzsubstanz, deren Fluoreszenzquantenausbeute bereits aus der Literatur bekannt ist. Der jeweils verwendete Fluoreszenzfarbstoff wurde bereits im Hauptteil näher spezifiziert. Für die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde die nachfolgend aufgeführte Gleichung verwendet:

$$\Phi_{F,Probe} = \Phi_{F,Referenz} \times \left(\frac{OD_{Referenz}}{OD_{Probe}} \right) \times \left(\frac{A_{Probe}}{A_{Referenz}} \right) \times \left(\frac{n_{Referenz}^2}{n_{Probe}^2} \right)$$

$\Phi_{F,Referenz}$ = aus der Literatur bekannte Fluoreszenzquantenausbeute der Referenz

OD = Optische Dichte der Probe oder der Referenz bei der Anregungswellenlänge am Punkt des spektralen Überlapps. Hierbei wurde immer eine OD von ungefähr 0.7 gewählt

A = Fläche unter dem Fluoreszenzspektrum

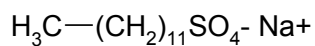
n = Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels

Verwendete Detergenzien und ihre chemischen Strukturen

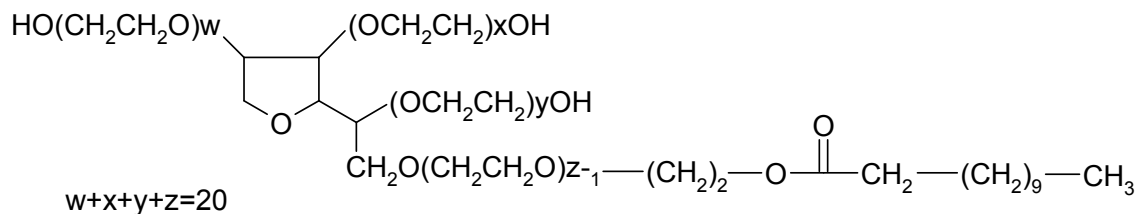
Tabelle: Detergenzien, die hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht wurden, TdG1p-PMI3-Biotin ins wässrige Medium zu überführen

Detergenzien	Beschreibung des Detergenz
SDS	Feststoff, Lösung: 0,1 g/mL, M= 288,4 g/mol
Tween 20	Flüssigkeit, M= 1228 g/mol
Tween 60	Feststoff, M= 1312 g/mol
CHAPS	Feststoff, Lösung : 0,11 g/mL, M= 614,9 g/mol
Didodecyldimethylammoniumbromide	Feststoff, Lösung : 0,033 g/mL, M= 418,2 g/mol
Triton x-305	70%ige Lösung
Brij 35	30%ige Lösung
n-Octylglucopyranoside	Lösung, M= 292,4 g/mol
Polyethylene-polyethylene glycol	Feststoff, M= 1750 g/mol
Igepal	Feststoff, M= 6946 g/mol
Polyethylene glycol-polypropylene glycol-polyethylene glycol	Feststoff, M= 2900 g/mol
Nonidet P 40	Flüssigkeit, M= 606,6 g/mol

