

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

Meinen Fltern

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. A. D. Schlüter für die interessante Themenstellung und die sehr guten Arbeitsbedingungen in seinem Arbeitskreis.

Dr. O. Lukin danke ich ganz herzlich für die Anfertigung der Modellrechnungen, der Durchsicht des Manuskriptes sowie für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und dafür, dass seine Tür für mich immer offen stand.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Kooperationspartner dem Arbeitskreis von Herrn Prof. W. Rettig für die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen bedanken. Dr. W. Weigel danke ich in diesem Rahmen im Besonderen für die vielen fruchtbaren Diskussionen und dem Korrekturlesen des Manuskriptes.

Ich danke Herrn Prof. P. Smith für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, wobei ein besonderer Dank meinen Laborkollegen Edis und Hakan gebührt. Den ständigen Mitarbeitern Pam, Jutta, Gabi und Susanne unserer alten Universität in Berlin sowie den Mitarbeitern in Zürich Daniela, Lera und Martin danke ich für die Erleichterung der vielen kleinen alltäglichen Arbeiten. An dieser Stelle möchte ich nochmals Martin erwähnen, dem ich für die Gespräche mit ihm danke, die mir immer sehr viel Freude und Genuss bereitet haben. Dr. H. Frauenrath danke ich für die vielen nützlichen Tipps zur Erstellung von Adobe Illustrator Abbildungen.

Herzlichst möchte ich mich bei all meinen Praktikanten bedanken, die mich im Rahmen ihrer Grund- und Forschungspraktika in unermüdlichem Fleiß präparativ unterstützten. Meinem Forschungspraktikanten Thorsten Bartz danke ich für seine engagierte Synthesearbeit, die Geduld bei den sich anschließenden aufwendigen säulenchromatographischen Aufreinigungen und dem Verständnis dafür, dass Forschung keinen festen Arbeitszeiten von 9.00 – 18.00 Uhr unterliegt.

Ich danke allen Beschäftigten der Serviceabteilungen EA, MS und NMR. Besonders erwähnen möchte ich Dr. H. Rügger für seine stete freundliche und hilfsbereite Art mit der Behandlung meiner größeren und kleineren NMR-Probleme.

Ein besonders großer Dank gilt Cindy für ihr Verständnis für meine Arbeitswut, ihre Hilfe und Unterstützung.

Schließlich danke ich meinen Eltern für ihre Liebe und Unterstützung in allen Belangen des Lebens.

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**, dass 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.

Publikationen und Präsentationen

Publikationen

D. Schubert, M. Modrakowski, W. Weigel, W. Rettig, A. D. Schlüter, "Generation Specific Effects of Incorporated Fluorescent Pyrene Probes in Dendritic Oligo Ester Amid Structures", in Vorbereitung

D. Schubert, W. Weigel, W. Rettig, A. D. Schlüter, "Synthesis and Photoinduced Charge Transfer of Branched Pyrene Tribenzoate Compounds", in Vorbereitung

W. Weigel, D. Schubert, W. Rettig, A. D. Schlüter, "Photoinduced Charge Transfer and Exciplex Formation of Tetrahydropyrene Tribenzoate Derivatives", in Vorbereitung

Posterbeitrag

D. Schubert, C. Modrakowski, A. D. Schlüter, W. Weigel, W. Rettig, "Towards a Determination of the Polarity Gradient in Dendrimers", PGS: Polymer Science in Switzerland; Zürich, 12. November 2004

Präsentationen der Kooperationspartner

W. Weigel, W. Rettig, D. Schubert, A. D. Schlüter, "Intrinsic Fluorescence Probes in Dendrimers: Probing Polarity Gradients to Drive Long-Range Electron Transfer Reactions", Workshop on Supramolecular Chemistry and New Materials; Bialowieza, 31. Mai - 04. Juni 2003

W. Weigel, W. Rettig, D. Schubert, A. D. Schlüter, "Photophysical Properties of Dendrimers with Incorporated Aryl Pyrenes as Polarity Probes", 8th Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes; Prag, 24.-27. August 2003

W. Weigel, W. Rettig, D. Schubert, A. D. Schlüter, "Photophysical Properties of Phenylene-Alkylene Dendrimers with Site-Specifically Incorporated Aryl Pyrene Chromophores", 3rd International Dendrimer Symposium; Berlin, 17.-20. September 2003

W. Weigel, W. Rettig, D. Schubert, A. D. Schlüter, "Photophysical Properties of Phenylene-Alkylene Dendrimers with Site-Specifically Incorporated Aryl Pyrene Chromophores", XXth IUPAC Symposium on Photochemistry; Granada, 17.-22. Juli 2004

W. Weigel, W. Rettig, D. Schubert, A. D. Schlüter, "Pyrene Acceptor Systems as Solvatochromic Probes and for Photoinduced Charge Transfer in Dendritic Structures", 9th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence, Spectroscopy, Imaging and Probes, Lissabon, 4.-7. September 2005

W. Weigel, W. Rettig, D. Schubert, A. D. Schlüter, "Pyrene Acceptor Systems as Solvatochromic Probes and for Photoinduced Charge Transfer in Dendritic Structures", XXIth IUPAC Symposium on Photochemistry; Kyoto, 02.-07. April 2006

Weitere Tagungsteilnahme

Makromolekulares Kolloquium, Freiburg i. Br. 21.-23. Februar 2002

Abkürzungen

ACN	Acetonitril	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Ba	Benzoat	3-HPA	3-Hydroxypicolinsäure
9-BBN	9-Borabicyclononan	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
BCN	Butyronitril	MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
Boc	Butoxycarbonyl	MC	Monte Carlo
Bz	Benzyl	MCH	Methylcylohexan
CT	Charge Transfer	MICT	Mesomeric Intramolecular Charge Transfer
CVFF	Constitute Valence Force Field	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DBE	Dibutylether	PAMAM	Polyamidoamin
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	Ph	Phenyl
DCTB	trans-2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril	PPI	Polypropylenimin
DMAP	Dimethylaminopyridin	Py	Pyren
DMF	Dimethylformamid	RT	Raumtemperatur
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid	SANS	Small Angle Neutron Scattering
ET	Elektronentransfer	SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
EXP	Exciplex	SCF	Self Consistent Field
EXM	Excimer	sh	Shoulder
FC	Franck-Condon	TOCSY	Total Correlation Spectroscopy
FRET	Förster Resonanz Energietransfer	Ta	Terephthalic acid
FT	Fourier-Transformation	TBDMS	Tertiärbutyldimethylsilyl
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	TBDPS	Tertiärbutyldiphenylsilyl
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence	THPy	Tetrahydropyren
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol	TEA	Triethylamin

Te	Terephthalic acid dimethyl ester	TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
TES	Triethylsilyl	TMS	Trimethylsilyl
TFA	Trifluoric acid	TOF	Time of Flight
THF	Tetrahydrofuran	UV/VIS	Ultraviolet/Visible

Inhalt

Danksagung	III
Zusammenfassung	IV
Summary.....	VI
Publikationen und Präsentationen	VIII
Abkürzungen	X
Inhalt.....	XII
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung und Motivation.....	10
3 Kenntnisstand.....	13
3.1 Photoaktive dendritische Systeme.....	13
3.1.1 Einführung	13
3.1.2 Chromophore als Kern oder gebunden am fokalen Punkt	14
3.1.3 Chromophore in der Peripherie	17
3.1.4 Chromophore generationspezifisch im Gerüst fixiert	18
3.1.5 Energiegradient, Energietransfer und Lichtsammelsysteme	21
3.2 Elektronentransfer in dendritischen Systemen.....	24
4 Allgemeiner Teil.....	28
4.1 Das Sonde-Dummy-Konzept	28
4.1.1 Fluoreszenzsonden.....	28
4.1.2 Volumendummies	31
4.2 Photoinduzierter Elektronentransfer	32
4.3 Synthesestrategie.....	37
4.3.1 Aufbau des Astwerkes	37
4.3.1.1 Dendritische Strukturen mit integrierten Sonden und Volumendummies	37
4.3.1.2 Verzweigte Verbindungen.....	39
4.3.2 Aufbaureaktionen	39
4.3.2.1 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung	39

4.3.2.2	Esterkupplung	42
4.3.2.3	Amidkupplung.....	44
5	Ergebnisse und Diskussion	46
5.1	Elektronisch gekoppelte Donor- und Akzeptorgruppen	46
5.1.1	Oligo-Ester-Dendrimere.....	46
5.1.1.1	G1-Sonden	46
5.1.1.2	G1-Dummies.....	50
5.1.1.3	G2-Dendronen.....	54
5.1.1.4	G2-Dendrimere	58
5.1.1.5	Photophysikalische Untersuchungen	59
5.1.2	Oligo-Ester-Amid-Dendrimere.....	64
5.1.2.1	G1-Dendronen.....	64
5.1.2.2	G2-Dendronen.....	66
5.1.2.3	Konformeranalyse.....	67
5.1.2.4	G2-Dendrimere	74
5.1.2.5	Photophysikalische Untersuchungen	76
5.2	Elektronisch entkoppelte Donor- und Akzeptorgruppen	82
5.2.1	Verzweigte Verbindungen	82
5.2.1.1	Synthese	82
5.2.1.2	Photophysikalische Untersuchungen	89
5.2.2	Dendronen.....	93
6	Experimental Section	96
6.1	General.....	96
6.1.1	Instrumentation.....	96
6.1.2	Chromatography.....	97
6.1.3	Materials and solvents	97
6.2	Synthesis.....	98
6.2.1	General Techniques.....	98

6.2.2	Abbreviation for NMR discussion	99
6.2.3	Procedures	100
6.2.3.1	Compounds of Chapter 5.1.1.1.....	100
6.2.3.2	Compounds of Chapter 5.1.1.2.....	107
6.2.3.3	Compounds of Chapter 5.1.1.3.....	112
6.2.3.4	Compounds of Chapter 5.1.1.4.....	118
6.2.3.5	Compounds of Chapter 5.1.2.1.....	120
6.2.3.6	Compounds of Chapter 5.1.2.2.....	122
6.2.3.7	Compounds of Chapter 5.1.2.4.....	127
6.2.3.8	Compounds of Chapter 5.2.1.1.....	129
6.2.3.9	Compounds of Chapter 5.2.2	143
7	Literatur	149

1 Einleitung

Aus der Natur ist bekannt, dass Form und Funktion vieler Verbindungen in enger Wechselbeziehung zueinander stehen. Globuläre Biomakromoleküle können durch ihre definierte dreidimensionale Anordnung über Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waals-Wechselwirkungen spezifische Funktionen ausüben. In Analogie zu diesen natürlichen dreidimensionalen Strukturen besteht ein reges Interesse an der Synthese monodisperser makromolekularer Verbindungen mit definierter Größe, Molekulargewicht und Zahl von Funktionalitäten wie den Dendrimern¹, da sie sich zum Beispiel in der Stabilität oder der reversiblen Änderung im dreidimensionalen räumliche Aufbau von den biologischen Makromolekülen wie den Proteinen durch ihr dreidimensionales kovalent verknüpftes Gerüst unterscheiden.

Erstmals wurden dendritische Strukturen von Vögtle und Mitarbeitern vorgestellt und als Kaskadenmoleküle benannt.² Seit Tomalia's³ Publikation über die Synthese der ersten vollständigen Serie von sternförmigen dendritischen Makromolekülen, wandelte sich die Bezeichnung dieser Verbindungsklasse und sie werden heute entsprechend ihrem baumförmig verzweigten Aufbau als Dendrimere (griechisch: dendros = Baum, meros = Teil) klassifiziert. Dendrimere besitzen einen oligofunktionalen, annähernd punktförmigen Kern (core, Baumwurzel), an den die Grundbausteine (Dendronen, dendritische Einheiten, Dendrimerarmer) kovalent gebunden sind. Die Dendrimerarmer verzweigen sich in regelmäßigen Abständen an Verzweigungspunkten. Dadurch ergibt sich ein schalenförmiger Aufbau der Dendrimere, deren Generation durch die Anzahl der Verzweigungspunkte bestimmt wird (Bild 1).

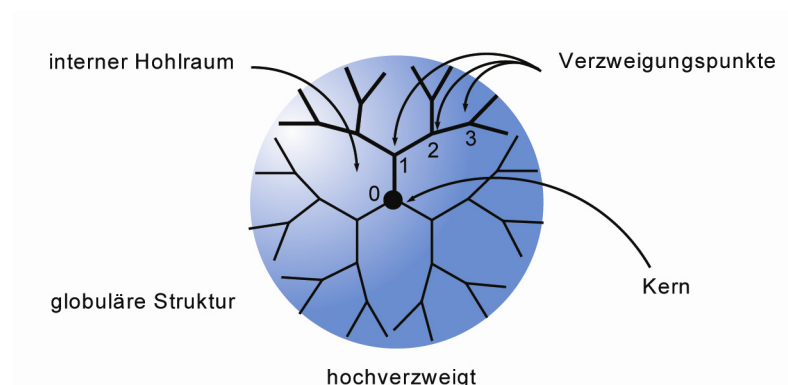
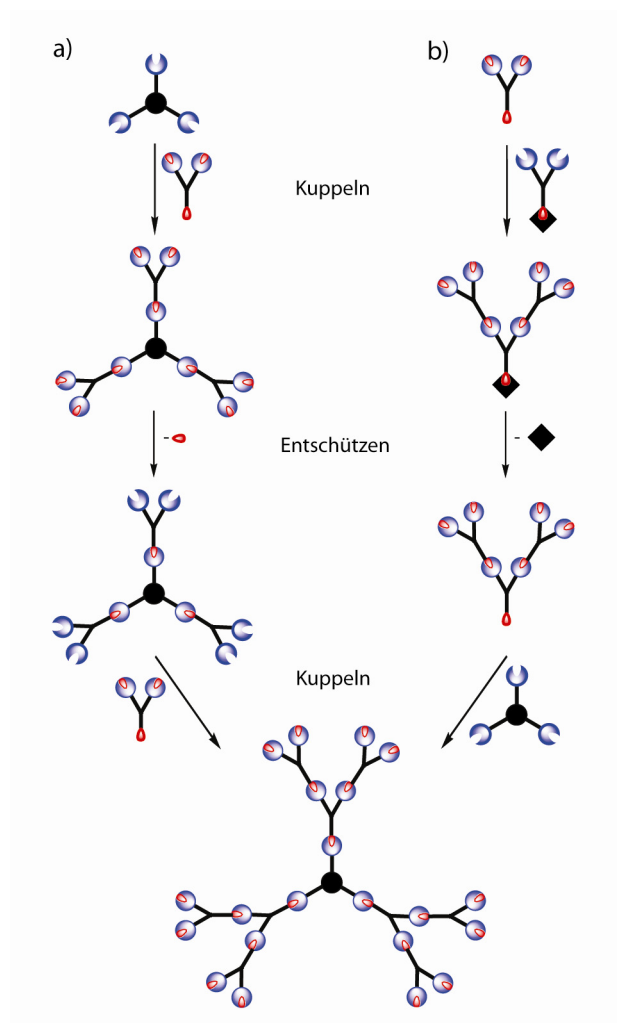


Bild 1: Schematischer Aufbau sphärischer Dendrimere

Die Struktur der Dendrimere wird primär durch ihre Kerneinheit geprägt, die im Besonderen von der Kernmultiplizität sowie der Art des Kerns, wie z. B. Atom, Ion oder Molekül abhängig ist. In einer frühen theoretischen Studie⁴ an idealisierten Strukturen

wurde postuliert, dass Dendrimere niedriger Generationen eine eher flache, ellipsoide Gestalt annehmen, die sich ab einer bestimmten Generation in Abhängigkeit von Kernbaustein, Verzweigungsmultiplizität, Länge und Flexibilität des Verzweigungssegments sowie sterischer Abstossung der dendritischen Segmente in eine immer stärker sphärische Form wandelt. Ausserdem wird die sterische Abstossung der Dendronen durch deren Wechselwirkung mit den Endgruppen und dem umgebenden Medium beeinflusst.

Für den Aufbau von Dendrimern gibt es zwei gängige konzeptionell unterschiedliche Syntheserouten, die divergente und die konvergente Strategie (Schema 1). Bei beiden Methoden wird zum Aufbau der nächst höheren Generation eine iterative Sequenz von Kupplungs- und Aktivierungsreaktion (Entschützen) durchgeführt.



Schema 1: Schematische Darstellung von a) divergentem und b) konvergentem Dendrimeraufbau

Bei der divergenten Methode wird das Dendrimer, ausgehend vom Kern durch sequentielle Monomeraddition schichtweise von innen in Richtung Peripherie aufgebaut. Mit jeder Kupplungsreaktion wird eine weitere Verzweigungseinheit an das Dendrimer angebunden und die nächst höhere Dendrimergeneration erreicht. Jeder

Generationszuwachs führt in Abhängigkeit von der Verzweigungsmultiplizität zu einer Vervielfältigung der peripheren Gruppen. Auf diese Weise kann das Dendrimere schrittweise aufgebaut werden, bis z. B. sterische Effekte oder konformative Mobilität eine Weiterreaktion der Endgruppen verhindern. Bei dieser Methode treten Probleme auf,

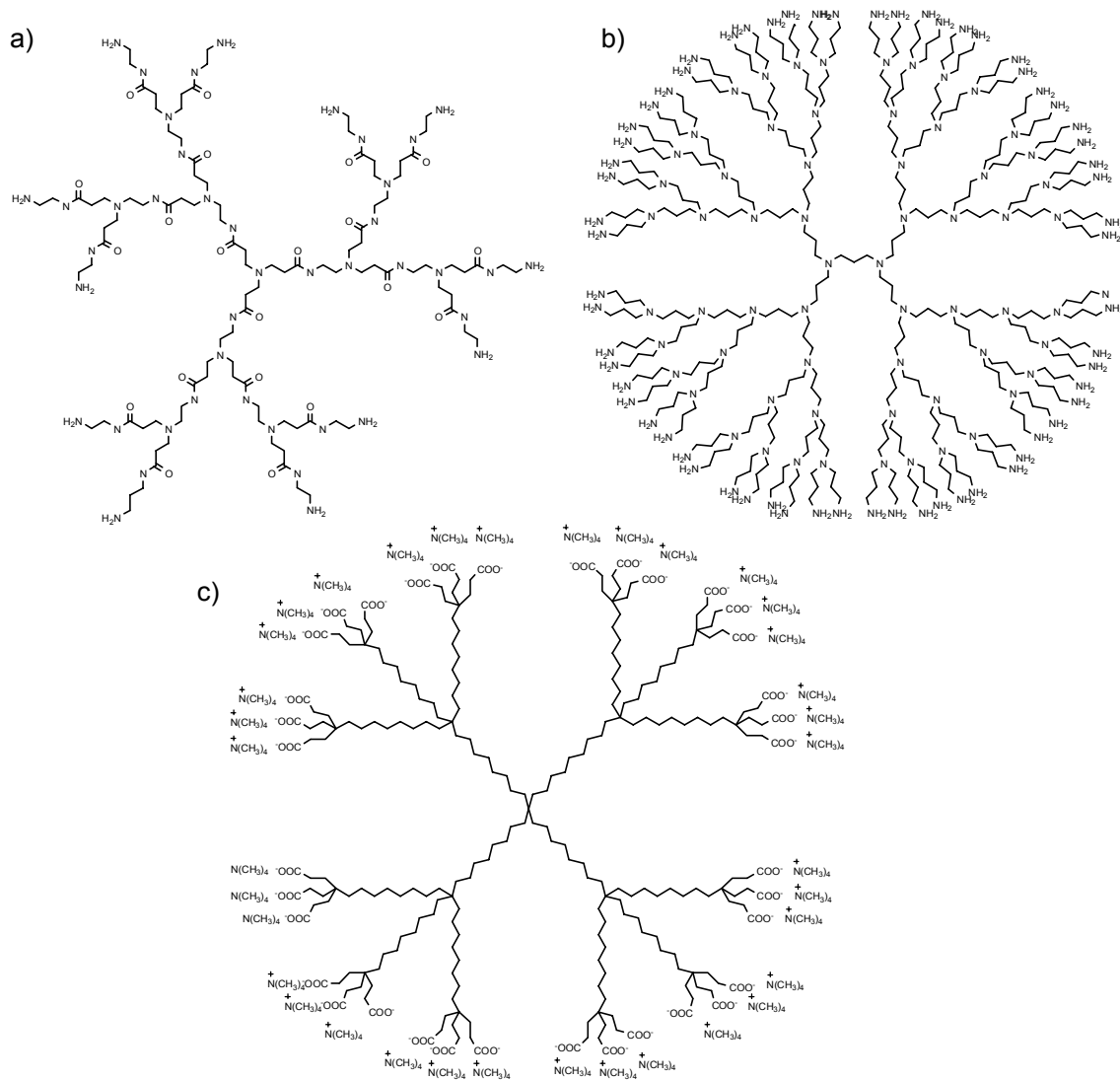


Bild 2: Beispiele divergent synthetisierter Dendrimerklassen, a) Tomalia's PAMAM-Dendrimer⁷, b) Mühlhaupt's PPI-Dendrimer⁹ und c) Newkome's-Alkan-Kaskadenpolymer (unimolekulare Micelle)⁸

wenn nicht alle Endgruppen vollständig reagieren und dadurch Strukturdefekte gebildet werden. Die chromatographische Trennung der Dendrimere von den strukturdefekten Nebenprodukten ist wegen der ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie Polarität und Molekulargewicht und dem daraus bedingten ähnlichen Retentionsverhalten oft nicht möglich. Daher setzen sich Fehlstellen beim weiteren Generationsaufbau fort. Durch divergente Synthese aufgebaute Dendrimere höherer Generationen enthalten somit immer einen gewissen Grad an Fehlstellen. Der Vorteil dieser Methode liegt im Zugang von Dendrimeren hoher Generation. Die bisher höchste Generation wurde für

Phosphazen-Dendrimere mit Generation 12 und einem theoretischen Molekulargewicht von über 300000 g/mol beschrieben^{5,6}. Beispiele für divergent synthetisierte Dendrimere sind die von Tomalia⁷ beschriebenen Polyamidoamin (PAMAM)-Dendrimere, Newkome's-Arborol-Systeme⁸ und die von Mühlhaupt⁹ und Meijer¹⁰ entwickelten Polypropylenimin (PPI)-Dendrimere (Bild 2).

