

DISS. ETH Nr. 16753

**SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG
DENDRITISCHER VERBINDUNGEN ZUR UNTERSUCHUNG VON
PHOTOINDUZIERTEM LADUNGSTRANSFER**

A B H A N D L U N G
zur Erlangung des Titels

Doktor der Wissenschaften

der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

DIRK SCHUBERT

Dipl. Chem., Freie Universität Berlin

geboren am 07. August 1970
deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. D. Schlüter, Referent

Prof. Dr. P. Smith, Korreferent

Zürich 2006

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit mit dem Projekt der generationsspezifischen Anbindung von Sonden- und Platzhalteruntereinheiten im dendritischen Gerüst erweitert das bisher noch wenig erschlossene Gebiet der Gerüstfunktionalisierung dendritischer Systeme an definierten und vorbestimmten Stellen. Die Anwendung kombinierter Ester- und Amidbindungsknüpfungen sowie Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen ermöglichte den Zugang zu einem Ensemble von G2-Dendrimern **46** und **47** mit entgegengesetzter Besetzung der ersten und zweiten Generation mit Fluoreszenzsonden und so genannten Volumendummies. Zum Aufbau dieser strukturell perfekten Dendrimere wurden Astfragmente synthetisiert, die nach konvergentem Prinzip im finalen Schritt der Synthesekaskade an den Kern gebunden wurden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Rettig der Humboldt-Universität zu Berlin wurden die solvatochromen und solvatokinetischen Eigenschaften der Dendronen **43** und **44** sowie der Dendrimere **46** und **47** bezüglich der Präsenz und Richtung eines Solvensgradienten untersucht. Obwohl bei den vorliegenden Dendronen und Dendrimern aufgrund der niedrigen Generation keine sphärische Struktur zu erwarten ist und somit die innengebundenen Fluoreszenzsonden des G2-Dendrons **43** bzw. G2-Dendrimers **46** nicht effizient durch die äußere Sphäre abgeschirmt werden sollten, ist dennoch ein deutlicher Effekt im polaren Lösemittel gegenüber den Korrelaten **44** und **47** zu beobachten. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen freie Sonde **6**, der G2-Derivate **43/44** und **46/47** zeigen eine eindeutige Abhängigkeit des solvatochromen Effektes von der Größe der dendritischen Struktur. In polaren Lösemitteln wurden eine Abnahme der Stokes'schen Verschiebungen mit zunehmender dendritischer Struktur ermittelt. Der direkte Vergleich der Dendrimere **46** und **47** bezüglich der Fluoreszenzlebensdauern ergab für das Dendrimer **46** mit drei in der ersten Generation ausgestatteten fluorophoren Chromophoren eine um 0.5 ns längere Lebensdauer gegenüber dem Dendrimer **47**, das ausschließlich peripher gebundene Fluoreszenzsonden trägt. Zusammen mit den Ergebnissen der Geschwindigkeitskonstanten für die strahlungslose Desaktivierung und der Stokes'schen Verschiebungen wurden im hochpolaren Medium für die Dendrimere **46** und **47** weitere Hinweise auf ein geändertes Relaxationsverhalten der in verschiedenen Dendrimer-schalen eingebauten Sonden infolge ihrer unterschiedlichen Solvatation erhalten. Diese generationsspezifischen Solvatationseffekte deuten bei der behandelten Gruppe von G2-Dendrimern **46** und **47** auf das Vorliegen in einer *dense-core* Struktur und zusätzlich auf die Präsenz eines Lösemittelgradienten ausgehend vom dendritischen Zentrum in Richtung Peripherie.

Ein weiteres Vorhaben zielte auf die Darstellung verzweigter Modellverbindungen mit über eine Brücke elektronisch entkoppelten Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Untereinheiten, um einen weitreichenden Elektronentransfer nach Photoanregung zu realisieren. Es wurde eine Referenzverbindung **50** mit Benzotriamidzentrum und daraus resultierendem schwachen Akzeptorverhalten synthetisiert. Die Fluoreszenzspektren der verzweigten Verbindungen zeigen neben der Monomeremission eine Exciplex-Emission (**57**) bzw. eine Excimer-Emission (**58**, **63** und **64**). Für die Donor-Akzeptor-Verbindungen **57**, **58**, **63** und **64** deuten die wachsenden Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Zerfalls in zunehmender polarer Umgebung auf eine schnelle Entvölkerung der lokal angeregten Zustände (LE-Zustände). Diese Annahme geht konform mit den extrem geringen Fluoreszenzquantenausbeuten, die außerdem in zunehmenden polarem Medium kleiner werden. Die geringen Fluoreszenzquantenausbeuten in Verbindung mit den Werten für den strahlungslosen Zerfall, die in Acetonitril den stärksten solvatokinetischen Effekt zeigen, werden als indirekten Beweis für einen Löschprozess durch internen Elektronentransfer gedeutet, der zur Bildung eines Radikationenpaares führt, das im hochpolarem Medium die stärkste Stabilisierung erfährt.