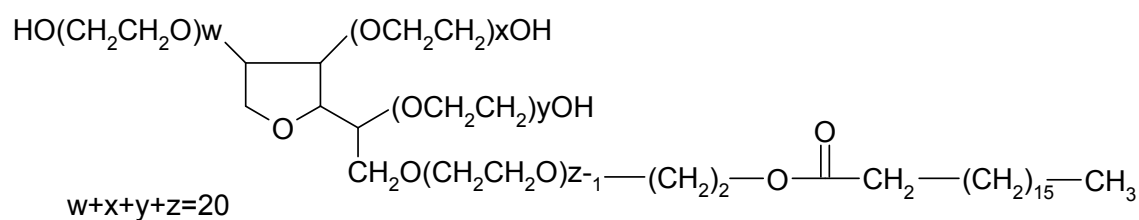
SDS



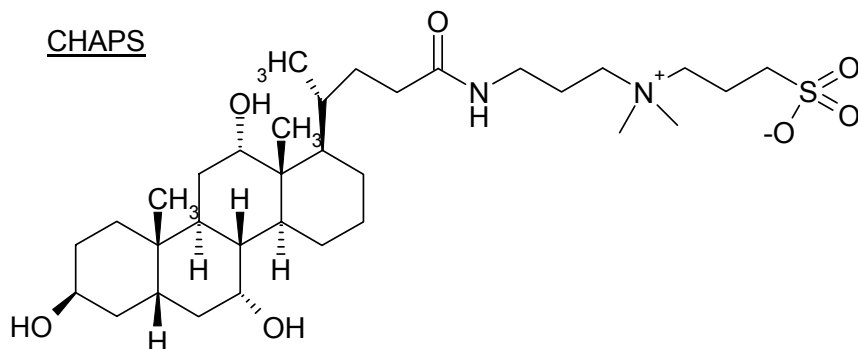
Tween 20



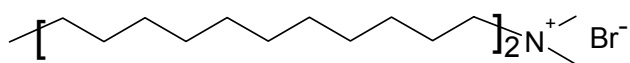
Tween 60



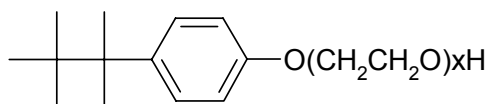
CHAPS



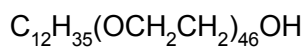
Didodecyldimethylammoniumbromide



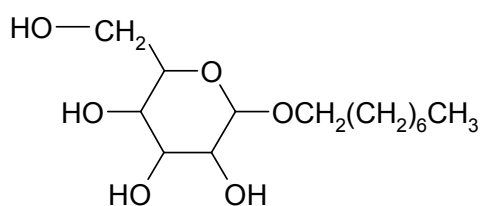
Triton X-305



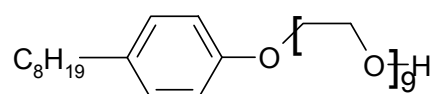
Brij 35



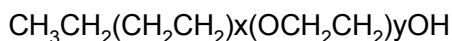
1-O-Octyl-β-D-glucopyranoside



Nonidet P 40



Polyethylene -polyethylene glycol



Polyethylene glycol-polypropylene glycol-polyethylene glycol



Igepal



4) Kooperationspartner

Prof. F.C. De Schryver, Dr. Johan Hofkens, Katholieke, Universiteit Leuven, Belgien

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie und Einzelmolekülspektroskopie an dendritischen Multichromophoren, Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung der Inkorporation eines wasserlöslichen PMI-Chromophors in Zellmembranen

Dr. Hengstler, Abteilung für Toxikologie, Universitätsklinik Mainz

Einfärbungsexperimente von PMI-PEG in hydrophobe Kompartimente unterschiedlicher Zelltypen

Dr. Claire Basquin, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Solubilisierung eines fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimers durch Detergenzien, Durchführung eines Biotin-Streptavidin-Assays

Dr. Josel, Roche Diagnostics, Penzberg

Zusammenarbeit auf dem Gebiet der wasserlöslichen Perylenchromophore

Prof. Bargon, M. Schlupp, Universität Bonn

Selektive Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in funktionalisierte und unfunktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere. Die Ergebnisse aus dieser Zusammenarbeit wurden nicht in dieser Arbeit vorgestellt, sie sind aber der Literatur zu entnehmen (siehe Publikationsliste, Literaturstelle Nr. 11).

Prof. Vertes, K. Süvegh, T. Marek, Department für Nuklear Chemie, L. Eötvös Universität, Budapest, Ungarn

Bestimmung der Größe der Hohlräume in unfunktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern. Die Ergebnisse aus dieser Zusammenarbeit wurden nicht in dieser Arbeit vorgestellt, sie sind aber der Literatur zu entnehmen (siehe Publikationsliste, Literaturstelle Nr. 20).