Die alternative konvergente Strategie geht den umgekehrten Weg. Zuerst werden schrittweise Generation für Generation die Dendrimerarmer aufgebaut, die in einer finalen Reaktion mit dem Kernmolekül zum Dendrimer verknüpft werden. Bei konvergentem Wachstum wird ein mit jedem Reaktionsschritt wachsendes Segment mit nur einer Verzweigungseinheit umgesetzt. Während jeder Sequenz werden somit gegenüber dem divergenten Aufbau nur eine geringe Anzahl neuer Bindungen geknüpft, wodurch meist genügend hohe Polaritäts- und Molekulargewichtsunterschiede und ein dadurch bedingter

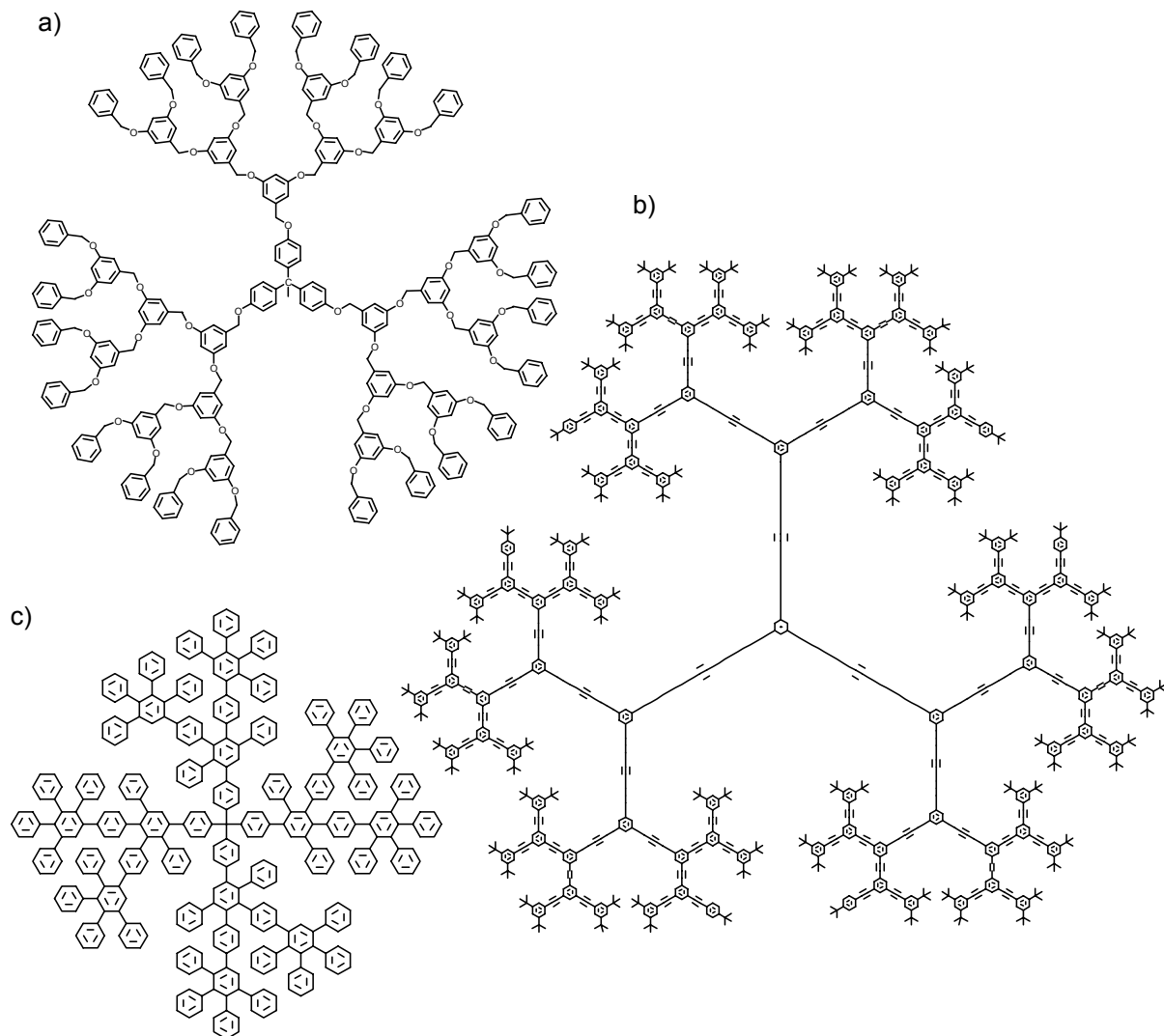


Bild 3: Beispiele konvergent synthetisierter Dendrimerklassen, a) Fréchet's Polyarylether-Dendrimer¹², b) Moore's Phenylacetylen-Dendrimer¹³ c) Müllen's Polyphenyl-Dendrimer¹¹

starker Unterschied im Retentionsverhalten zwischen Produkt und Nebenprodukten resultiert. Allerdings können nicht so hohe Generationen wie mit der divergenten Synthesestrategie erhalten werden, da bei der Umsetzung mit dem Kernbaustein sterische Probleme auftreten. Mit zunehmender Generation der Dendrimerarme werden diese immer voluminöser. Zum einen besteht daher die Gefahr einer unvollständigen Funktionalisierung des Dendrimers wegen sterischer Überfüllung und zum anderen kann auf Grund von Moleküldynamik der fokale Punkt (*focal point*) zu stark abgeschirmt werden und dadurch die Anbindung an ein Kernelement zu stark behindern. Mit der konvergenten Methode wurden Dendrimere bis zur sechsten Generation erhalten. Das konvergente Konzept wurde zunächst von Hawker und Fréchet¹² (Polyarylether-Dendrimere) und kurze Zeit später durch die Arbeiten von Moore¹³ (Phenylacetylen-Dendrimere) und Miller/Neenan (Polyphenylen-Dendrimere und Polyarylamid-Dendrimere)¹⁴ beschrieben (Bild 3).

Neben den vorgestellten Synthesekonzepten gibt es weitere Ansätze. Fréchet und Mitarbeiter stellten das so genannte *double-stage-convergent* Prinzip vor.¹⁵ Bei diesem Verfahren werden monofunktional, konvergent aufgebaute Dendrimerarme an die peripheren Endgruppen eines Dendrimers niedriger Generation (*hypercore*) angeknüpft. Gegenüber der normalen konvergenten Synthesestrategie werden die sterischen Probleme bei der Anbindung der Dendrimerarme an den Kern vermieden. Allerdings nimmt mit zunehmender Zahl reaktiver Gruppen am *hypercore* auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Strukturdefekten bei der Synthese zu. Jikei und Kakimoto gelang mit dieser Synthesevariante die Darstellung eines Polyamid-Dendrons der fünften Generation.¹⁶ Analog zur Merrifield-Peptidsynthese¹⁷ beschrieb Bradley¹⁸ eine Festphasen-Synthese von PAMAM-Dendrimeren bis zur 4. Generation. Durch Verankerung der wachsenden Dendrimere an ein Polystyrol-Polyethylenglycol-Resin Trägerharz (PS-PEG, z. B. Tenta-Gel) können die mit der Anknüpfung neuer Monomereinheiten verbundenen Reaktionen auf die Dosierung der Reagenzien und das Auswaschen des Monomerüberschusses reduziert werden, was die Aufreinigung erheblich vereinfachte. Die Abspaltung vom Trägerharz wurde durch den Einbau eines äusserst säurelabilen Linkers¹⁹ gewährleistet.

Dendrimere haben sich als eine neuartige Verbindungsklasse hochsymmetrisch aufgebauter Makromoleküle etabliert, welche die Eigenschaften kleiner Moleküle wie definierte Struktur mit den Eigenschaften von Polymeren wie hohe Molekulargewichte verbinden und füllen damit die Lücke, die bisher zwischen den kleinen Molekülen der Organik und den Kettenmolekülen der Polymerchemie bestand. Ihre iterative Darstellung stellt nicht nur ein effizientes symmetrisches Wachstumsprinzip dar, sondern kann auch sehr schnell zur Multiplikation funktioneller Gruppen führen. Dadurch werden diese

Verbindungen zu einer attraktiven Plattform chemischer Funktionalität. Daher verwundert nicht das große Interesse an diesen Verbindungen, was seit ihrer Entwicklung durch die jährlich steigende Anzahl von Publikationen deutlich wird, und Dendrimere mit zu den derzeit am intensivsten bearbeiteten Verbindungsklassen gehören. Inzwischen sind Dendrimere mit unterschiedlichsten Kernen, Verzweigungseinheiten und Endgruppen zugänglich. Es wurden vielfältige Dendrimergerüste auf organischer, metallorganischer und anorganischer Basis entwickelt. Einige Vertreter der PAMAM- und Polypropylen-Dendrimere werden bereits im Kilogramm-Maßstab hergestellt und kommerziell vertrieben.²⁰ Die Möglichkeit der vielfältigen Strukturvariationen bezüglich des Grundgerüsts als auch der peripheren Modifikationen, die Ausdehnung dieser Verbindungen bis in den Bereich mehrerer Nanometer und die Transportmöglichkeiten in und mit ihnen machen Dendrimere interessant für vielfältige Anwendungsbereiche (Bild 4)

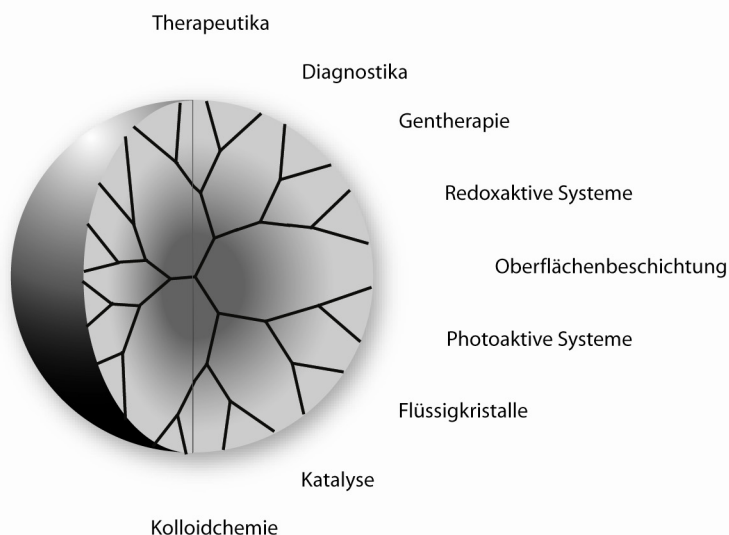


Bild 4: Anwendungsbereiche dendritischer Verbindungen

Aus ökonomischer Sicht liegt das wohl grösste Anwendungspotential von Dendrimern im medizinischen Sektor⁻²¹ und der Katalyse²². Vor allem im Bereich des Wirkstofftransportes (*drug delivery*) werden intensive Bemühungen unternommen.²³ Grosse Hoffnungen liegen in der Anwendung als Krebs⁻²⁴ und AIDS-Therapeutika²⁵. In der medizinischen Diagnostik werden Peptiddendrimere als Magnetresonanz-Imaging (MRI)-Kontrastmittel zur Abbildung von Blutgefässen, Organen oder Geweben eingesetzt.²⁶ Amphiphile dendritische Systeme können zur Nachahmung biologischer Zellmembranen verwendet werden.²⁷ Weitere Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Materialwissenschaften, wo Dendrimere auf ihre Eignung als Tonermaterialien und für Oberflächenbeschichtungen untersucht werden. Dendrimere finden Beachtung als flüssigkristalline²⁸, elektrolumineszierende^{29,31b} und redoxaktive Systeme³⁰ oder in der Nachbildung der Funktion des lichtsammelnden Antennenkomplexes³¹ von Photozellen.

Dendrimere sind seit über 25 Jahren bekannt. Zuerst nahm die Entwicklung dieses neuen Arbeitsgebietes einen sehr langsamen und dann mit Beginn der 90er Jahre einen nahezu exponentiellen Verlauf.³² War am Anfang das vorrangige Ziel die Synthese von Dendrimern hoher Generation, so wandelte sich mittlerweile das Interesse in Richtung funktionalisierter Verbindungen, anwendungsorientierten Aspekten und der Erforschung physikalischer Eigenschaften. Im Besonderen, die Frage nach einem radialen Dichteprofil in Dendrimern wird anhaltend kontrovers diskutiert. Viele synthetische Arbeiten wurden durch die Vorstellung angeregt, dass Dendrimere über eine dichte Schale und einen hohlen Kern verfügen (*dense-shell model*). De Gennes und Hervit verfassten die erste theoretische Abhandlung über Dendrimere. Ihren *Self-Consistent-Field* (SCF)-Rechnungen legten sie die Annahme zugrunde, dass jede aufeinander folgende Monomergeneration eine eigene Schale für sich beansprucht, die in einem größeren radialen Abstand vom Zentrum liegt als die vorherige und dass die Endgruppen vollständig in der Peripherie lokalisiert sind. Infolgedessen lieferten ihre Berechnungen Dichteprofile entsprechend dem Modell der dichten Schale mit einem globalen Minimum im Zentrum des Dendrimers und einem monotonen Anstieg der Segmentdichte hin zur Peripherie.³³ Kurze Zeit später führten Lescanec und Muthukumar die erste Monte Carlo (MC)-Simulation an Dendrimern durch.³⁵ Im Unterschied zu de Gennes SCF-Berechnungen wurde ein monoton zum Zentrum des Moleküls zunehmendes Dichteprofil gefunden (*dense-core model*). Weiterhin deutete das Dichteprofil auf die Rückfaltung (*backfolding*) der Endgruppen in hohle Bereiche des Dendrimergerüsts und auf keine lokale Begrenzung innerhalb der Peripherie. Naylor und Mitarbeiter beobachteten bei Moleküldynamik (MD)-Simulationen³⁴, die auf atomisierten Kraftfeldern basierten, beim Übergang von Generation G4 zu G5 einen Wechsel von stark asphärischen offenen zu dichten sphärischen Strukturen.³⁵ Götze und Likos reproduzierten diese Ergebnisse durch eine MC-Simulation. Für ein G9-Dendrimer wurde ein Strecken und Öffnen niedriger Generationen bis G4 beobachtet, um die große Monomeranzahl der achten und neunten Generation in den aufgeweiteten Hohlräumen unterzubringen (Bild 5).³⁶ Physikalisch kann die Rückfaltung durch die Flexibilität des dendritischen Gerüsts erklärt werden. Für Dendrimere hoher Generationen ist die ausschließliche Lokalisierung der Endgruppen in der Molekülperipherie unmöglich. Begründet wird das durch die exponentielle Zunahme der Endgruppen mit der Generationszahl gegenüber der Volumenzunahme aufeinander folgender Schalen nach nur einem Potenzgesetz. Unter der Annahme völlig flexibler Bindungen und unter Berücksichtigung des Entropiezuwachses falten die Endgruppen in das Dendrimerinnere zurück, wo sie als Folge der Streckung der inneren Generationen den verfügbaren Raum besetzen.³⁷

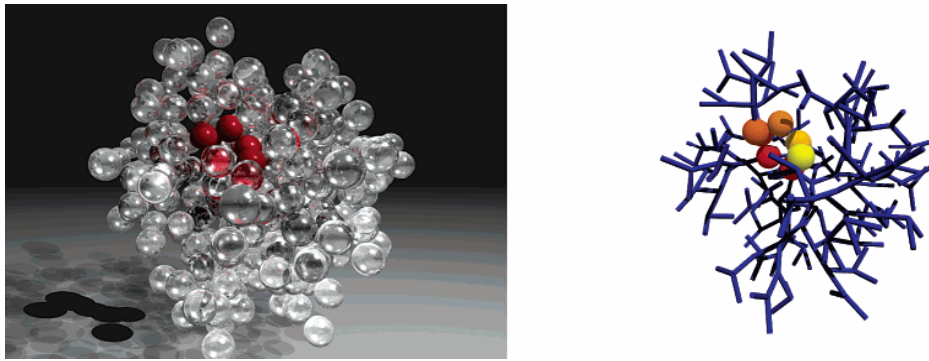


Bild 5: Simulation eines G6-Dendrimers, Links: Alle Monomereinheiten wurden als Kugeln dargestellt. Ein zurückgefalteter Zweig wurde rot eingefärbt, alle übrigen Monomereinheiten wurden als Glaskugeln visualisiert; der Schattenwurf verdeutlicht den zurückgefallenen Zweig in das Dendrimerinnere Rechts: Nur der zurückgefaltete Zweig wurde durch farbige Kugeln wiedergegeben (Abbildung aus Literatur 36)

Boris und Rubinstein bestätigten die Gültigkeit des Modells des dichten Kerns mit SCF-Berechnungen.³⁸ Im Gegensatz zu de Gennes und Hervit machten sie keine Annahmen über die Verteilung der Generationen. Eine weitere Computersimulation mit veränderter Simulationstechnik (Braunsche Dynamik, BD³⁹) folgte und stützte das Modell des dichten Kerns. Streu-Methoden, wie die Neutronenkleinwinkelstreuung⁴⁰ (*Small-Angle Neutron Scattering*, SANS) und die Röntgenkleinwinkelstreuung⁴¹ (*Small-Angle X-Ray Scattering*, SAXS) bekräftigten ebenfalls das Modell des dichten Kerns. Im Gegensatz zu flexiblen Dendrimeren mit einer kompakten, geschlossenen Struktur, nehmen struktursteife Dendrimere wie Moore's Phenylacetylen-Dendrimere¹³ oder Müllen's Polyphenylen-Dendrimere¹¹ eine gestreckte offene Struktur ein. Das gilt auch für geladene polare Dendrimere in Medien mit niedrigem pH-Wert. Wegen der starken Coulomb-Abstoßung zwischen den geladenen Einheiten nehmen die Moleküle eine offene *dense-shell* Konformation ein.⁴² Reversible Konformationsänderungen von Dendrimeren von einer kompakten *dense-core* Konformation bei hohem pH-Wert zu einer offenen *dense-shell* Konformation bei niedrigem pH-Wert wurde ebenfalls simuliert. Diese reversible Konformationsänderung konnte auch durch Variation der Salzkonzentration simuliert werden.⁴³ Die Zugabe von Salz beeinflusst die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen geladenen Segmenten. Eine erhöhte Salzkonzentration führt zu kleineren Debye-Abschirmungsparametern. Bei hohen Salzkonzentrationen (hohen Ionenstärken) sind die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen geladenen Bereichen so stark abgeschirmt, dass sich die Dendrimere verhalten, als wären sie neutral. Für diesen Fall wurde eine kompakte geschlossene und bei niedriger Ionenkonzentration eine gestreckt offene und solvensgefüllte Struktur ermittelt.

Einen direkten Einfluss auf die Dendrimerkonformation wird auch der Lösemittelqualität zugeschrieben. In schlechten Solventien wurde ein Schrumpfen der Moleküle bis zum nahezu kompletten Kollaps der Struktur festgestellt.⁴⁴

Abschließend lässt sich zusammenfassen, sowohl die Richtung des radialen Dichtegradienten als auch die Konformation von Dendrimeren ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Flexibilität und Polarität der Moleküle, Solvensqualität, Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke des umgebenden Mediums können Einfluss auf die Gestalt von Dendrimeren nehmen.

2 Aufgabenstellung und Motivation

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Synthese dendritischer Systeme sowohl mit elektronisch gekoppelten als auch entkoppelten Donor-Akzeptor Gruppen und dem sich anschließenden Studium photoinduzierter Ladungsübergänge an diesen Verbindungen. Die elektronisch gekoppelten Donor-Akzeptor-Systeme sollten unter Anwendung des so genannten Sonde-Dummy (*probe and dummy*)-Konzeptes⁴⁵ realisiert werden. Verschiedene Publikationen weisen darauf hin, dass flexible Dendrimere in neutralen und guten Solventien in der *dense-core* Konformation vorliegen und damit innerhalb des Dendrimergerüsts in Richtung Peripherie eine monoton abfallende Segmentdichte vorherrscht.³⁷ Für diese Systeme sollte sich durch das unterschiedliche Eindringen von Lösemittelmolekülen in das Innere der Dendrimerstruktur ein Lösemittelgradient ausbilden. Mittels Fluoreszenzspektroskopie sollte erstmals in flexiblen, sphärischen Dendrimern nicht nur die Existenz dieses Solvensgradienten sondern auch seine Richtung experimentell bestimmt werden.