Nebenaspekte dieser Arbeit ergaben sich durch das unterschiedliche Relaxationsverhalten der Tetrahydropyrenderivate **19** und **57**, die synthetisiert wurden, um einerseits die Platzhalterfunktion bei den Dendrimeren mit generationsspezifisch eingebauten Sonden **19** zu gewährleisten und andererseits um eine weitere verzweigte Referenzverbindung **57** mit starker Donorgruppe zur Untersuchung des Elektronentransfers zu erhalten. Zum besseren Verständnis der unterschiedlichen Relaxationswege wurden das Mono-tetrahydropyrenderivat **66** und das Ditetrahydropyrenderivat **68** hergestellt.

Summary

This thesis reports a synthetic study which aims at the attachment of generation specific fluorescence probes and placeholder subunits within dendritic architectures as well as solvatochromic properties of the synthesized compounds. The study expands only to a small extent investigated aspect of dendrimer functionalization at predetermined sites. Application of combined ester and amide formations as well as Suzuki-Miyaura cross-couplings afforded a set of second-generation (G2) dendrimers **46** and **47** in which the fluorescence probes and volume dummies are located at the first and second generation, respectively. The assembly of the structurally perfect dendrimers followed the convergent route; the branches were synthesized and attached to the core in the final synthetic step. The solvatochromic and solvatokinetic properties of these compounds with regard to the presence and direction of a solvent gradient were investigated by fluorescence spectroscopy in cooperation with the group of Prof. Rettig at the Humboldt University Berlin. The fluorescence probes located at the first generation are not effectively shielded from the environment by the branches of the 2nd generation because the dendrimer is not sufficiently large to form a spherical structure that would provide the proper protective action. Nevertheless, a noticeable probe-dummy effect is observed for the dendritic compounds **43** and **46** in highly polar solvents compared with **44** and **47**, respectively. The fluorescence spectra of compounds containing the free probe **6** and the G2-derivatives **43/44** and **46/47** showed a clear dependency of the solvatochromic effect on the size of the dendritic structure. Smaller Stokes shifts within the series of free G1-probe, G2-dendron and G2-dendrimer were detected in polar solvent. The comparison of the fluorescence lifetimes of the dendrimers **46** and **47** reveals a 0.5 ns longer lifetime of the former. The calculated rate constants for the nonradiative deactivation and the Stokes shifts gave a clear evidence for a different relaxation behavior of these compounds due to an efficient shielding of the probe as a result of different solvation of the individual dendrimer generations. These generation-dependent effects of solvation are supportive of the *dense-core* structures of **46** and **47**. Additionally, these findings are indicative of the presence of the core-to-periphery solvent gradients in **46** and **47**.

Using very similar structural elements, another synthetic project aiming at preparation of branched model compounds with a bridge for electronic decoupling of electron donor and electron acceptor subunits for the photon-induced long-distance electron transfer was initiated. The pyrene residue and benzoate derivatives were used as electron donor and electron acceptor components, respectively. A reference compound **50** with a triamide core acting as a very weak acceptor was synthesized. The fluorescence spectra of the branched compounds reveal two characteristic bands; the monomer emission and an

exciplex emission (**57**) or an excimer emission (**58**, **63** and **64**), respectively. The high values in rate constants for the nonradiative decay in polar solvents indicate a fast depopulation of the local excited state for the compounds **57**, **58**, **63** and **64**. This assumption is consistent with the extremely small fluorescence quantum yields which behave in increasing polar solvents environment inverse to the nonradiative deactivation and undergo a decrease. The strong dependency of the fluorescence quantum yields and the nonradiative decay on the solvent polarity is taken as an indirect evidence for a quenching process due to electron transfer that leads to the formation of ion-radical pairs stabilized by highly polar media.

Further aspects emerged due to the different behavior in relaxation of the synthesized tetrahydropyrene derivatives **19** and **57**. These compounds assure the space-holding function in dendrimers with generation specific built-in probes (**19**) and serve as additional branched references (**57**) with strong electron donor group for the investigation of electron transfer. For a better understanding of the different ways of relaxation the mono-tetrahydropyrene derivative **66** and the di-tetrahydropyrene derivative **68** were synthesized.