Prof. Thomas Basché, T. Christ, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz

Tiefenperaturmessungen an dendritischen Multichromophoren

Prof. W. Knoll, Danica Christensen, José-Luis Hernández-López, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Darstellung von dendritischen Mono- und Multischichten

Prof. J. O. Rädler, Andreas Hohner, Universität Münschen

Solubilisierung eines fluoreszenten Polyphenylen-Dendrimers durch Detergenzien, Durchführung eines Biotin-Streptavidin-Assays

Dr. Andreas Taubert, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA

Darstellung von dendrimerstabilisierten Gold-Nanopartikeln. Die Ergebnisse aus dieser Zusammenarbeit wurden nicht in dieser Arbeit vorgestellt, sie sind aber der Literatur zu entnehmen (Literaturstelle Nr. 23).

Dr. J-F. Nierengarten, Straßburg, Frankreich

Einlagerung von Fullerenen in Polyphenylen-Dendrimere. Die Ergebnisse aus dieser Zusammenarbeit wurden nicht in dieser Arbeit vorgestellt.

Publikationsliste

1) F. Fages, B. Bodenant, T. Weil; *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 12, 3956-3961.

„Fluorescent, siderophore-based chelators. Design and synthesis of a trispyrenyl trishydroxamate ligand, an intramolecular excimer-forming sensing molecule which responds to iron(III) and gallium(III) metal cations“

2) B. Bodenant, T. Weil, M. Businelli-Pourcel, F. Fages, B. Barbe, I. Pianet, M. Laguerre, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 19, 7034-7039.

„Synthesis and solution structure analysis of a bispyrenyl bishydroxamate calix[4]arene-based receptor, a fluorescent chemosensor for Cu(2+) and Ni²⁺ metal ions“

3) U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, **2001**, *Top. Curr. Chem.* 212, 1-40.

„Polyphenylene Dendrimers“

4) S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 946-953.

„Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers“

5) G. De Belder, G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, S. Mitra, J. Hofkens, S. De Feyter, M. Van der Auweraer, A. Herrmann, T. Weil, K. Müllen, F. C. De Schryver; *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 1, 49-55.

„Singlet-Singlet Annihilation in Multichromophoric Perylenemonoimide Dendrimers, Determined by Fluorescence Upconversion“

6) J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F.C. De Schryver *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 333, 255-263.

„Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule“

7) M. Maus, S. Mitra, M. Lor, J. Hofkens, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver; *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 16, 3961-3966.

„Intramolecular Energy Hopping in Polyphenylene Dendrimers with an Increasing Number of Peryleneimide Chromophores“

8) A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen; *Chemistry* **2001**, 7, 22, 4854-4862.

“Polyphenylene Dendrimers with Perylenediimide as a Luminescent Core“

9) T. Weil, A. Herrmann, U.M. Wiesler, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 33, 8101-8108.

“Polyphenylene Dendrimers with Different Fluorescent Chromophores Asymmetrically Distributed at the Periphery”

10) M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, F. C. De Schryver; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 31, 7668-7676.

“Intramolecular Energy Hopping and Energy Trapping in Polyphenylene Dendrimers with multiple Peryleneimide Donor Chromophores and a Terryleneimide Acceptor Trap Chromophore”

11) M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U.-M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 21, 4124-4129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 21, 4011-4015.

“Polyphenylen Dendrimere als empfindliche und selektive Sensorschichten”

12) M. Lor, R. De, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, J. Hofkens, T. Weil, K. Müllen, M. Van Der Auweraer, F. C. De Schryver; *J. Phys. Chem. A* in press **2001**

“Generation Dependent Energy Dissipation in Rigid Dendrimers studied by Femto- to Nanosecond Time resolved Fluorescence Spectroscopy”.