Ein wichtiger Parameter der Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten von Chromophoren hat, wird der Umgebungspolarität zugeschrieben. Veränderungen der Mikroumgebung geeigneter Chromophore, die auf einer die elektronischen Zustände des Chromophors stabilisierende oder destabilisierende Wirkung des lokalen Mediums beruhen, können somit mit Hilfe der UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie analysiert sowie die Lösemittelabhängigkeit von solvatochromen und solvatokinetischen Effekten bestimmt werden. Durch einen ortsspezifischen Einbau solvatochromer Chromophore in die Dendrimerarchitektur sollte es daher möglich sein, fluoreszenzspektroskopisch Rückschlüsse auf die ortsabhängige, relative Lösemitteldichte der chromophoren Mikroumgebung zu ziehen und mit diesem Konzept die Richtung des Solvensgradienten zu bestimmen. Ein Fokus der vorliegenden Arbeit ist die Synthese einer Gruppe von Dendrimern mit generationsspezifisch integrierten Fluoreszenzsonden. Um die Gesamtstruktur der Dendrimere durch den Sondereinbau weitestgehend zu erhalten und somit unerwünschte und kaum quantifizierbare Verzerrungen des Polaritätsgradienten auszuschließen, sollten alle übrigen Generationen mit so genannten Volumendummies (Platzhaltern) ausgestattet werden, deren Platzbedarf dem der Sonde entsprechen (Bild 6). Um eine selektive Photoanregung der Sonden zu ermöglichen, sollten die Platzhalter gegenüber den Sonden kurzweilig verschobene UV-Absorptionsspektren aufweisen.

Bei Verwendung von Pyren als Basischromophor hat die Veränderung der Umgebungspolarität in den Fluoreszenzspektren nur eine Änderung der relativen

Intensität der Schwingungsfineinstrukturbanden zur Folge. Um verstärkte Effekte, wie solvatochrome und solvatokinetische zu beobachten, ist es erforderlich, basierend auf dem Pyren-Basischromophor ein *charge transfer* (CT) System aufzubauen. Hierfür sollten Akzeptoruntereinheiten kovalent mit dem Basischromophor verbunden werden. Modrakowski, Beinhoff, Weigel und Rettig studierten die solvatochromen Eigenschaften einer Reihe Akzeptor-substituierter Phenylpyrene. Sie beobachteten, dass Cyano-, Ester- und im Besonderen Diester-substituierte Phenylpyrene die größten solvatochromen Verschiebungen zwischen Absorptions- und Emissionsbande zeigen.⁴⁶ Daher lag es nahe, in der vorliegenden Arbeit Diester substituierte Phenylpyrene als Sonden-Basischromophor einzusetzen.

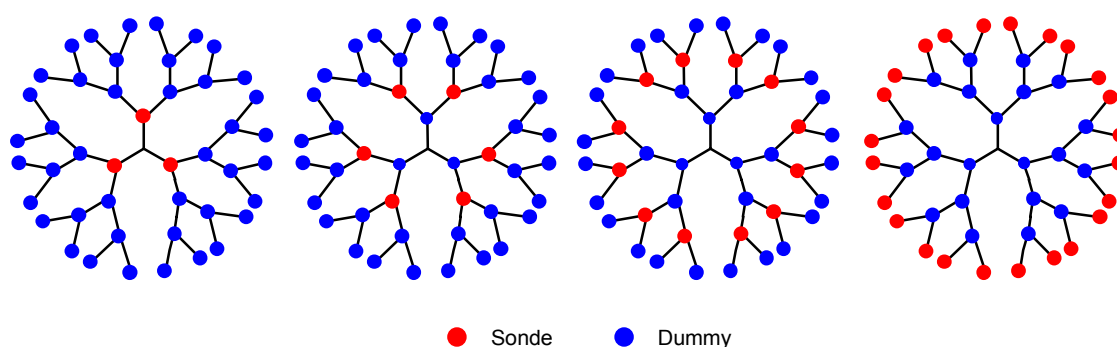


Bild 6: Schematische Darstellung eines Sets von G4 Dendrimeren mit generationsspezifisch ausgestatteten Fluoreszenzsonden und strukturähnlichen Platzhaltern

Ein zweites längerfristiges Ziel des vorliegenden Projektes ist die Untersuchung von photoinduziertem Ladungstransfer in sphärischen Dendrimeren, um einen gerichteten Mehrschritt-Elektronentransfer (ET) innerhalb des Dendrimergerüsts zu bewirken und so zu einem langlebigen, ladungstrennten Zustand zu gelangen, ähnlich wie er in der Natur bei der Photosynthese⁴⁷ stattfindet. Derartige Ladungstrennungen werden sowohl durch die Abstandsfunktion wie auch durch die Konformation des Gesamtsystems bedingt. Lange Lebensdauern ladungstrennter Zustände können dadurch realisiert werden, dass Donor und Akzeptor elektronisch entkoppelt und in größtmöglicher Distanz voneinander vorliegen. Dieses von der Natur praktizierte Prinzip des Elektronentransfers soll auf dendritische Verbindungen übertragen werden, bei denen als Kern ein Akzeptor und in die Peripherie Donoren kovalent eingeführt werden, so dass ein gerichteter Elektronentransfer von außen nach innen erfolgen kann. Die elektronische Entkopplung von Donor- und Akzeptoruntereinheiten kann durch den Einbau von σ - oder π -Brücken (*spacer*) zwischen Donor und Akzeptor realisiert werden.^{48,49} In Bezug auf flexible dendritische Systeme ist die Entkopplung durch Implementierung einer Alkylkette (σ -Spacer) zwischen Donor und Akzeptor vorzuziehen. Zunächst sollen verzweigte Modellverbindungen mit gleicher Akzeptoreinheit aber unterschiedlichen Donoruntereinheiten entwickelt, synthetisiert, charakterisiert und anschließend unter den

Fragestellungen auf die Ladungstrennung im angeregten Zustand, Einfluss der Brücke auf den Elektronentransfer sowie die Langlebigkeit des Elektronentransfers photo-physikalisch⁵⁰ untersucht werden.

Der Mehrschrittcharakter des Elektronentransfers könnte in Dendrimern höherer Generationen in einer weiterführenden Arbeit dadurch erzielt werden, dass in Richtung Kern in die einzelnen Dendrimerschalen Akzeptoren zunehmender Akzeptorqualität integriert werden, wodurch der Elektronentransfer nach einem so genannten Relais-Mechanismus erfolgen kann (Bild 7).

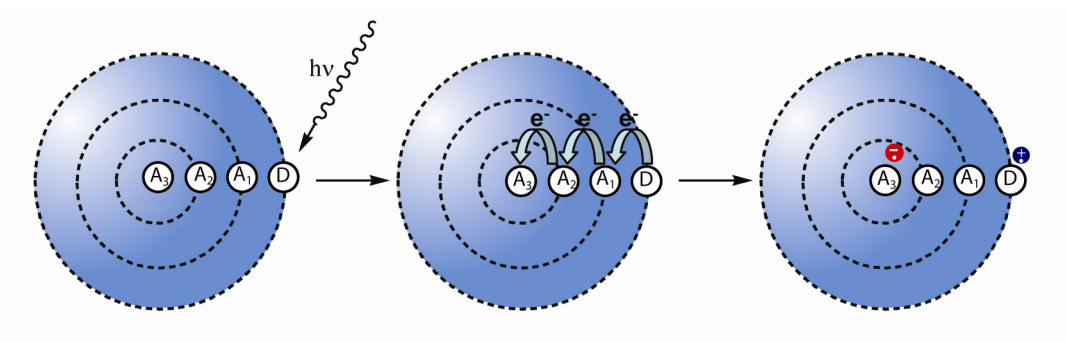


Bild 7: Schematische Darstellung eines photoinduzierten vektorialen, schrittweisen Elektronentransfers durch die Dendrimeraarchitektur, ausgehend vom peripheren Donor über Akzeptoren wachsender Akzeptorqualität in den Schalen zum Kern

3 Kenntnisstand

3.1 Photoaktive dendritische Systeme

3.1.1 Einführung

Strukturell betrachtet haben Dendrimere drei verschiedene Regionen – Kern, Äste und Peripherie. Chromophore Untereinheiten können in diesen Bereichen kovalent angebunden sein, sie können sich aber auch über nichtkovalente Bindungen in die Hohlräume des Dendrimergestütes „einnisten“ oder an der Dendrimeroberfläche assoziiert vorliegen (Bild 8).

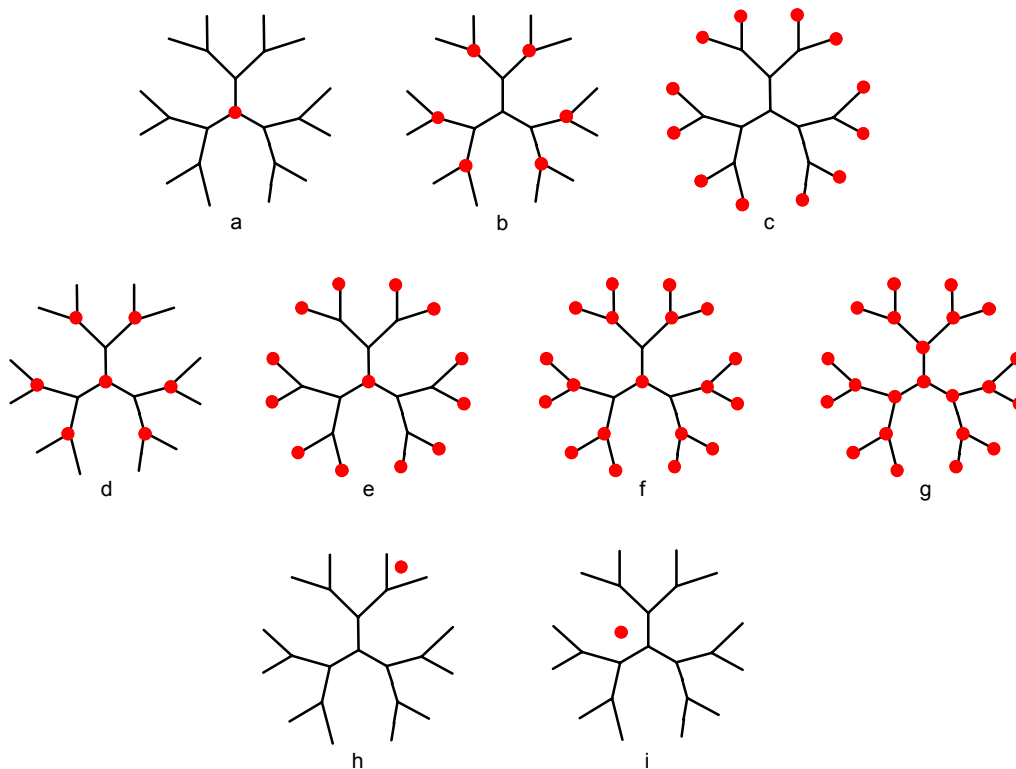


Bild 8: Schematische Darstellung der möglichen Lage der photoaktiven Einheiten im Dendrimer, kovalent und generationsspezifischer Einbau (a – c); kovalent und gemischter Einbau (d – g); nicht-kovalent gebunden (h – i)

Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften wie der Solvatochromie, Fluoreszenzlebensdauern und -quantenausbeuten dendritischer Systeme wurden unterschiedliche Chromophore eingeführt. Der Kern oder der fokale Punkt wurde z.B. mit Nitroanilin⁵⁷, Pyren^{58,59,61,62,64}, Tryptophan⁶⁰, Dansylgruppen⁶³ oder Anthracen⁶⁵ ausgestattet. Peripher sind u.a. Pyren^{66,67}, Dansyl-⁵¹, und Coumarin-Derivate⁷⁰ bekannt. Wenige Beispiele generationsspezifischer Fixierung chromophorer Gruppen wurden bisher

realisiert. Hier wurden vor allem Anthracen⁷² oder Pyren⁷³ kovalent im Gerüst angebunden.

Verschiedener Teilprozesse der natürlichen Photosynthese konnten mittlerweile nachgeahmt werden, hierfür wurden miteinander wechselwirkende Chromophore in die Dendrimerarchitektur integriert, um photochemisch induzierte Energie^{52a,54,79-83}- oder Elektrontransferprozesse^{52b,53,84-97} zu studieren. Zahlreiche Arbeiten beschreiben in diesem Zusammenhang dendritische Systeme mit Porphyrin⁵²- und/oder Rhutenium-Komplexen^{53,85a} als Kern oder gerüstgebundenen Perylen-Chromophoren^{54,76}.

Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen chromophoren Gruppen dendritischer Systeme wurden in Bezug auf Aggregationsverhalten⁸⁵, Micellenbildung^{55,59} und Wirt-Gast-Beziehungen^{56,82} untersucht. Bryszewska und Mitarbeiter untersuchten z. B. die Interaktion der Fluoreszenz-Sonden 1-(Trimethylammoniumphenyl)-6-phenyl-1,3,5-hexatrien-*p*-toluolsulfonat (TMA-DPH) und 12-(9-Anthroyloxy)stearinsäure (12-AS) mit PAMAM-Dendrimeren.⁵⁶ Es wurde gefunden, dass sich die 12-AS Moleküle im Dendrimerinnenraum einlagern, während die TMA-DPH Moleküle mit der Dendrimeroberfläche aggregieren und die Dendrimergröße keinen signifikanten Einfluss auf die Wirt-Eigenschaften hat.

3.1.2 Chromophore als Kern oder gebunden am fokalen Punkt

Hawker, Wooley und Fréchet synthetisierten ein Gruppe von Poly(arylether)-Dendronen (G1 – G6) und untersuchten als erste die Solvatochromie eines am fokalen Punkt gebundenen chromophoren *p*-Nitroanilinderivates in Abhängigkeit von der dendritischen Generation (Bild 9a).⁵⁷

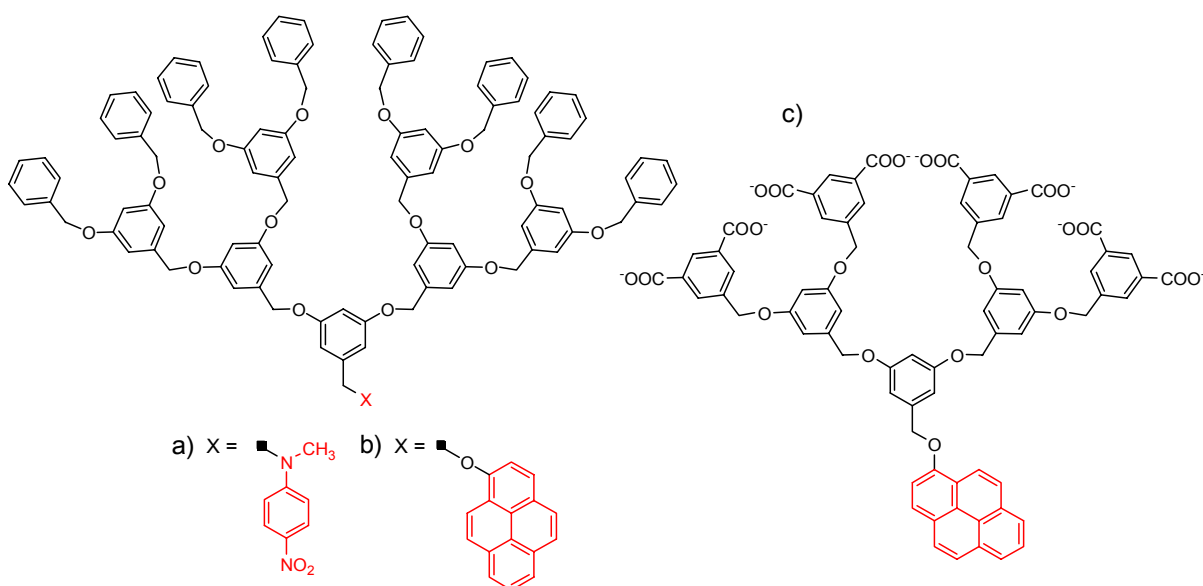


Bild 9: Fréchet-Typ-Dendronen, nach a) Hawker⁵⁷; b) Riley⁵⁸ und c) Arai⁵⁹

Beim Wechsel von der dritten zur vierten Generation wurde eine signifikante bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima in unpolaren Solventien wie Tetrachlorkohlenstoff oder Toluol festgestellt und mit einem konformativen Übergang von einer ausgedehnten offenen zu einer kompakten sphärischen Struktur begründet. Riley et al. funktionalisierten den fokalen Punkt von Fréchet-Dendronen (G1 – G4) mit Pyren und beobachteten eine ähnliche konformative Änderung wie Hawker (Bild 9b). In Acetonitril konnte bereits beim Wechsel von der zweiten zur dritten Generation eine kompaktere Struktur festgestellt werden.⁵⁸ Im Gegensatz zu Riley⁵⁸ funktionalisierten Arai und Mitarbeiter ihre Fréchet-Dendronen (G1, G2) mit peripheren Carboxylat-Gruppen (Bild 9c).⁵⁹ Sie beschrieben die Bildung von Micellen in wässriger Lösung durch Selbstorganisation. Die Pyren-Excimer-Fluoreszenz wurde als Indikator für die Aggregation der Dendren herangezogen. Ferner wurde eine verminderte Excimer-Fluoreszenz durch Zugabe organischer Solventien, wie Ethanol oder THF gefunden, was auf eine gehemmte Excimer-Bildung wegen kollabierender Strukturen hindeutet.

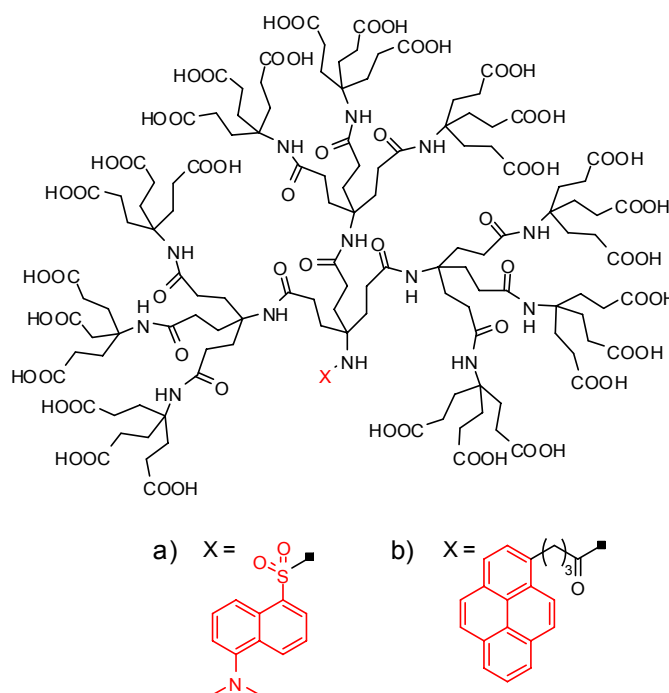


Bild 10: Dargestellte Newkome-Typ-Dendronen von Smith, Cordona, Pandey und Mohanty et al, hier nur Dendronen von, a) Cordona⁶¹ und b) Pandey⁶² gezeigt

Smith et al. veröffentlichten fokal modifizierte Newkome-Dendronen (G0 - G2) mit Tryptophan.⁶⁰ Ein erheblicher dendritischer Effekt konnte in nicht-Wasserstoffbrückenbildungs-Solventien festgestellt werden. In Cyclohexan wurde eine totale bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge von 10.5 nm zwischen den Generationen null und zwei beobachtet. Es wird angenommen, dass in nicht konkurrierenden Solventien intramolekular Wasserstoffbrücken zwischen den (C=O)-Gruppen der dendritischen

Oberfläche und den (N-H)-Gruppen des Tryptophan-Restes am fokalen Punkt ausgebildet werden und dadurch der dendritische Effekt verstärkt wird.

Die Synthese und Photophysik einer Serie wasserlöslicher Dendronen (G1 – G3) des Newkome-Typs mit verschiedenen fokal gebundenen Fluorophoren, wie Pyren^{61, 62} oder Dansyleinheiten⁶³, wurden durch Cardona und Pandey *et al.* studiert (Bild 10a, b). Bei beiden Chromophoren wurden bei Zugabe verschiedener Fluoreszenzlöcher mit zunehmender Dendrimergeneration erhöhte Fluoreszenz-Quantenausbeuten und längere Fluoreszenzlebenszeiten sowie eine fallende molare Absorption beobachtet. Dieses Verhalten ist größtenteils eine Konsequenz aus der Abnahme der strahlungslosen Zerfallsrate (*nonradiative decay rate*) aufgrund zunehmender Einkapselung der chromophoren Sonde mit steigender Dendrimergeneration. Ein geschütztes Newkome-Dendron (G2) wurden durch Mohanty *et al.* synthetisiert und am fokalen Punkt mit einer Pyreneinheit ausgestattet.⁶⁴ Photophysikalische Untersuchungen in wässriger Lösung zeigten eine starke Excimeremission, die auf ein Selbst-Assoziations (*self-association*)-Verhalten dieser Verbindungen zurück zu führen ist.

Thayumanavan und Mitarbeiter untersuchten an Fréchet-Typ-Dendrimern mit Anthracen als chromophorem Kern⁶⁵ die Fluoreszenz-Löscheffizienz unterschiedlich rigider Löschmoleküle in Bezug auf die Dendrimergeneration (Bild 11). Mit zunehmender Gene-

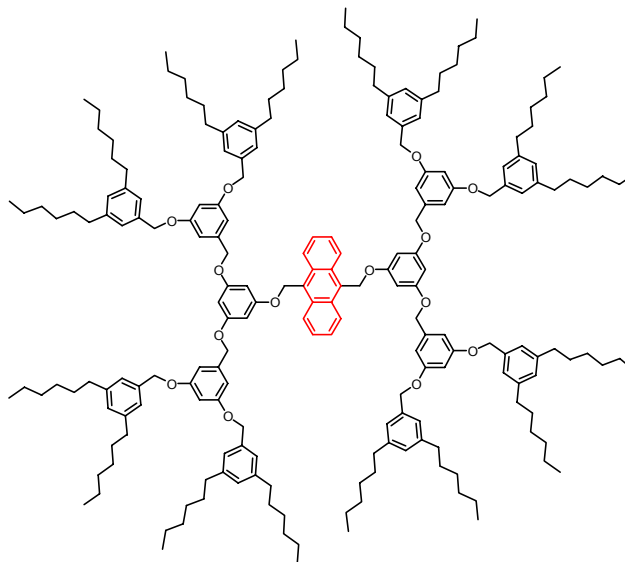


Bild 11: Fréchet-Typ-Dendrimer mit chromophoren Anthracen Kern, nach Thayumanavan⁶⁵

ration wurden signifikante Unterschiede im Löscherhalten beobachtet. Verglichen mit der dritten Generation wurde für die vierte Dendrimergeneration bei Verwendung von Triethylamin eine um 31% geringere Löscheffizienz gemessen. Weiterhin zeigten erste Untersuchungen, dass konformativ eingeschränkte Moleküle gegenüber mehr flexiblen Spezies einen besseren Zugang zum dendritischen Kern haben. Das könnte eine Folge

der Unterschiede in der konformativen Entropie der Löschmoleküle beim Passieren der Dendrimerinnenraum-Kanäle sein.

3.1.3 Chromophore in der Peripherie

Wilken und Adams synthetisierten durch Anwendung der konvergenten Strategie Polyester Dendrimere bis zur dritten Generation, bei denen selektiv pro Dendron jeweils nur ein Pyrenrest angebunden wurde (Bild 12a).⁶⁶ Sie prüften die konformative Dynamik dendritischer Verzweigungen durch Beobachtung der intramolekularen Excimerformation der Pyrenylendgruppen. Durch zeitaufgelöste Messungen der Excimer- und Monomer-Fluoreszenz konnte eine verstärkte Mobilität der Endgruppen mit wachsender Packungsdichte bei zunehmender Generation nachgewiesen werden.

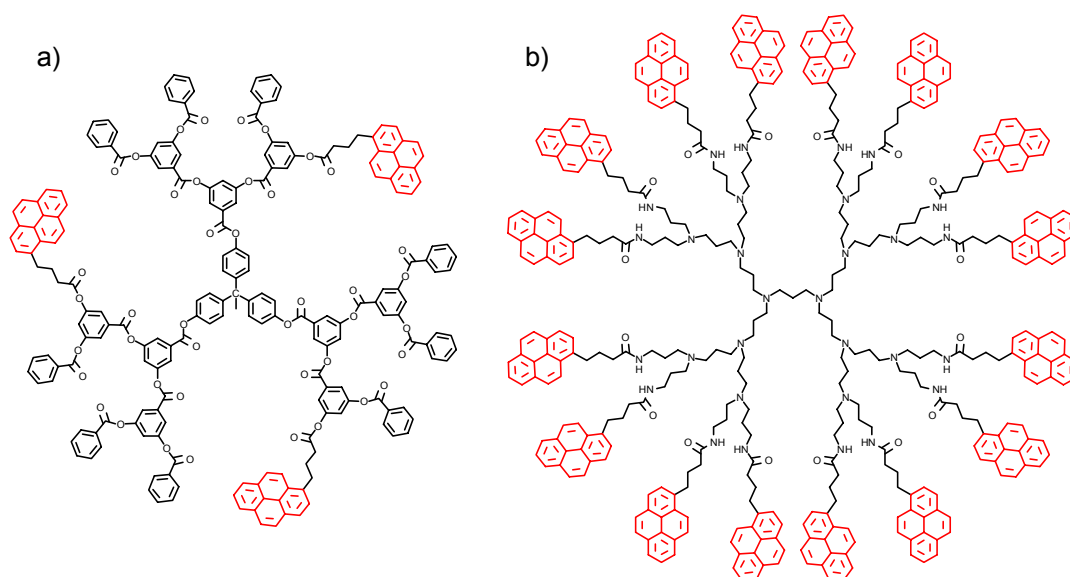


Bild 12: Dendrimere mit peripher gebundener Pyreneinheit, nach a) Wilken⁶⁶ und b) Crooks⁶⁷

Analoge Ergebnisse erzielten Baker und Crooks, die eine Reihe von PPI-Dendrimern mit an der Peripherie versehenen Pyrenen synthetisierten (Bild 12b).⁶⁷ Sie beobachteten mit steigender Dendronengeneration eine höhere Excimer-Fluoreszenz und führten das auf eine erhöhte sterische Überfüllung an der Oberfläche zurück.

Shinkai und Mitarbeiter berichteten über einfach zu synthetisierende Dendrimere mit peripher gebundenen Chromophoren (Bild 13a).⁶⁸ Zuerst wurde die Oberfläche eines PAMAM-Dendrimers der zweiten Generation mit Anthracenaldehyd behandelt und anschließend zum sekundären Amin reduziert. Danach wurde das monofunktionalisierte Dendrimer mit einem Boronsäurederivat zum lokal bifunktionalisierten Dendrimer umgesetzt. Das resultierende Dendrimer fungiert als Sensor für Saccharide und zeigt abhängig von Anzahl und Art der anwesenden Zuckermoleküle eine veränderte Fluoreszenzintensität.

Stewart und Fox statteten Polyether-Dendronen peripher mit Pyren- und Naphthyl-Resten aus (Bild 13b). Im Gegensatz zu den mit Pyren funktionalisierten Verbindungen zeigten die Naphthalen-Derivate keine intramolekulare Excimerbildung.⁶⁹

Aydinli *et al.* untersuchten die photophysikalischen Eigenschaften einer Serie Polyarylether-Dendronen mit an der Peripherie gebundenen Coumarin-Resten (Bild 13c).⁷⁰ Sie beobachteten, dass mit Verdopplung der Anzahl der Chromophore von einer zur nächsten Generation die Summe des absorbierten und emittierten Lichtes sich ebenfalls ungefähr verdoppelt.

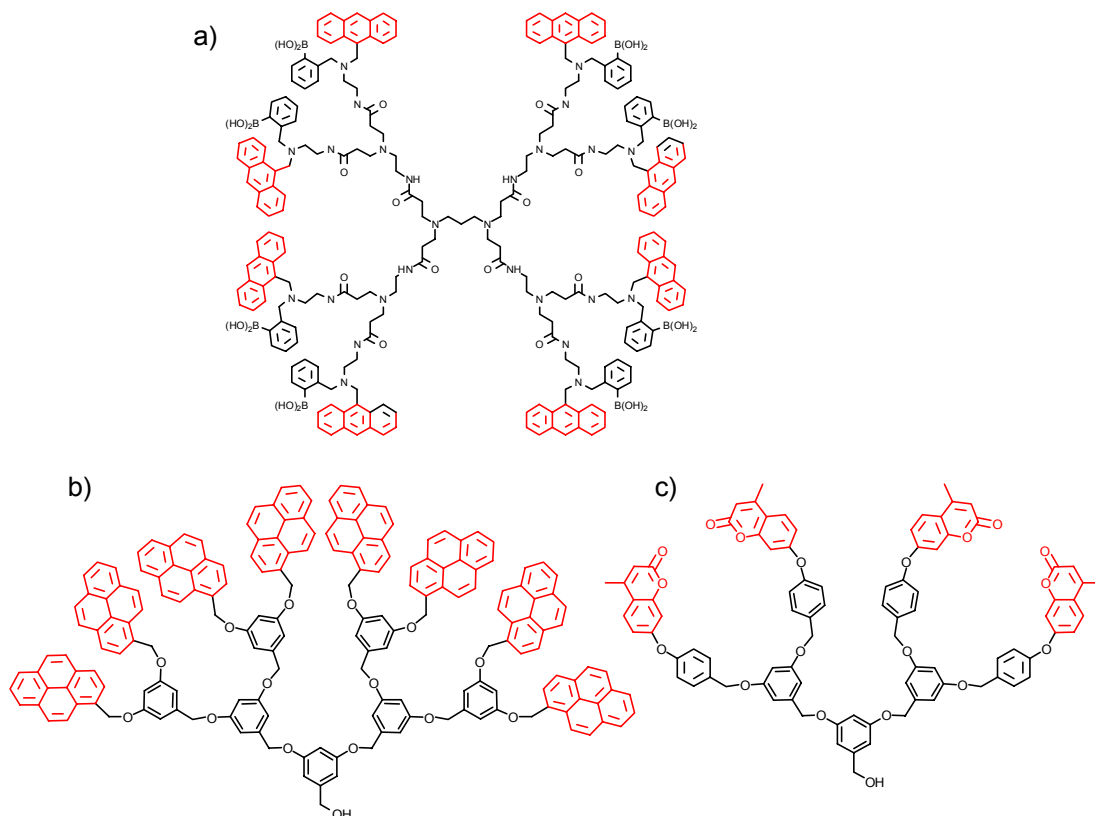


Bild 13: Dendrimer mit peripher gebundenem a) Anthracen, nach Shinkai⁶⁸; b) Pyren, nach Fox⁶⁹ und c) Coumarin, nach Aydinli⁷⁰

3.1.4 Chromophore generationspezifisch im Gerüst fixiert

Die periphere Funktionalisierung stellt unter synthetischen Gesichtspunkt den einfachsten Weg zur funktionellen Ausstattung von Dendrimern dar. Ebenso viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Einführung von Funktionen am Kern. Das Dendrimerrückgrat bleibt in den meisten Fällen ohne Funktion und dient nur als Träger der Peripherie. Bisher beschäftigen sich wenige Arbeitsgruppen mit dem Ziel dendritische Makromoleküle noch anspruchsvoller zu gestalten und im dendritischen Innerraum funktionelle Gruppen an definierter und vorbestimmter Stelle anzubinden.⁷¹

Schlüter und Rettig entwickelten das so genannte Sonde-Dummy-Konzept und die Strategie zur Synthese von Dendrimern auf Pyren basierenden generationsspezifisch fixierten solvatochromen Fluoreszenzsonden.^{45a-e} Es wurden unterschiedliche Akzeptor-substituierte Phenylpyren Sondenmodellssysteme synthetisiert, bezüglich ihrer fluoreszenzspektroskopischen und solvatochromen Eigenschaften vermessen und ihre Eignung auf selektive Anregung gegenüber strukturverwandten Dummy-Modellsystemen überprüft. Es konnte gezeigt werden, dass Cyano-, Ester- und im Besonderen Diester-substituierte Arylpyrene auf Grund der hohen *charge transfer* Charaktere ihrer angeregten Zustände und dem ausgeprägten solvatochromen Verhalten als Fluoreszenzsonden geeignet sind. Eine Gruppe von zwei G2-Dendronen mit entgegengesetzt lokalisierten Sonden- und Dummy-Baueinheiten wurde durch Anwendung der konvergenten Strategie synthetisiert (Bild 14a). Die eingebundenen Sonden konnten selektiv photoangeregt werden und zeigten eine ähnliche solvatochrome Verschiebung wie die freien Sonden in einer homogenen Lösemittelumgebung.

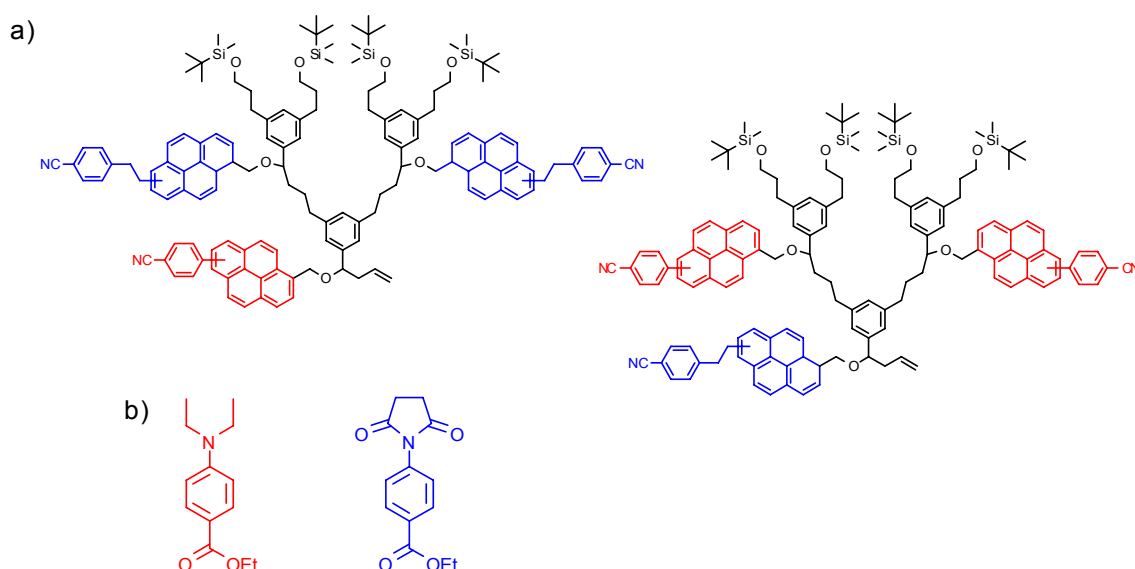


Bild 14: Sonde-Dummy-Konzept nach Schlüter, a) generationsspezifische Fixierung solvatochromer Sonden in Dendronen der zweiten Generation^{45a} und b) Modellsysteme für Sonde und strukturverwandtem Dummy^{45d}

Hecht synthetisierte und studierte die photophysikalischen Eigenschaften eines Paares von spektroskopisch aktiver Sonde und spektroskopisch inaktivem Dummy.^{45d} Im Gegensatz zu Schlüter wurde Ethylbenzoat als Grundkörper für die sterisch ähnlichen, aber sich optisch verschieden verhaltenden Modellverbindungen verwendet (Bild 14b).

Modrakowski *et al.* berichtete über die Synthese eines Polyamid-Dendrimers mit Untereinheiten von Pyrenchromophoren sowohl in der ersten als auch in der zweiten Generation und einem tetrafunktionalen Pyrenkern.^{45c} Durch orthogonale Schutzgruppenstrategie der verwendeten Carbonsäure- und Aminoderivate wurde der konvergente Dendronenaufbau realisiert. Im finalen Schritt wurde mit dem durch Stille-

Kupplung aus Tetrabrompyren mit einem Biphenylstanylderivat synthetisierten tetrafunktionalem Pyrenkern zum Dendrimer umgesetzt.

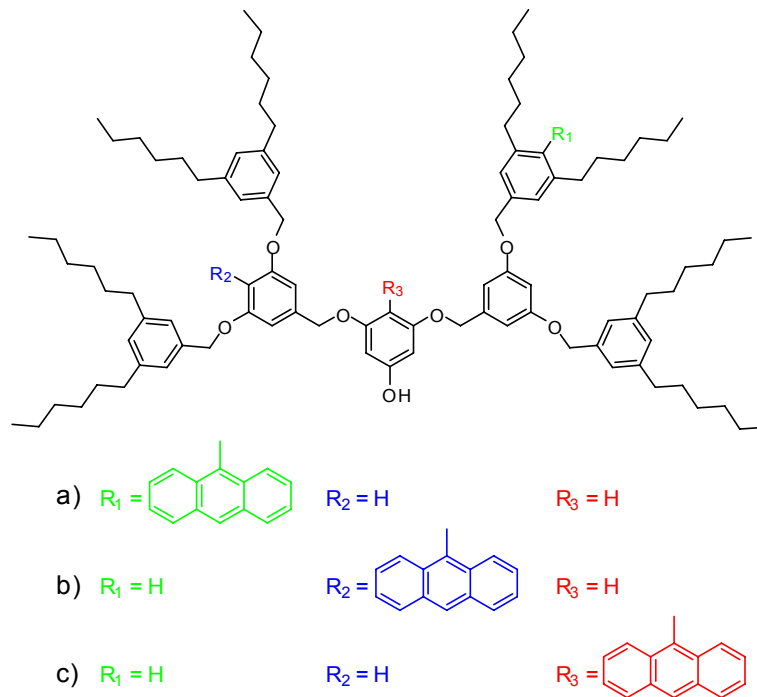


Bild 15: Fréchet-Dendronen mit generationsspezifischer Anbindung chromophorer Anthraceneinheiten, nach Thayumanavan⁷²

Eine alternative Methode zur kovalenten Integration von Chromophoren in jede Dendrimergeneration wurde durch Thayumanavan und Mitarbeiter veröffentlicht.⁷² Durch Fluoreszenz-Lösch-Untersuchungen wurde die Zugänglichkeit generationsspezifisch angebrachter Anthracen-Sonden in konvergent aufgebauten Fréchet-Dendronen untersucht (Bild 15).

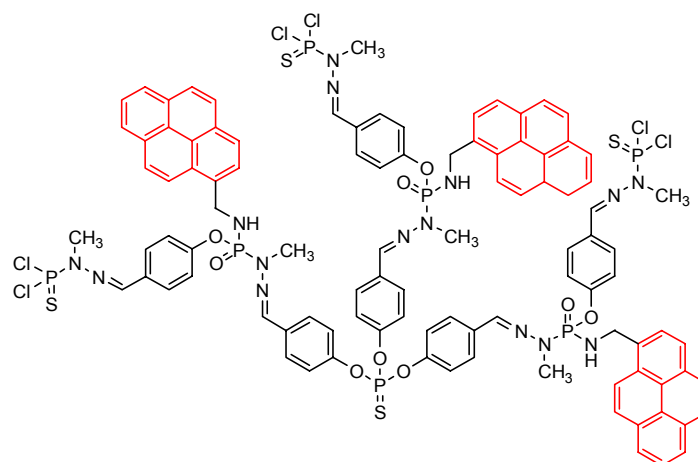


Bild 16: Phosphazene-Dendron mit generationsspezifisch eingeführten Pyren, nach Majoral⁷³

Caminade, Majoral und Mitarbeiter⁷³ publizierten einen neuen Weg für die interne Funktionalisierung von Dendrimeren. Während des divergenten Dendrimerwachstums

wurde der Dendrimerinnenraum mit Allyl- oder Pyrenderivaten funktionalisiert (Bild 16). Sie nutzten in phosphorhaltigen Dendrimeren zur Funktionalisierung des Dendrimerückgrates die selektive Reaktion einer von zwei peripheren Endgruppen und die verbleibende zur Fortführung des Dendrimeraufbaus. Selektiv wurde mit nur einem Chlorsubstituenten jeder $P(S)Cl_2$ oder $P(O)Cl_2$ Endgruppe mit Amiden und Hydraziden funktionalisiert und anschließend mit der verbleibenden P-Cl Funktion die nächste Dendrimergeneration aufgebaut.