13) T. Vosch, J. Hofkens, M. Cotlet, F. Köhn, H. Fujiwara, R. Gronheid, K. Van Der Best, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, S. Mukamel, M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 24, 4779-4784; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 24, 4643-4648.

“Influence of structural and rotational isomerism on the triplet blinking of individual dendrimer molecules”

14) G. De Belder, S. Jordens, M. Lor, G. Schweitzer, R. De, T. Weil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Photochem. Photobiolog. A*, **2001**, 145, 61-70.

“Femtosecond Fluorescence Upconversion Study of Rigid Dendrimers Containing Peryleneimide Chromophores at the Rim”.

15) T. Vosch, J. Hofkens, K. Van der Biest, F. Köhn, T. Weil, K. Müllen, S. Mukamel, F. C. De Schryver, *Chem. Phys.* accepted **2001**.

“Structural Isomers visualized in a Rigid Dendrimer with four Peryleneimide Chromophores“

16) R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* accepted **2001**.

“Förster Energy Transfer in Dendritic Systems at the Single Molecule Level”

17) T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *J. Org. Chem.* accepted **2001**.

“Synthesis of Large Dendritic Light Harvesting Arrays”

18) T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* accepted **2001**.

“Dendritic Light Harvesting Arrays”

19) G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, G. De Belder, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* submitted, **2001**

“Intramolecular Energy Transfer Processes in Dendrimers Containing Perylene and Terrylene Chromophores”.

20) K. Süvegh, T. Marek, A. Vértés, T. Weil, R. Bauer, U.-M. Wiesler, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2001** submitted

“Stable Voids in Polyphenylene Dendrimers”

21) T. Weil, J. Hengstler, K. Müllen, in preparation **2002**

“A perylenemonoimide chromophore for the selective visualization of hydrophobic cellular membranes”

22) T. Weil, C. Basquin, A. Hohner, J. Rädler, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* in preparation
2002

23) A. Taubert, T. Weil, R. Bauer, U.-M. Wiesler, , K. Müllen, *Adv. Mater.* **2001** submitted ,
“Stiff Dendrimer Templates for Gold Nanoparticle Formation

Lebenslauf

Zur Person: Tanja Weil, geboren am 16.09.1973 in Kaufbeuren,
ledig, Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulischer Werdegang

1980-1984	Grundschule, Nordholz
1984-1986	Orientierungsstufe, Dorum
1986-1993	Amandus-Abendroth-Gymnasium, Cuxhaven
06/93	Abitur

Hochschulbildung

10/93	Chemiestudium an der Technischen Universität in Braunschweig
08/95	Diplomvorprüfung in Chemie
09/95-09/96	Auslandsstudium an der <i>Université de Bordeaux I</i> , in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Henri Bouas-Laurent, Anfertigung einer Studienarbeit mit dem Thema: „Photochemische und –physikalische Messungen an Ligand-Komplexsystemen zur selektiven Ionendetektion in der Übergangsmetallreihe“ unter der Betreuung von Dr. Frédéric Fages Förderung: Erasmusstipendium
04/98-09/98	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Henning Hopf am <i>Institut für Organische Chemie</i> in Braunschweig Thema: „Experimentelle und Theoretische Studien zur Chemie stabiler Mono- und Biscarbenverbindungen“
09/98	Diplomprüfung in Chemie, Abschlußnote 1.16 (sehr gut)
03/99 – 01/02	Promotion im Fachbereich Organische Chemie der <i>Johannes Gutenberg Universität Mainz</i> ; durchgeführt am <i>Max-Planck-Institut für Polymerforschung</i> in Mainz. Thema: „Biologisch inspirierte Polyphenylen-Dendrimere“ unter der Betreuung von Prof. Dr. Klaus Müllen Förderung: Promotionsstipendium der Max-Planck-Gesellschaft