3.1.5 Energiegradient, Energietransfer und Lichtsammelsysteme

Die spezifische Struktur von Dendrimeren ermöglicht es, Dendrimere so zu funktionalisieren, dass geeignete, miteinander wechselwirkende Chromophore um ein zentrales Reaktionszentrum angeordnet werden können. Diese Anordnung der terminalen und/oder gerüstgebundenen Chromophore kann zu einem großen Gesamtquerschnitt zur Energieaufnahme führen. Der Energietransfer von den terminalen Chromophoren über

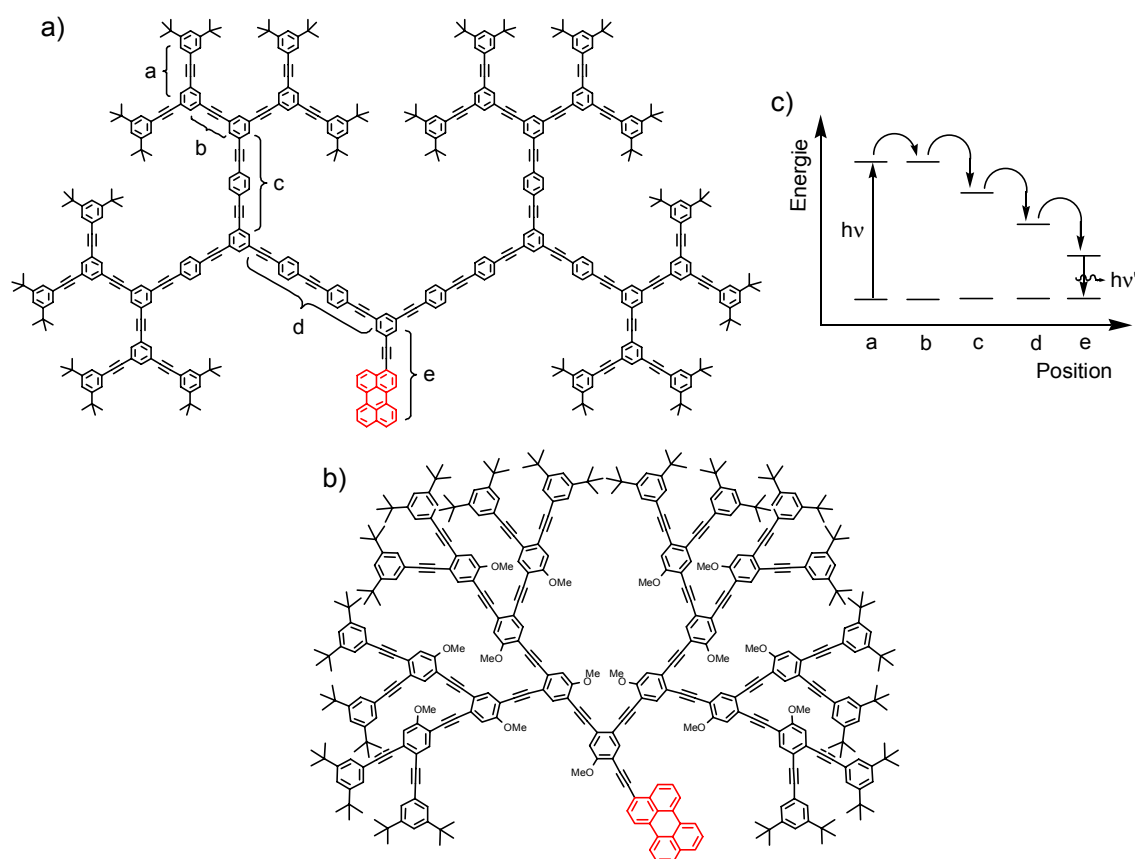


Bild 17: Phenylacetylen-Dendronen a) symmetrisch, nach Moore⁷⁶; b) unsymmetrisch, nach Mellinger⁷⁷ und c) Kaskaden-Energiediagramm des symmetrischen Dendrons, nach Moore⁷⁶

das Dendrimergerüst zum Kern erfolgt sehr schnell und effizient, so dass nur dieser emittiert. Durch den Energietransfer wird die breite Absorption des Gesamtsystems in eine schmale Emission des zentralen Farbstoffkerns gewandelt, wodurch diese Systeme

als molekulare Linsen wirken. Verschiedene natürliche Antennensysteme bestehen aus cyclischen Anordnungen von Chromophoren wie Chlorophyll und Carotenoiden.⁷⁴ Energietransfer in dendritischen Systemen wurde bereits intensiv von verschiedenen Gruppen untersucht. Balzani und Mitarbeiter verwendeten eine Serie multichromophorer Dendrimere mit unterschiedlichen Metall-Polypyridin-Komplexen als Baueinheiten, die einen intramolekularen Energietransfer in Lichtsammelsystemen ermöglichen.⁷⁵

Moore *et al.* beschrieben konvergent synthetisierte symmetrische Phenylacetylen-Dendrone mit fokal gebundenem Perylen-Chromophor, der als lichtsammelnde Antenne fungiert (Bild 17a).⁷⁶ Es konnte ein Energie-Gradient von den peripheren Gruppen in Richtung Zentrum festgestellt werden, so dass diese dendritischen Systeme als Energie-Trichter wirken (Bild 17c). Melinger *et al.*⁷⁷ und Atas *et al.*⁷⁸ berichteten später über unsymmetrische Phenylacetylen-Dendronen, die eine *o/p*-Verknüpfung aufweisen (Bild 17b). Für diese unsymmetrischen Verbindungen konnten wie für die symmetrischen all *meta* verknüpfte Phenylacetylen-Dendronen von Moore hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und eine weitreichende Energietransfer-Quanteneffizienz bestimmt werden.

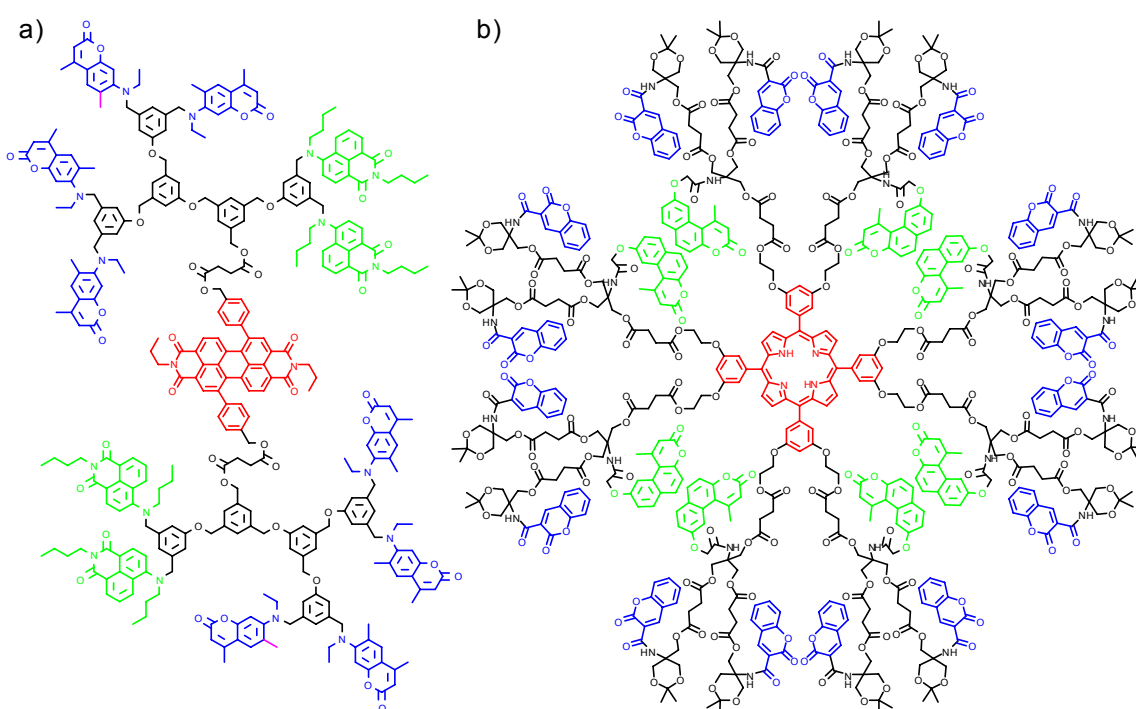


Bild 18: Nach Fréchet: Kaskaden-Energietransfer von der Peripherie über gerüstverankerte Chromophore zum kovalent gebundenen a) Perylen-Kern⁷⁹ und b) Porphyrin-Kern⁸⁰

Fréchet und Mitarbeiter führten umfassende Untersuchungen zum Kaskaden-Energietransfer in konformativ flexiblen Polyarylether-Dendrimern mit den Farbstoffdonoren Coumarin 2 am dritten, Fluorol am zweiten Verzweigungspunkt und einem Perylenbis(dicarboximid)-Akzeptor als Kern durch (Bild 18a).⁷⁹ Es wurde ein bevorzugter Energietransfer vom Coumarin zu Fluorol und vom Fluorol zum Perylen-Kern

beobachtet. Der direkte Energieübergang vom Coumarin zum Perylen ist zum einen wegen der geringen spektralen Überlappung der Coumarin-Fluoreszenz und der Kern-Absorption und zum anderen wegen der ansteigenden interchromophoren Donor-Akzeptor-Distanz nicht begünstigt. Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete kürzlich über die divergente Synthese intern funktionalisierter Dendrimere mit zwei schichtweise angeordneten Donorchromophoren um einen Porphyrin-Kern als Akzeptor (Bild 18b).⁸⁰ Eine Gruppe von Naphthopyranon-Farbstoffen wurde im Innenraum angebracht und ein weiteres Ensemble von Coumarin-Chromophoren in der angrenzenden äußeren Schicht. Mit diesem modularen synthetischen Aufbau wurde auf molekularer Ebene ein lichtsammelnder Antennenkomplex nachgebildet. Energietransfer-Untersuchungen an Lichtsammelsystemen mit flexiblem Dendrimergestüt erweisen sich häufig als kompliziert, weil konformative Mobilität zu unerwünschter chromophorer Interaktion wie Aggregation, Excimerbildung oder Farbstoff-Selbstlöschung führen kann. Müllen und Mitarbeiter entwickelten Dendrimere auf Polyphenylenbasis (Bild 19a).⁸¹ Bei diesen rigiden Verbindungen konnte die Rückfaltung der dendritischen Verzweigungen in den Dendrimerrinnenraum reduziert werden, außerdem wurde keine Selbstlöschung der eingebundenen Chromophore beobachtet. Ein multichromophores, globulares Polyphenylen-Dendrimer der dritten Generation mit Terryendiimid (TDI) Chromophor als Kern,

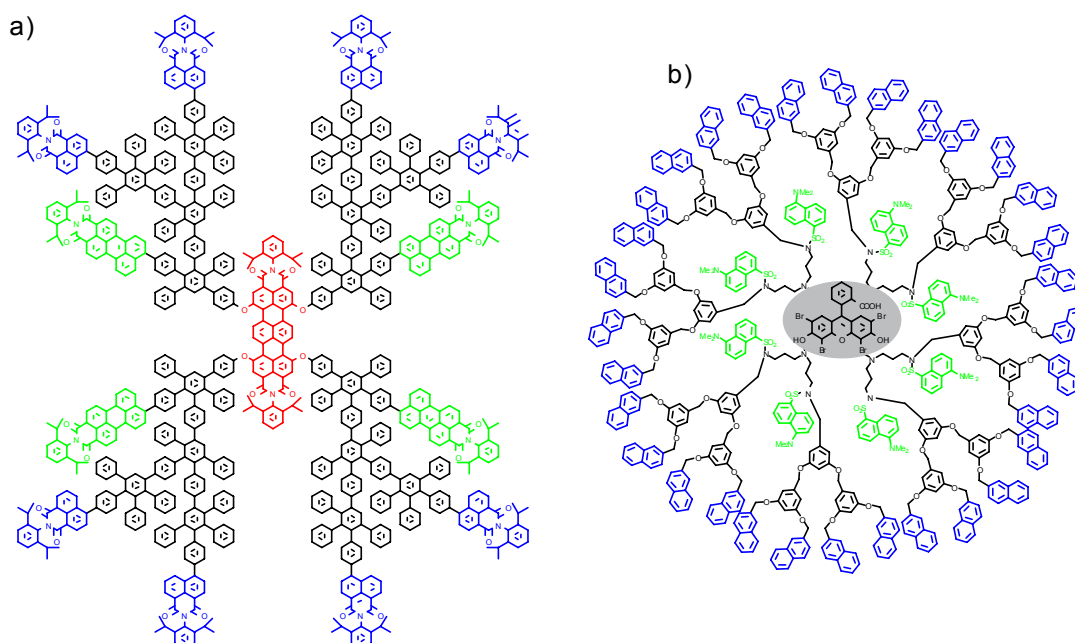


Bild 19: Kaskaden-Energietransfer von der Peripherie über gerüstverankerte Chromophore a) intramolekular zum kovalent gebundenen Kern, nach Müllen⁸¹ und b) intermolekular zum eingelagerten Gastmolekül, nach Vögtle⁸²

vier Perylenmonoimid (PMI) Chromophore im Gerüst und acht Naphthalenmonoimid (NMI) Chromophore an der Oberfläche wurde synthetisiert und der intramolekulare Förster Resonanz Energietransfer (FRET) untersucht. Die spektral unterschiedlichen

Chromophore an Peripherie und Gerüst absorbieren Licht über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums und transferieren ihre Anregungsenergie entweder direkt oder schrittweise durch FRET schließlich auf den Kern. Ausschließlich der Kern emittiert und zwar hauptsächlich Licht im roten Bereich des Sichtbaren. Dadurch wird dieses multichromophore System zu einem effizienten Lichtsammler. Vögtle, Maestri, Balzani und Mitarbeiter erzielten dagegen einen effizienten Kaskaden-Energietransfer, durch intramolekulare Energieübertragung von 32 peripher verankerten Naphthalen-Donorchromophoren auf acht intern gebundene Dansyl-Donorchromophore, gefolgt von einem intermolekularen Energietransfer der Dansylkomponenten auf ein lumineszierendes Eosin-Gastmolekül innerhalb der Dendrimerkavität (Bild 19b).⁸²

Campagna und Mitarbeiter beschrieben die Synthese eines tetranuklearen heterometallischen dendritischen Antennenkomplexes, in welchem multinukleare Metallodendronen von reinen organischen Chromophoren umgeben sind.⁸³ Drei Schichten von Chromophoren wurden in die Dendrimerarchitektur integriert. Der Kern beinhaltet einen auf Osmium basierenden Chromophor, die erste Generation drei Ruthenium-Chromophore, an die sechs Pyrenreste angebunden sind.

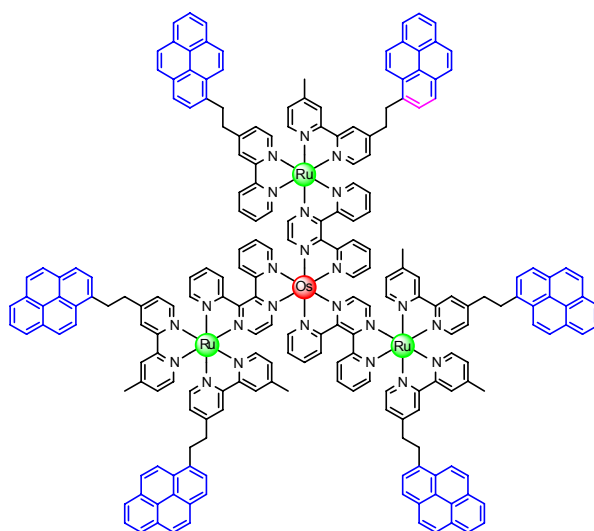


Bild 20: Tetranuklearer heterometallischer Antennenkomplex, nach Campagna⁸³

3.2 Elektronentransfer in dendritischen Systemen

Abstandsabhängige photochemische Interaktionen zwischen Chromophoren sind von bedeutendem Interesse, in Bezug auf langlebige ladungstrennte Zustände in natürlichen und künstlichen Systemen.⁸⁴ Elektronentransfer ist der Schlüsselprozess der natürlichen Photosynthese. Die Mehrschritt Natur des Elektronentransfers bei der natürlichen Photosynthese ergibt sich aus dem Zusammenspiel unterschiedlicher Chromophore mit abgestufter Elektronenakzeptorwirkung. Das ist der von der Natur

angewandte Trick, um die Quantenausbeute der Ladungstrennung zu maximieren. Hauptsächlich wird das dadurch erreicht, dass die mit dem Übergang in den angeregten Zustand verbundene Ladungstrennung schneller abläuft, als der mit der Ladungsrekombination verbundene Desaktivierungsschritt zurück in den Grundzustand. In den natürlichen Photosyntheseapparaten, wie dem Chlorophyll liegen Reaktionszentren vor, in denen Kaskaden gerichteter Elektronentransfer-Prozesse über eine Kette gleicher Chromophore stattfinden. Die ungewöhnliche molekulare Architektur dendritischer Makromoleküle bietet daher ein geeignetes Gerüst für den ortsspezifischen Einbau einer Vielzahl redoxaktiver Funktionalitäten zur Induzierung eines gerichteten Energie- und Ladungstransfers zwischen peripheren und/oder gerüstverankerten Gruppen und Kern. Neben der Nachahmung der natürlichen Photosynthese hat die vektorielle, intramolekulare Ladungsübertragung Potential in der Anwendung als Dünnschicht-Transistor und optischem Datenspeicher. An Systemen die zum Lochtransport neigen, besteht ein signifikantes Interesse in der Anwendung als organische Licht emittierende Dioden (OLED). Bei Systemen, die dagegen stabile Radikationenpaare bilden, liegt der Interessenschwerpunkt in der Anwendung als organische Ferromagneten. Der weit reichende Elektronentransfer durch kovalent und supramolekular⁸⁵ verbrückte molekulare Strukturen zwischen einem Donor und einem Akzeptor wurde wiederholt theoretisch^{86,87} und experimentell⁸⁸ erforscht. Elektronentransfer kann inter- und intramolekular durch den Raum⁸⁹ (*through-space*) oder intramolekular über Bindungen⁹⁰ (*through-bond*) in flexiblen und rigiden⁹¹ dendritischen Makromolekülen erfolgen.

Moore und Mitarbeiter untersuchten den photoinduzierten Elektronentransfer einer Reihe von Dendronen mit Tolanssegmenten, die als Elektronenakzeptoren fungieren und fokal gebundener *p*-Dimethoxybenzoleinheit als Elektronendonator mit Gleichgewichts- und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie.⁹² Bei Dendronen niedriger Generation wurde mit zunehmender Lösemittelpolarität die gewöhnliche bathochrome Verschiebung beobachtet, bei Dendrimeren höherer Generation wurde eine ungewöhnliche spektrale Verschiebung in unpolaren Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Beim Wechsel von Cyclohexan zu *n*-Pentan wurde für das Dendron der fünften Generation eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von 41 nm gemessen. Die Fluoreszenzmaxima werden hauptsächlich durch die Lösemittelpolarität und das Dipolmoment des *charge-transfer* Zustandes beeinflusst. Da in diesem Fall die Lösemittelpolarität offensichtlich keinen Einfluss auf die spektrale Verschiebung hat, ist diese ungewöhnliche bathochrome Verschiebung wahrscheinlich auf ein größeres Dipolmoment des *charge transfer*-Zustandes als Resultat eines größeren Abstandes der getrennten Ladungen in *n*-Pentan zurückzuführen. Eine Ursache dafür könnte eine Größen- und Formänderung der

Dendronen beim Übergang zu höheren Generationen sein, die durch Form und Größe der Lösemittelmoleküle maßgeblich mit beeinflusst wird.

Fox und Mitarbeiter statteten den fokalen Punkt von Fréchet-Dendronen mit *N,N*-Dimethylaminobenzol als Elektronendonator aus und funktionalisierten die Peripherie mit Pyren, das in diesem Fall als Elektronenakzeptor wirkt (Bild 21).⁹³ Mit dieser Anordnung der Chromophore gelang ein intramolekularer Elektronentransfer vom fokalen Donor zur Peripherie.

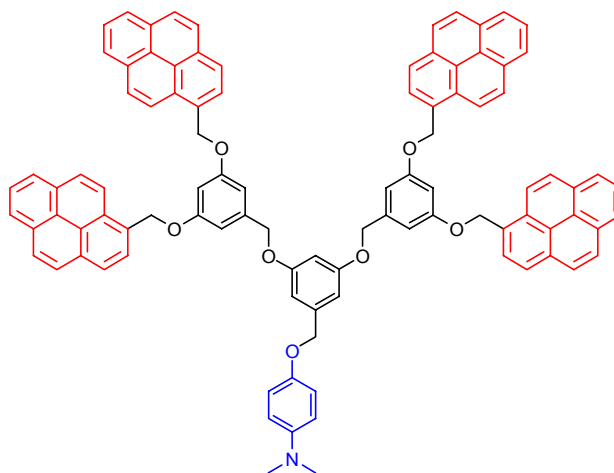


Bild 21: Fréchet-Dendron mit fokalem Donor und peripheren Akzeptorsegmenten, nach Fox⁹³

Elektronenakzeptoren wie 4,4'-Dimethylbipyridinium auch bekannt als Methylviologen (MV²⁺) und verwandte Verbindungen wie 4,4'-Dibenzylbipyridinium, welches auch als Benzylviologen (BZV²⁺) publik ist, wurden ausführlich in chemischen und elektrochemischen Redoxprozessen untersucht und wiederholt mit Fréchet-Dendronen kombiniert, die Dimethylenoxybenzol-Einheiten enthalten, die sowohl potentielle Fluoreszenz- als auch Elektronendonor-Eigenschaften besitzen.⁹⁴ Ceroni *et al.* studierten eine Familie von Dendrimeren mit 4,4'-Dimethylbipyridinium-Kern und 1,3-Dimethylenoxybenzol-Dendronen bis zur dritten Generation (Bild 22a). Die elektrochemischen Ergebnisse zeigten keine signifikante Hinderung des Elektronentransfers von den Dendronen zum Kern.⁹⁵ Infolge von Ladungstransfer-Interaktionen zwischen dem Dendrimergerüst und dem Kern wurde die ausgeprägte Fluoreszenz der 1,3-Dimethylenoxybenzol-Einheiten der Dendrimeräste komplett gelöscht. Der Akzeptorkern des Dendrimer der dritten Generation wurde mit einem geringeren negativen Potential reduziert, was die Rückfaltung der Dendronen um den Kern suggeriert. Die Größe der dendritischen Komponente beeinflusst die Rückfaltungstendenz. Mit Verringerung des Donor-Akzeptor-Abstandes wird der Elektronentransfers nicht nur durch die Bindungen, sondern auch durch den Raum erfolgen. Ong *et al.* verglich eine Serie von Fréchet- und Newkome-Dendronen mit jeweils fokal kovalent angebundener Viologen-Gruppe.⁹⁶ Bei analoger

Dendrimergeneration wurde eine schnellere Einkapselung des redoxaktiven Viologen-Restes beobachtet. Die Änderung des elektrochemischen Reduktionspotentials mit ansteigender Dendrimergeneration ist im Falle der Newkome-Dendronen ausgeprägter, da diese bedingt durch die im dendritischen Gerüst enthaltenen Amidgruppen einen polaren Innenraum aufweisen. Ein anderes Konzept präsentierten Aida und Mitarbeiter, die zweifach positiv geladene Akzeptoreinheiten (Methylviologen, MV^{2+}) an der Oberfläche von Fréchet-Typ-Dendrimern mit chromophoren Metalloporphyrin-Kern komplexierten.⁹⁷ Sie beobachteten die Fluoreszenzlöschung des Zink-Porphyrins durch das Methylviologen (MV^{2+} , Elektronenakzeptor) als Resultat eines weit reichenden photoinduzierten Elektronentransfers durch das Dendrimergüst.

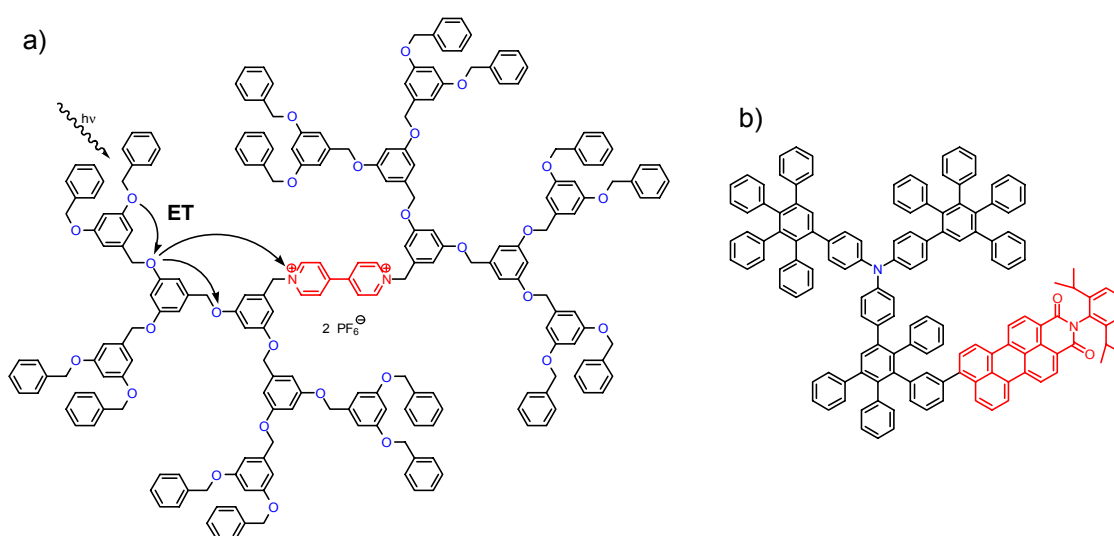


Bild 22 Dendrimere mit Donor und Akzeptor Gruppen, mit a) Elektronendonator-Dimethylenoxybenzol-Einheiten im Gerüst und Methylviologen-Kern als Elektronenakzeptor⁹⁵ und b) Triphenylamin-Donorkern und Perylenimid-Akzeptor in der Peripherie⁹¹

Lor *et al.* demonstrierten die Bildung eines langlebigen Radikationenpaares nach einem photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer in einem rigiden Dendrimer erster Generation mit Triphenylamin-Donorkern und einem peripheren Perylenimid-Akzeptor (Bild 22b).⁹¹ Trotz der grossen Donor-Akzeptor-Distanz erfolgt der Elektronentransfer nach dem *through-space* Mechanismus.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Das Sonde-Dummy-Konzept

4.1.1 Fluoreszenzsonden

Bei der Auswahl geeigneter Fluoreszenzsonden sind verschiedene Schlüsselanforderungen zu berücksichtigen: ihre Fluoreszenzeigenschaften müssen stark von der Umgebungspolarität abhängen, auch bei zahlenmäßiger Überlegenheit der Platzhalter müssen die Sonden selektiv anzuregen sein und eine signifikant unterschiedliche Emission (starke Solvatochromie) bei Änderung der Polarität der Mikroumgebung aufweisen sowie eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute liefern. Weiterhin muss die Verträglichkeit mit der für das Zieldendrimer gewählten Synthesestrategie gewährleistet sein. In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Fluoreszenzsonden aus direkt gekoppelten Donor-Akzeptor Systemen aufgebaut. Im Falle der Phenylpyrene fungiert die Pyrenylgruppe als Donor und das substituierte Phenylsegment als Akzeptor (Bild 23). Neben der Verstärkung der photophysikalischen Effekte des Pyrenbasischromophors dienen die funktionellen Gruppen der Akzeptoruntereinheiten zum Dendrimeraufbau und fungieren innerhalb des Dendrimergerüsts als Verzweigungspunkte. Zur räumlichen Trennung von Sonden- und Dummykomponenten im Dendrimer wurden Propylketten als Brückenglieder (*spacer*) eingeführt.

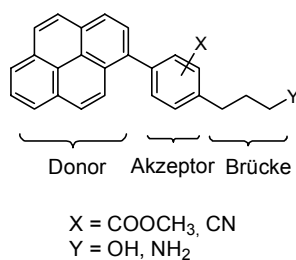


Bild 23: Schematische Darstellung potentieller Fluoreszenzsonden mit elektronisch gekoppelter Donor- und Akzeptoruntereinheit

Fluoreszenzspektroskopisch soll die Mikroumgebung von in das Dendrimergerüst ortsspezifisch eingebauten Fluoreszenzsonden abgetastet werden. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie sind bereits geringfügige Änderungen der Umgebungspolarität des gelösten Chromophors detektierbar. Dominant wird die Umgebungspolarität durch das umgebende Lösemittel, als auch durch Beiträge von Wechselwirkungen des Chromophors mit dem polaren dendritischen Netzwerk gespeist. Die Fluoreszenzemission erfolgt bei einer kleineren Frequenz als die Absorption, da die Emission erst nach Abgabe

eines Teils der Anregungsenergie an die Umgebung stattfindet. Absorption und Fluoreszenz haben nur näherungsweise Spiegelbildcharakter, da der so genannten 0-0-Übergang im Absorptions- und Emissionsspektrum nicht identisch sein muss. Der Grund hierfür ist die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung, die in beiden Fällen unterschiedlich sein kann. Die Absorption erfolgt aus einer Umgebung, die für den Grundzustand des Moleküls charakteristisch ist, während die Fluoreszenz aus der Umgebung erfolgt, die dem angeregten Zustand entspricht.⁹⁸

Über die Bestimmung der Maxima von Fluoreszenz und Absorption kann die Stokes'sche Verschiebung ΔV_{Stokes} (Energiedifferenz der Maxima von Fluoreszenz- und Absorptionsbande) ermittelt werden, dessen Größe in *charge transfer* Systemen von der Umgebungspolarität beeinflusst wird. In Verbindung mit der Ermittlung photokinetischer Parameter, die aus den Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern berechnet werden können, sollen Aussagen über die relative generationsspezifische Lösemitteldichte in den untersuchten dendritischen Verbindungen gewonnen werden.

Bei Lichtabsorption gelangen innerhalb von nur 10^{-15} s die Fluorophore vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 , den so genannten Franck-Condon (FC)-Zustand (Bild 24). Nach der photochemischen Anregung relaxieren die Chromophore schnell und strahlungslos mittels interner Konversion (*internal conversion*) bis zum vibronischen Grundzustand S_1' . Der photochemische Anregungsprozess in den

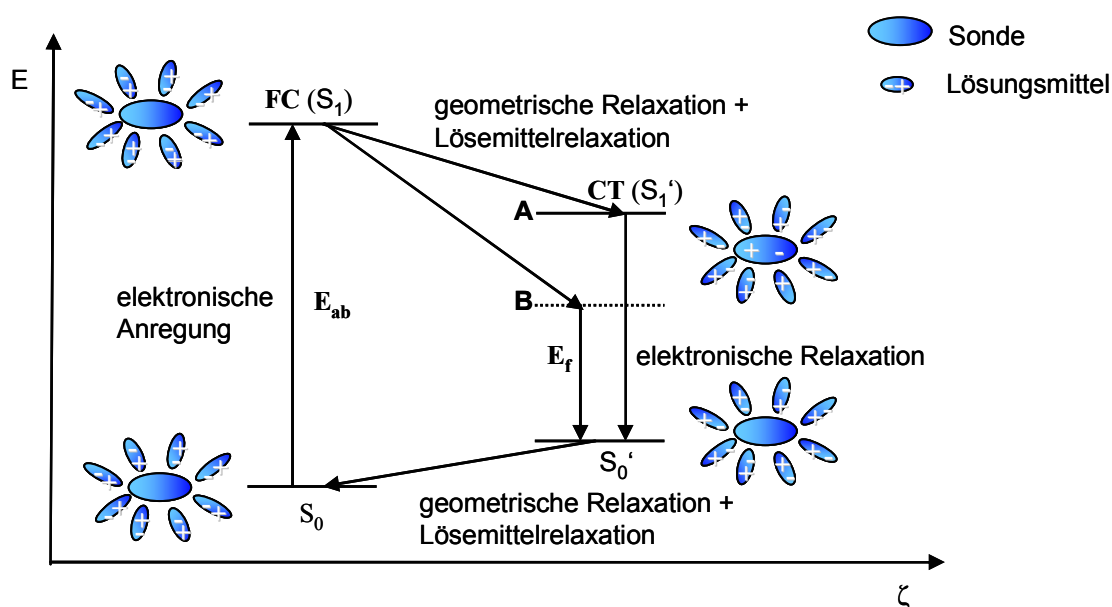


Bild 24: Schematische Darstellung der solvatochromen Abhängigkeit der CT-Fluoreszenz (A, geringe Solvenspolarität; B, höhere Solvenspolarität)

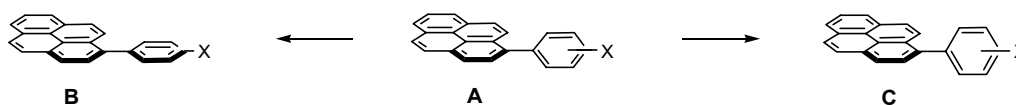
Franck-Condon Zustand erfolgt so schnell, dass keine geometrische Änderung des Chromophors eintritt. Somit wird bei den verwendeten Chromophoren im Franck-Condon Zustand kein Ladungstransfer beobachtet und der Grund- als auch der Franck-Condon-

Zustand weisen eine vergleichbare Polarität auf, worauf die Unabhängigkeit der Absorptionsspektren von der Umgebungspolarität zurückzuführen ist. Fluoreszenzemission wird beobachtet, wenn der Franck-Condon Zustand nicht vorzeitig depopuliert wird. Innerhalb von ca. 10^{-10} s erfolgt die geometrische Relaxation der Sonde (Einebnung oder Verdrillung) einhergehend mit der Relaxation der polaren Lösemittelmoleküle in den energetisch stabilisierten *charge transfer* Zustand. Dieser Gesamtprozess führt zur Ausbildung eines Dipolmomentes, dessen Größe mit der Stärke der Stabilisierung der Sonde durch die reorientierten Lösemittelmoleküle variiert. Die Energie dieses Zustandes ist lösemittelabhängig. Bei Erhöhung der Lösemittelpolarität erfolgt mittels Dipol (Lösemittel)-Dipol (Chromophor)-Wechselwirkung eine starke Stabilisierung des angeregten *charge transfer* Zustandes, mit dem Effekt einer energetischen Absenkung dieses Zustandes (**B**). Insgesamt führt eine Erhöhung der Lösemittelpolarität zu einer Rotverschiebung der Fluoreszenzemission. In weniger polaren Solventien oder bei Abschirmung des Chromophors vor dem umgebenden polaren Medium fällt der Stabilisierungseffekt geringer aus und der *charge transfer* Zustand wird nicht so stark energetisch abgesenkt (**A**). Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren resultiert somit eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren der verwendeten Chromophore sowohl von der Lösemittelpolarität als auch der Lösemitteldichte. Die Änderung der Energien der Fluoreszenzmaxima photoangeregter Moleküle die einen *charge transfer* Zustand ausbilden, können somit als ein qualitatives Maß für die Umgebungspolarität gewertet werden und sind somit ein entscheidender Parameter bei der Bewertung der vorliegenden Systeme bezüglich ihrer Solvatation.

Für Donor-Akzeptor-Systeme, in denen die beiden Donor- und Akzeptoruntereinheiten durch Einfachbindungen miteinander verbunden vorliegen, sind unterschiedliche Relaxationspfade aus dem ersten angeregten Zustand in den *charge transfer* Zustand bekannt. Zum einen kann eine Energieminimierung durch Planarisierung der Sondengeometrie erfolgen. In diesem Fall befolgen die π -Orbitale die Regel der maximalen Überlappung, wodurch eine optimale Elektronendelokalisation erreicht wird. Dieser Prozess unterstützt die Ausbildung des so genannten *Mesomeric Intramolecular Charge Transfer* (MICT)-Zustandes. Der zweite Fall beschreibt eine Energieminimierung aufgrund von Verdrillung durch intramolekulare Rotation der Donor- und der Akzeptoruntereinheit. Für die Ladungstrennung ist dann eine Konformation am günstigsten, in der die am Ladungstransfer beteiligten π -Donor und π -Akzeptororbitale der Untereinheiten durch minimale Überlappung entkoppelt sind, was durch ein Maximum des Dipolmomentes und ein Energieminimum des *charge transfer* Zustandes charakterisiert wird. Derartige Zustände werden als verdrillte intramolekulare Ladungsübertragungszustände (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*, TICT)-Zustände

bezeichnet. Im Extremfall können bei TICT-Zuständen π -Donor und π -Akzeptor um 90° gegeneinander verdrillt vorliegen, wodurch eine vollständige Ladungstrennung zwischen Donor und Akzeptor realisiert wird. Das wichtigste Merkmal der TICT-Zustände ist die mit der Verdrillung verbundene Ladungstrennung, die im Extremfall der 90° -Verdrillung exakt dem Transfer einer Elektronenladung von der Donor- zur Akzeptorgruppe entspricht. Beide Relaxationspfade, die Planarisierung und die Verdrillung können bei ähnlicher Lage ihrer Energien und in bestimmten Lösemittelbereichen miteinander konkurrieren.

Weigel *et al.* untersuchte eine Reihe Akzeptor-substituierter Phenylpyrene mit energetisch eng beieinander liegenden *charge transfer* Zuständen verschiedener Geometrien (Schema 2). Im Grundzustand liegen die untersuchten Verbindungen in einer vorverdrillten Konformation **A** vor, was auch durch Energieminimierungssimulationen am Beispiel von Phenylpyren und Diester-substituiertem Phenylpyren untermauert werden konnte. Im Fall des Phenylpyrens wurde ein Torsionswinkel von 53.8° und für die disubstituierte Verbindung von 70.2° bestimmt. Bei Cyano-substituiertem Phenylpyren wurde der Relaxationspfad beobachtet, der zu einer mehr planaren Geometrie **B** führt. Die Besetzung eines TICT-Zustandes konnte ausgeschlossen werden. Offensichtlich ist die Triebkraft zum Erreichen einer hohen Elektronendelokalisation durch Planarisierung stärker, als die Stabilisierung des *charge transfer* Zustandes durch Entkopplung beider Molekülteile infolge Verdrillung. Dagegen wurde beim *o/m*-Dieester-substituierten Phenylpyren, aufgrund sterischer Hinderung des *o*-ständigen Methylestersubstituenten, die energetische Stabilisierung des angeregten *charge transfer* Zustandes im polarem Medium durch Entkopplung von Donor- und Akzeptoreinheit infolge Verdrillung unterstützt **C**.



Schema 2: Schematische Darstellung beider Relaxationspfade in den CT-Zustand, **A**: vorverdrillter Grundzustand; **B**: Einbnung durch Planarisierung (MICT-Zustand) und **C**: Entkopplung infolge Verdrillung (TICT-Zustand)

4.1.2 Volumendummies

Ortsspezifisch fixierte Sonden in den einzelnen Generationen des dendritischen Astwerks dürfen aufgrund ihres eigenen Platzbedarfs keine Verzerrung der lokalen Solvation am Ort der Sonde hervorrufen. Zur Vermeidung solcher kaum quantifizierbaren Verzerrungen des Solvensgradienten besteht die Notwendigkeit des Einbaus strukturähnlicher Molekülfragmente in den anderen, von den Sonden nicht besetzten Generationen. Diese so genannten Volumenkompensatoren oder Dummy-Untereinheiten dürfen im

beobachteten Wellenlängenbereich der Sonde keine Absorption zeigen, um die selektive Anregung der Sonden zu gewährleisten. Zwei Synthesestrategien wurden etabliert, um potentielle Fluoreszenzsonden mit Phenylpyrengrundkörper in deren strukturverwandte Platzhalter zu überführen. Durch Minimierung des konjugierten Elektronensystems der Sonde wurde es möglich, Volumenkompensatoren mit einer der Sonde vergleichbaren Größe darzustellen. Einerseits wurde das durch partielle Hydrierung des Sonden Grundkörpers realisiert (Bild 25a), während alternativ die Elektronenkonjugation des Donors von der Akzeptorhälfte durch Einführung einer Alkylbrücke (*spacer*) (Bild 25b) unterbrochen wurde. Modrakowski und Beinhoff zeigten, dass die Verringerung des konjugierten π -Systems der zwei Platzhalter im Vergleich zum vollständig delokalisierten π -System der Sonde zu signifikant hypsochrom verschobenen UV-Absorptionsmaxima führte, wodurch eine selektive Anregung der Sonde sowohl in Gegenwart des Tetrahydropyren-Platzhalters als auch des verbrückten Platzhalters realisiert werden kann.⁴⁶

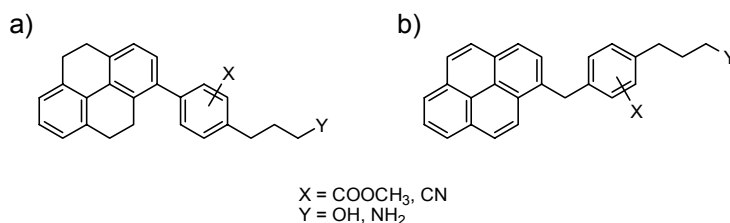
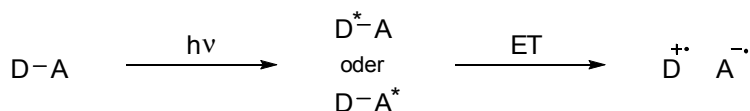


Bild 25: Darstellung von Volumenkompensatoren, durch a) partielle Hydrierung und b) Einführung einer Alkylbrücke zur elektronischen Entkopplung von Donor- und Akzeptoreinheit

4.2 Photoinduzierter Elektronentransfer

Besonderer Bedeutung kommt in den Naturwissenschaften wie der Chemie, Biologie oder Physik dem photoinduzierten Elektronentransfer⁹⁹ zu, unter dem allgemein nach optischer Anregung eines Donors oder Akzeptors die Übertragung eines Elektrons von erstem auf den Akzeptor verstanden wird (Schema 3).



Schema 3: Schematische Darstellung zum photoinduzierten Elektronentransfer

Elektronentransferprozesse können inter- oder intramolekular verlaufen. Im Fall intramolekularer Transferprozesse sind sowohl Elektronenübergänge durch Bindungen (*through bond*) als auch durch den Raum (*through space*) bekannt. Die Geschwindigkeit und Effizienz mit der Elektronentransfer-Prozesse verlaufen ist von verschiedenen Faktoren, wie den Redoxpotentialen der beteiligten Donor- und Akzeptorkomponenten, deren räumlichen Anordnung zueinander, aber auch von externen Einflüssen wie der

Umgebungspolarität abhängig. Die Lichtanregung eines Elektronenakzeptors oder Elektronendonors ändert deren Redox Eigenschaften in definierter Weise (Bild 26). Bild 27a zeigt schematisch die am Elektronenübergang beteiligten Orbitale für den Fall der

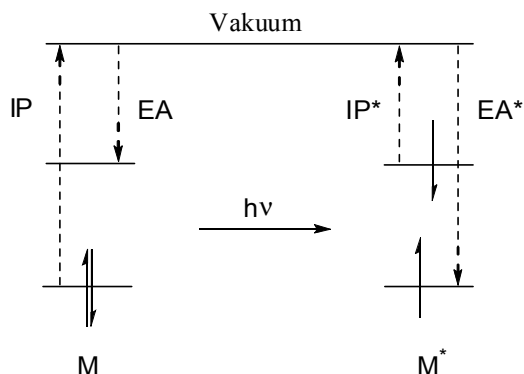


Bild 26: Änderung der Redox Eigenschaften eines Moleküls in der Gasphase durch elektronische Anregung

Donoranregung. Photochemisch wird ein Elektron aus dem höchst besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) des Donors in dessen niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) promoviert. Dabei werden die Donoreigenschaften proportional zur Anregungsenergie ΔE ($\Delta E(D^*) = h\nu$) nach Gleichung (1) verstärkt und das Ionisierungspotential IP (oder das Oxidationspotential) des angeregten Donorparts wird um den Betrag der Donor-Anregungsenergie reduziert. In der Folge ist der Elektronentransfer eines Elektrons vom ehemaligen LUMO des Donors in das LUMO des Akzeptors unter Ausbildung eines Radikationenpaares erleichtert.

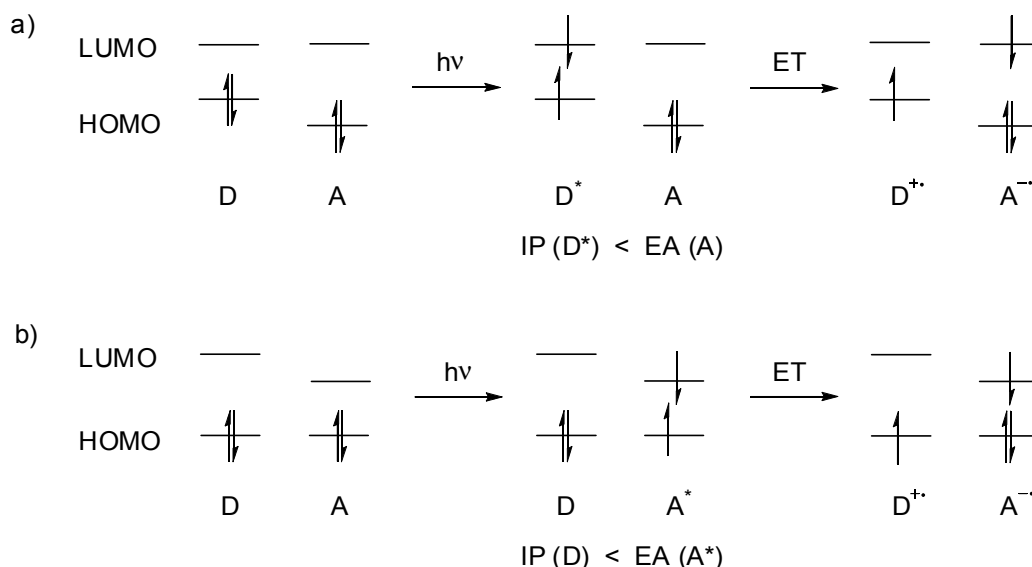


Bild 27: Schematische Darstellung von Elektronentransfer-Prozessen, a) Donoranregung und b) Akzeptoranregung

Im Fall der Akzeptoranregung (Bild 27b) wird durch Lichtabsorption ein Elektron aus dem HOMO des Akzeptors in dessen LUMO angeregt, wodurch die Akzeptoreigenschaften

ebenfalls proportional zur Anregungsenergie ($\Delta E(A^*) = h\nu$) verstärkt werden. Die Elektronenaffinität EA (oder das Reduktionspotential) des angeregten Akzeptors wird nach Gleichung (2) um den Betrag der Anregungsenergie erhöht. Die resultierende Elektronenlücke im ehemaligen HOMO des Akzeptors kann somit leichter durch Transfer eines Elektrons aus dem HOMO des Donors aufgefüllt werden. Dieser Prozess kann ebenfalls zur Ausbildung eines Radikalenpaars führen. Entscheidend für die Anregung von Donor oder Akzeptor ist die Lage des Ionisierungspotentials und der Elektronenaffinität der beteiligten Redoxpartner im Grundzustand.

$$E_{\frac{1}{2}}^{Ox}(D^*) = E_{\frac{1}{2}}^{Ox}(D) - \Delta E(D^*) \quad (1)$$

$$E_{\frac{1}{2}}^{Red}(A^*) = E_{\frac{1}{2}}^{Red}(A) + \Delta E(A^*) \quad (2)$$

In den meisten Fällen erfolgt im Anschluss an die Radikalenpaarbildung die Ladungsrekombination unter Photonen- oder Wärmeabgabe und die Moleküle kehren in den Grundzustand zurück. Dagegen führt zum Beispiel bei der Photosynthese im Chlorophyll die lichtinduzierte Ladungstrennung schrittweise über eine Vielzahl von Kaskaden letztendlich zur oxidativen Freisetzung von Sauerstoff.

Prinzipiell sind Ionisierungspotential und Elektronenaffinität nur für Moleküle in der Gasphase definiert. Allerdings existieren lineare Zusammenhänge zwischen $E_{\frac{1}{2}}^{Ox}(D)$ und IP respektiv $E_{\frac{1}{2}}^{Red}(A)$ und EA, so dass die freie Enthalpie ΔG , die energetische Triebkraft für eine Elektronenübertragung zwischen Donor und Akzeptor gelöster Systeme nach Lichtanregung durch Gleichung (3) beschrieben werden kann.¹⁰⁰ In erster Näherung erlaubt diese so genannte Rehm-Weller Gleichung¹⁰¹ das Abschätzen, ob ein Elektronentransfer in einem in Lösung vorliegenden Donor-Akzeptor-System thermodynamisch erlaubt ist ($\Delta G < 0$, exergonischer Prozess) oder nicht ($\Delta G > 0$, endergonischer Prozess). Durch Variation der Redoxpotentiale und der Höhe der Anregungsenergie aber auch durch die Stabilisierung der Radikalen in polarer Lösemittelumgebung, ist die Triebkraft für einen Elektronentransfer beeinflussbar.

$$\Delta G = E_{\frac{1}{2}}^{Ox} - E_{\frac{1}{2}}^{Red} - E^* \quad (3)$$

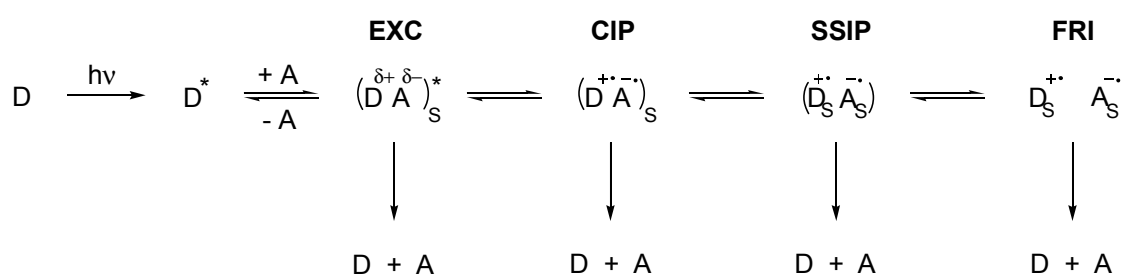
Die Parameter der Rehm-Weller Gleichung, das Halbstufenoxidationspotential des Donors [$E_{1/2}^{Ox}(D)$] und das Halbstufenreduktionspotential des Akzeptors [$E_{1/2}^{Red}(A)$] sind leicht cyclovoltammometrisch bestimmbar. Durch Absorptionsspektroskopie ist der (0,0)-Übergang der längstwelligen Absorptionsbande zugänglich, mit der die Anregungsenergie E^* ($E^* = h\nu$, $\nu = c/\lambda$) berechnet werden kann. Ein effizienter Elektronentransfer spiegelt sich auch in der Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung k_{nr} (*nonradiativ decay*) in Verbindung mit der Geschwindigkeitskonstante der Fluores-

zenzzerfallszeit k_f (*fluorescence decay*) wieder. Diese Parameter können aus der Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_f) und der Fluoreszenzzerfallszeit (τ_f) entsprechend den Gleichungen (4) und (5) berechnet werden. Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzzerfallszeit werden mit Hilfe der stationären Fluoreszenzspektroskopie respektiv mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie bestimmt.

$$k_f = \frac{\phi_f}{\tau_f} \quad (4)$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_f} - k_f \quad (5)$$

Der photoinduzierte Elektronentransfer wird stark von der Polarität des Lösemittels beeinflusst. Nähern sich Donor und Akzeptor, bis auf einen Abstand der Größenordnung von van der Waals Radien an, kann das zur Bildung von Exciplexen^{102,103} (EXC) führen. Während in polaren Lösemitteln bevorzugt solvatisierte Radikalionenpaare (SSIP) gebildet werden, können in weniger polarem Medium lediglich Kontaktionenpaare (CIP) gebildet werden (Schema 4). Hoch polare Lösemittel führen zur Verringerung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den gebildeten ionischen Spezies (SSIP), was die Bildung der freien Radikalionenpaare (FRI) unterstützt. Mit steigender Lösemittelpolarität nimmt die Solvationsenthalpie zu, deren Folge ist eine verbesserte Stabilisierung der gebildeten Radikalionen sowie eine Verlängerung ihrer Lebensdauern. Niedrige Lebensdauern werden aufgrund der geringeren Stabilisierung der Radikalionen in unpolaren Lösemitteln beobachtet, in denen eine schnelle Ladungsrekombination die Moleküle in den energetischen Grundzustand überführt.



Schema 4: Schematische Darstellung der Zwischenstufen und dem Reaktionsverlauf bei Elektronentransferprozessen zwischen Donor- und Akzeptorpartner für den Fall der Donoranregung (alternativ ist auch die Anregung des Akzeptorparts möglich)

Ein Exciplex kann als Komplex definiert werden, der aus einem Molekül im angeregten Zustand und einem Molekül im Grundzustand hervorgeht. Dabei handelt es sich bei den beteiligten Komplexpartnern um unterschiedliche Moleküle oder Moleküluntereinheiten. Der angeregte Zustand kann auch zur Komplexbildung gleichartiger Moleküle oder Moleküluntereinheiten führen, bei denen ein Komplexpartner im angeregten Zustand und der zweite im energetischen Grundzustand vorliegen. Diese Art der Komplexe wird als

Excimere (EXM) bezeichnet. Analog der Exciplexbildung ist zur Ausbildung von Excimerkomplexen eine distanzabhängige Wechselwirkung der beteiligten Komplexpartner nötig. Intramolekulare Excimer-/Exciplexbildung kann die Folge molekularer Dynamik wie z. B. Rückfaltung oder Rotation sein, die es erlaubt, eine Konformation einzunehmen in der Donor und Akzeptor die für die Komplexbildung notwendige Distanz erreichen (Bild 28).

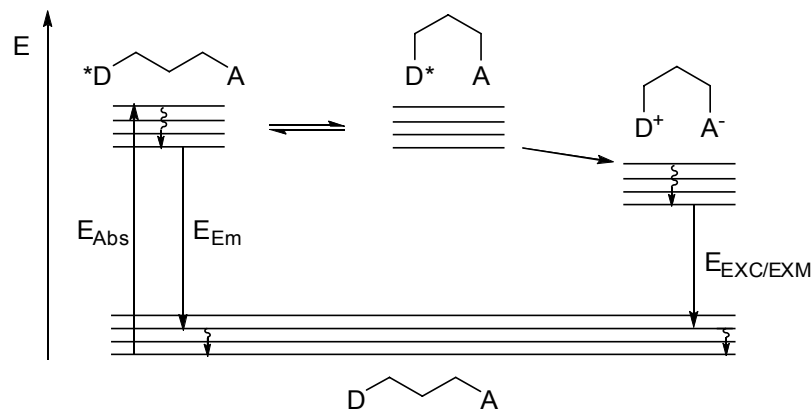


Bild 28: Schematische Darstellung intramolekularer Excimer- und Exciplexbildung ($D \neq A$, Exciplexbildung; $D = A$ Excimerbildung; Abs, Absorption; Em, Emission)

Excimere/Exciplexe zeigen gegenüber der angeregten Spezies eine zusätzliche rotverschobene Fluoreszenzbande. Beide Komplextypen sind im Allgemeinen im Grundzustand nicht stabil. Im Gegensatz zu Excimeren, bei denen eine symmetrische Verteilung der Anregungsenergie ($M^*M \leftrightarrow MM^*$) zu einer nicht-dipolaren Spezies führt, sind Exciplexe stark polarisierte Komponenten, bei denen ein Ladungstransfer vom Donor- zum Akzeptorpart erfolgt. Fluoreszenzspektroskopisch sind beide Komplextypen leicht unterscheidbar, während Exciplexe solvatochromes Verhalten zeigen, weisen Excimere keine Verschiebung ihrer Fluoreszenzbanden bei Änderung der Lösemittelpolarität auf.

Betrachtet man die geometrische Struktur von Dendrimeren, erkennt man, dass durch gezielte generationsspezifische Positionierung der Donor- und Akzeptoruntereinheiten im Gerüst, verschiedene Typen von Elektronentransfer durch das Dendrimergerüst möglich sind. Ein gerichteter Elektronentransfer von der Peripherie in Richtung Dendrimerzentrum kann dadurch erzielt werden, dass wie in Bild 29 dargestellt, die dendritische Peripherie mit starken Donoren und das Gerüst sowie das Molekülzentrum mit Gruppen hoher Akzeptorqualität versehen werden (Typ 1). Möglich ist auch die Ausstattung des Dendrimerzentrums mit einer inaktiven Komponente, so dass der Elektronentransfer in der Generation mit der höchsten Elektronenakzeptanz zum Erliegen kommt (Typ 2). Der entgegengesetzte Fall eines gerichteten Elektronentransfers, der im Zentrum induziert und sich durch das Dendrimergerüst zur Peripherie fortbewegt, erfordert die Anknüpfung

von Akzeptoren in der Peripherie und den Generationen sowie die Ausrüstung des Zentrums mit einem starken Donor (Typ 3). Das Konzept des gerichteten, schrittweisen Elektronentransfers durch das dendritische Gerüst muss die Triebkraft für den Kaskaden-

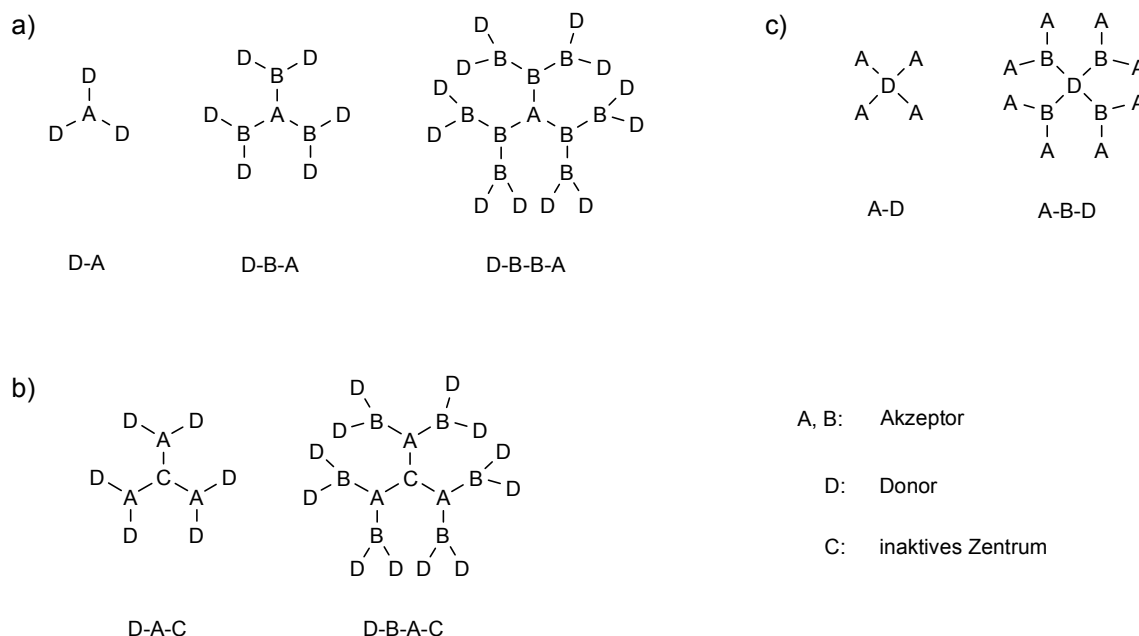


Bild 29: Typen von Elektronentransfer in dendritischen Systemen: a) Typ1: Donoren in der Peripherie, Akzeptoren im Gerüst/Zentrum; b) Typ 2: Donoren in der Peripherie, Akzeptoren im Gerüst, inertes Zentrum und c) Typ 3: Donoren im Molekülzentrum, Akzeptoren im Gerüst und der Peripherie

Elektronentransfer berücksichtigen, das bedeutet, dass die Akzeptoren in den unterschiedlichen Dendrimergenerationen mit abgestufter Akzeptorstärke ausgerüstet werden müssen. Denkbar wäre auch, sollte sich das *dense-core* Modell für dendritische Systeme bestätigen, Dendrimere mit Donorzentrum und gleichartigen Akzeptoren im Gerüst auszustatten (Typ 3), so dass im polarem Medium partiell eindringende Lösemittelmoleküle in das Dendrimerrinnere einen Polaritätsgradienten schaffen, der die Symmetrie der gleichartigen Akzeptoren bricht, wodurch ein gerichteter Mehrschritt-Elektronentransfer von innen nach außen stattfinden könnte.

4.3 Synthesestrategie

4.3.1 Aufbau des Astwerkes

4.3.1.1 Dendritische Strukturen mit integrierten Sonden und Volumendummies

Für den konvergenten Aufbau eines Satzes von Phenylpyrenoligoester Dendrimern sollte das von Modrakowski entwickelte AB₂-Monomer **A** verwendet werden (Bild 30). Dieser Monomerbaustein enthält zwei Phenyltetrahydropyreneinheiten mit potentieller Dummyfunktion in der zweiten und einer Phenylpyrengruppierung mit Sondenfunktion in

der ersten Dendrongeneration. Weigel beobachtete für dieses G2-Dendron im UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum die selektive Anregung der Sonde in Methylcyclohexan (MCH) respektiv Acetonitril (ACN) für Wellenlängen größer/gleich 344 nm bzw. 326nm.¹⁰⁴ Das ermutigte, dieses Monomer als Basisverbindung einzusetzen. Neben dem Tetrahydropyren-Dummysystem sollte alternativ das bekannte me-

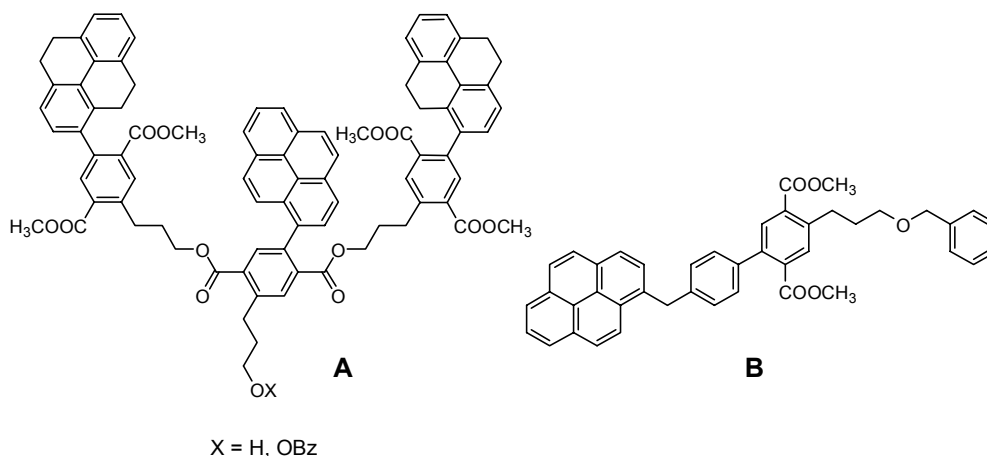


Bild 30: Literaturbekannte Basisverbindungen **A**⁴⁶ und methylenverbrücktes Platzhalterderivat **B**⁴⁶

thylenverbrückte G1-Dendron **B** auf die Eignung in größeren dendritischen Sonde-Dummy-Systemen überprüft werden (Bild 30). Als Schlüsselreaktion für die Synthese der G1-Astwerke wurde die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung gewählt. Bei dieser Übergangsmetallkatalysierten Reaktion handelt es sich um eine sehr milde Methode zur C-C-Bindungsknüpfung, die sich zusätzlich durch die Toleranz einer Vielzahl funktioneller Gruppen auszeichnet. Neben Ethern, Aldehyden und Carbonsäureestern können auch geschützte Amine als Reaktanden eingesetzt werden. Sowohl die Verknüpfung der G1-Monomere zu Dendronen der zweiten Generation als auch die finale Kupplungsreaktion der G2-Monodendronen an ein Kernmolekül sollte durch Kondensationsreaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol erfolgen. Aufgrund der geringeren chemischen Stabilität der Esterbindungen finden sich in der Literatur im Vergleich zu Amidderivaten wesentlich weniger Beispiele für dendritische Polyesterverbindungen. Neenan, Miller und Mitarbeiter haben für die konvergente Synthese monodisperser Arylesterdendrimere klassische Veresterungsmethoden genutzt.¹⁰⁵ Unter Zusatz von DMAP als Acylierungskatalysator wurden die reaktiven Säurechloride mit Alkoholen unter Zufuhr von Wärme umgesetzt. Da Säurechloride empfindlich auf Hydrolyse durch hinzukommende Feuchtigkeit während der Reaktion reagieren, sind hohe Umsätze nur durch rigoros wasserfreie Bedingungen möglich. In den letzten Jahren wurden die Methoden zur Esterbindungsknüpfung intensiv weiter entwickelt und verbessert, so dass Veresterungsreaktionen mittlerweile direkt mit Carbonsäuren unter milden Bedingungen und in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten durchgeführt werden können.¹⁰⁶ Daher sollte die Esterbindungsknüpfung neben der oft

unempfindlicheren Amidbindungsbildung eine geeignete Methode zum Aufbau von Dendronen und Dendrimere im Rahmen dieser Arbeit darstellen.

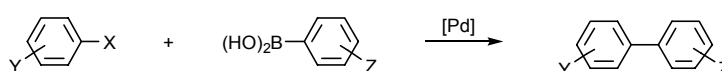
4.3.1.2 Verzweigte Verbindungen

Gegenüber den potentiellen Sonden- und Platzhalterverbindungen des vorangestellten Projektes sollten die elektronisch direkt gekoppelten Donor- und Akzeptoruntereinheiten bei den verzweigten Verbindungen durch Einführung eines Brückengliedes entkoppelt werden. Als Schlüsselreaktion zur Einführung der entkoppelnden Alkylbrücke zwischen Donor und Akzeptor sollte abermals die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung angewandt werden. Die Verwendung von Pyren als Elektronendonator und Tribenzoat als Akzeptor sollte in beiden Projekten gewährleisten, ähnliche Molekülbausteine und Synthesestrategien einzusetzen.

4.3.2 Aufbaureaktionen

4.3.2.1 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen, wie z. B. die Heck¹⁰⁷- und die Stille¹⁰⁸-Reaktion haben die organische Synthese revolutioniert und zählen mit zu den leistungsfähigsten Methoden zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Suzuki und Miyaura erweiterten, durch die nach ihnen benannte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung¹⁰⁹, das Feld hoch effizienter übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplungen. Allgemein wird unter Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung die Palladiumkatalysierte Verknüpfung von Arylhalogeniden mit aromatischen Boronverbindungen zu Biarylen verstanden (Schema 5).



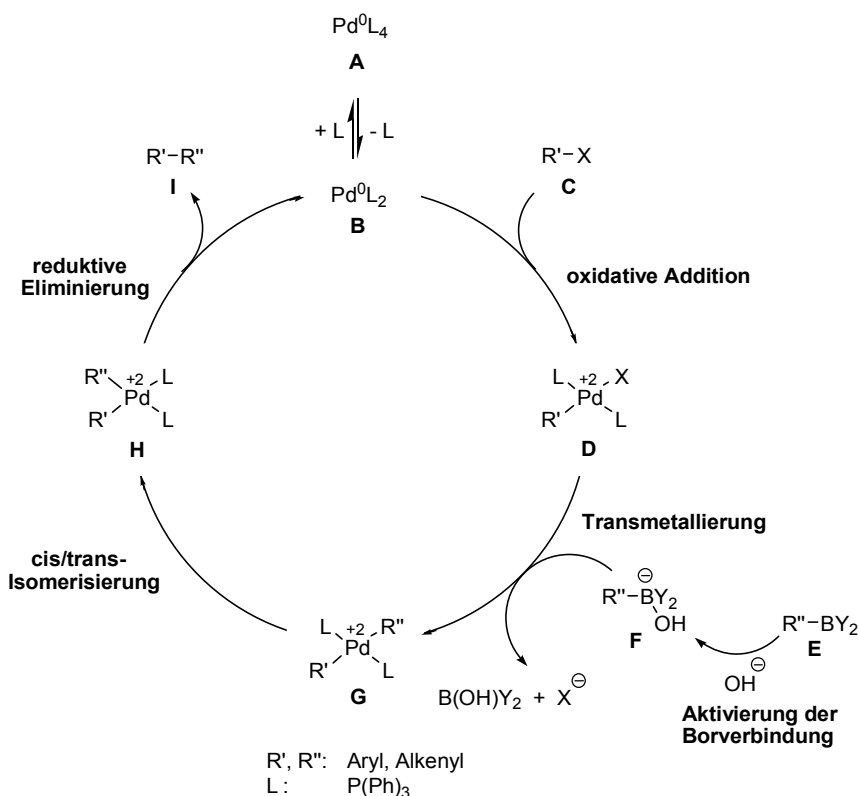
X: I, Br, Cl, OTf, ONf
Y, Z: Ester, Aldehyde, Ether, geschützte Amine, ...

Schema 5: Allgemeines Schema der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

Durch intensive Entwicklungen in der Katalyse konnte der Einsatz der weniger reaktiven Chlorarene zur Bildung von C-C-, C-N- und C-O-Bindungen einbezogen werden. Die Verwendung von Alkylboranen eröffnete die C(sp²)-C(sp³)-Bindungsknüpfung bei der so genannten *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung¹¹⁰. Geeignete Variationen der Reaktionsbedingungen ermöglichen mittlerweile den Einsatz von Alkylhalogeniden durch das Zurückdrängen der potentiell konkurrierenden β -Hydrideliminierung. Dadurch wurde das Anwendungsspektrum der klassischen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, der C(sp²)-C(sp²)-Bindungsbildung, auf die Verknüpfung zweier C(sp³)-Zentren erweitert. Wegen ihrer großen Anwendungsbreite, der niedrigen Toxizität, der milden

Reaktionsbedingungen und der Toleranz sowohl gegenüber vielen funktionellen Gruppen als auch wässrigem Medium wurde die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in den vergangenen Jahren zu einer der am intensivsten genutzten Kreuzkupplungsreaktionen in der modernen organischen Synthese. Aufgrund der hohen Effizienz konnte die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in die Polymerchemie übertragen werden und findet dort unter dem Namen Suzuki-Polykondensation großen Zuspruch.¹¹¹

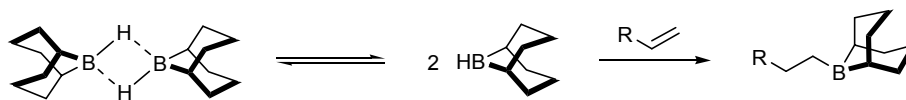
Wie bei anderen metallkatalysierten Kreuzkupplungen wird davon ausgegangen, dass der Katalysezyklus der klassischen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung (C(sp²)-C(sp²)-Bindungsbildung) aus der Sequenz von oxidativer Addition, Transmetallierung und reduktiver Eliminierung besteht (Schema 6). In Lösung dissoziiert der Katalysatorkomplex **A** und es wird die koordinativ ungesättigte katalytisch aktive Pd⁰-Spezies **B** gebildet. Im oxidativen Additionsschritt reagiert der Katalysator **B** unter Absättigung seiner Koordinationssphäre mit dem Elektrophil **C** unter Bildung des Pd^{II}-Komplexes **D**. Dabei erfolgt eine Insertion des Pd⁰ in die Halogen-Kohlenstoff Bindung des Elektrophils **C**. Die oxidative Addition ist oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus. Die Reihenfolge der Reaktivität des elektrophilen Partners wurde von Suzuki wie folgt beschrieben: I > OTf > Br >> Cl.^{109a} Auch elektronische Faktoren spielen bei der oxidativen Addition eine entscheidende Rolle. Durch elektronenziehende Gruppen aktivierte Elektrophile, wie Aryl- oder 1-Alkenylhalogenide sind reaktiver bezüglich der



Schema 6: Klassischer Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

oxidativen Addition als Elektrophile mit elektronenschiebenden Gruppen. Der Zusatz einer Base erhöht die Nucleophilie der Boranspezies **E** und erleichtert die Transmetallierung der aktivierten Boronverbindung **F** auf die Pd^{II}-Zwischenstufe **D**, unter Bildung eines Diorgano-Pd^{II}-Derivats **G**. Der cis/trans-Isomerisierung von **G** zum cis-Komplex **H** schließt sich eine schnelle reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Kupplungsproduktes **I** und der Regeneration des aktiven Katalysators **B** an.

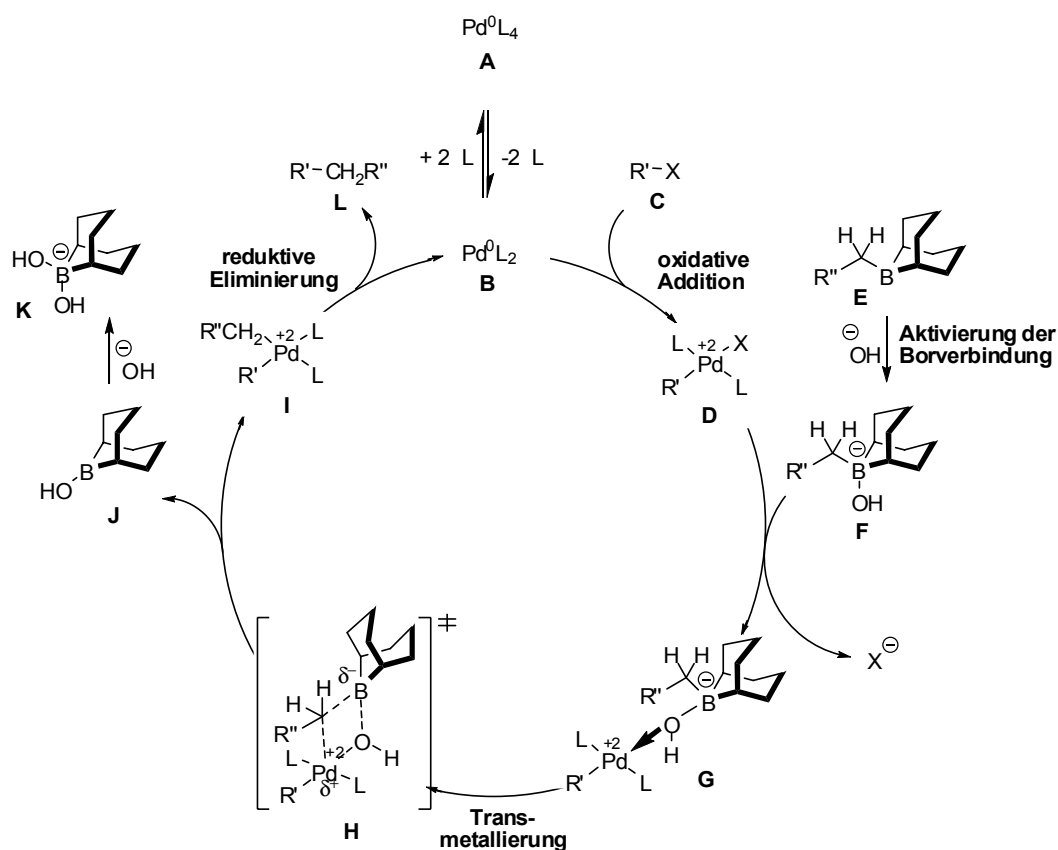
Die *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung unterscheidet sich von der klassischen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung dadurch, dass ein Alkylboran anstelle eines Vinyl- oder Arylborans mit einem Aryl- oder Vinylhalogenid/-triflat reagiert. Das für die *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung essentielle Alkylboran kann *in situ* durch Hydroborierung des entsprechenden Alkens hergestellt werden (Schema 7).¹¹²



Schema 7: Hydroborierung eines terminalen Alkens

Da Hydroborierungs-Reaktionen sowohl von elektronischen als auch von sterischen Faktoren abhängen, wird häufig das sterisch anspruchsvolle 9-Borabicyclononan (9-BBN)-Dimer eingesetzt. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dissoziiert das Dimer und reagiert mit dem Alken in einem *syn*-Additionsprozess zum sterisch weniger gehinderten Anti-Markovnikow-Produkt mit endständiger Alkylborylgruppe.

Im Folgenden soll der von Soderquist¹¹³ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung diskutiert werden (Schema 8). Nach Dissoziation des Katalysators **A**, reagiert die katalytisch aktive Spezies **B** mit dem Elektrophil **C** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum oxidativen Additionsprodukt **D**. In basischer Lösung liegt das Trialkylboran **E** fast vollständig als sein korrespondierendes Hydroxyboronat **F** vor. Der Grund hierfür liegt in der hohen Lewisacidität von **E**. Anschließend reagiert **F** sehr schnell mit **D** zum hydroxo μ_2 -verbrückten Intermediat **G**. **G** kann als Precursor eines postulierten vierzentrigen Übergangszustand angesehen werden, über den die Alkylboran \rightarrow Pd Transmetallierung unter Retention der Konfiguration an der α -CH₂ Gruppe des Alkylsubstituenten zum cis-Pd^{II}-Komplex **I** erfolgen könnte. Ein weiteres Äquivalent Base ist im Reaktionszyklus beteiligt und komplexiert die im Transmetallierungsschritt freigesetzte Borinsäure **J** unter Bildung von **K**. Aus der Konkurrenz um die Base, sowohl des Bornebenproduktes **J** als auch des Trialkylborans **E**, ergibt sich die Notwendigkeit für den Einsatz zweier Äquivalente Base während der Reaktion. Abschließend wird aus dem Pd^{II}-Komplex **I** unter reduktiver Eliminierung das Kupplungsprodukt **L** freigesetzt und der Katalysator **B** regeneriert.



Schema 8: Modifizierter Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, nach Soderquist

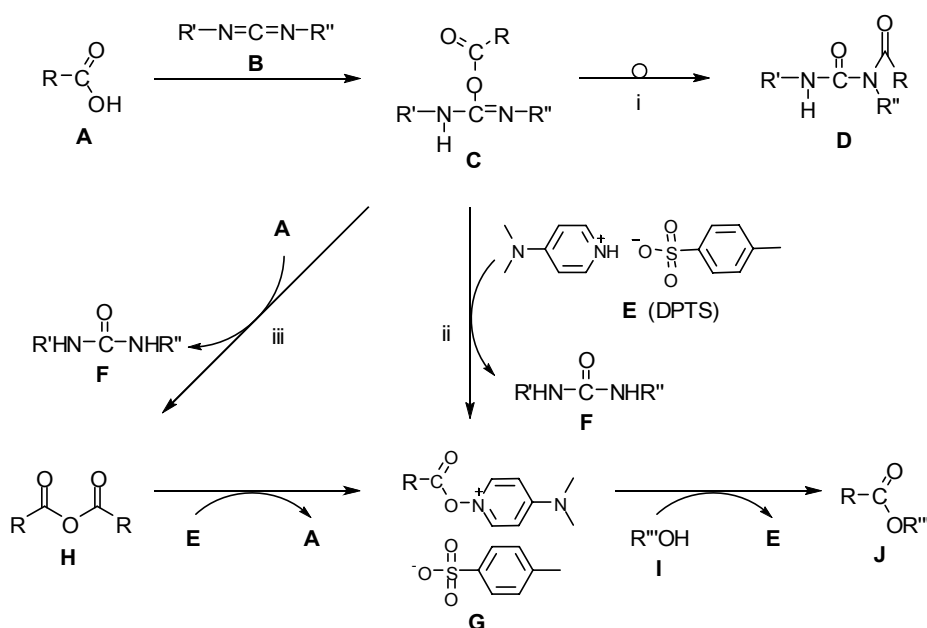
4.3.2.2 Esterkupplung

Man kann wohl behaupten, dass die Darstellung von Carbonsäureestern¹¹⁴ seit den Anfängen der organischen Synthese eine entscheidende Rolle spielt. Diese große Bedeutung resultiert aus der Anwendung in den verschiedensten Feldern im Laboratorium als auch in der Industrie, wie z. B. bei der Darstellung von Fettsäureestern, Polyestern oder Makroliden¹¹⁵, aber auch bei der Verwendung als temporäre Schutzgruppe für Carbonsäuren oder Alkoholen. Estersegmente haben eine große chemische Signifikanz, unabhängig davon, ob sie in acyclischen oder cyclischen Verbindungen oder als funktionelle Gruppe in natürlichen und synthetischen Produkten vorkommen.

Lange Zeit wurden Carbonsäureester entweder durch Reaktion zwischen ihrer korrespondierenden Carbonsäure und eines Alkohols oder durch Umesterungsreaktionen dargestellt. Für hohe Umsätze erfordern diese Gleichgewichtsreaktionen entweder den Überschuss eines Reaktanden und/oder das konstante Entfernen des Kondenswassers während der Reaktion. Außerdem bedürfen direkte Veresterungsreaktionen hohe Reaktionstemperaturen und den katalytischen Zusatz von Basen wie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP)¹¹⁶ oder Brønstedt-Säuren. Die Reaktivität der reaktionsträgen Carbonsäuren kann durch Überführung in die korrespondierenden

Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride erhöht werden. Carbonsäureanhydride können nicht mehr als 50% der ursprünglichen Carbonsäure auf ein Nucleophil übertragen. Je nach pH-Wert gehen die restlichen 50% als Carbonsäure oder Carboxylat-Ion der Acylierung verloren. Säurechloride sind dagegen äußerst hydrolyseempfindlich. Effiziente Veresterungsreaktionen werden über Aktivester durch *in situ* Aktivierung der Carbonsäure hergestellt. Dazu muss das elektrophile Potential der Carboxylfunktion der Carbonsäure durch Einführung elektronenziehender Abgangsgruppen (-I, -M) erhöht werden. Die Veresterung nach Steglich¹¹⁶ stellt hierfür eine repräsentative Methode dar. Unter milden Reaktionsbedingungen können unter Zusatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)¹¹⁷ als Kupplungsreagenz und DMAP als Acylierungskatalysator sogar sterisch gehinderte und säurelabile Substrate umgesetzt werden. Moore und Stupp erzielten bei Raumtemperatur im Vergleich mit DMAP wesentlich höhere Umsätze mit 4-(Dimethylamino)pyridinium-4-toluolsulfonat (DPTS) als Acylierungskatalysator, bei der direkten Polyester synthese aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren mit Phenol.¹¹⁸ Über solche Aktivesterzwischenstufen geführten Veresterungsreaktionen umgehen die Darstellung und Handhabung überaktivierter Derivate wie der Carbonsäurechloride. Hirayama *et al.* beschrieben erst kürzlich die Synthese eines neuen Typs von Polyester dendronen, aus 3-Hydroxyacetophenon und Acrylester bis zur vierten Generation, basierend auf der Verwendung von DPTS als Kupplungsadditiv und Kombination von konvergenter und divergenter Wachstumsmethodik.¹¹⁹

Der postulierte Mechanismus der Esterformation mit aktivierten Carbonsäuren ist in Schema 9 beschrieben.

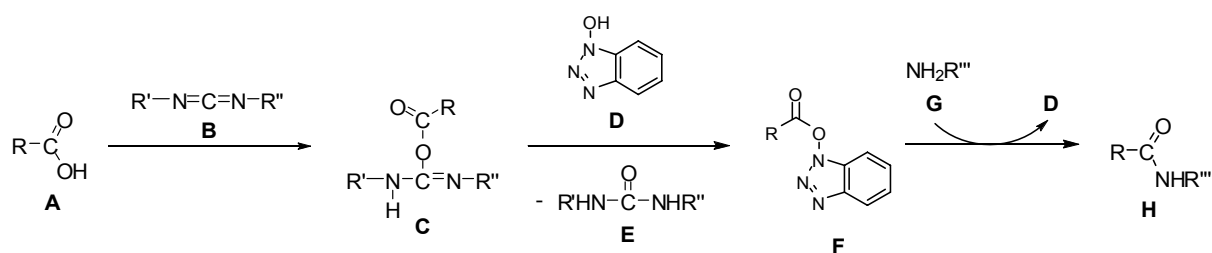


Schema 9: Esterkupplung mit aktivierten Carbonsäuren

Die Aktivierung der Carbonylfunktion der Carbonsäure **A** wird durch Zusatz so genannter Kupplungsreagenzien, wie dem Carbodiimid¹²⁰ **B** Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)¹¹⁷ unter Ausbildung des *O*-Acylisoharnstoff-Intermediats **C** erreicht. Allerdings treten bei dieser Methode die bekannten Probleme in Bezug auf Racemisierung, Bildung und Abtrennung der unreaktiven *N*-Acyl-Harnstoffnebenprodukte **D** auf (Reaktionspfad i). Diese Defizite der DCC-Methode können durch Zugabe von Additiven **E**, wie DPTS oder DMAP unterdrückt werden. In einem schnellen Umwandlungsschritt überführt das Additiv **E** den überaktivierten Aktivester **C** in eine weniger reaktive Spezies **G** (Reaktionspfad ii). Alternativ ist es möglich, dass der Aktivester **C** und ein noch nicht umgesetztes Carbonsäureäquivalent **A** zur Bildung eines Säureanhydrids **H** führt (Reaktionspfad iii). Dessen Reaktivität ist mit der des *O*-Acylisoharnstoff **C** vergleichbar. Die Bildung der Harnstoffnebenprodukte **F** stellt sowohl beim Reaktionspfad ii als auch beim Reaktionspfad iii die Triebkraft der Reaktionen dar. Ein nucleophiler Angriff von **E** überführt das Anhydrid **H** in den Aktivester **G**. Dieser *N*-Acylpyridinium-Aktivesters **G** ist weniger anfällig gegenüber Nebenreaktionen wie der *O* → *N*-Acylwanderung und gleichzeitig wird der Reaktionsmischung der *O*-Acylisoharnstoff **C** entzogen und somit der mögliche Reaktionspfad zum *N*-Acylharnstoff-Nebenprodukt **D** unterbunden. Der nucleophile Angriff der Alkoholkomponente **I** am aktivierten Acylkohlenstoff des Aktivesters **G** setzt unter Regeneration des Additivs **E** den Carbonsäureester **J** frei.

4.3.2.3 Amidkupplung

Die Synthese von Amiden¹²¹ aus ihren korrespondierenden Carbonsäuren gehört zu den wesentlichen Transformationen in der organischen Synthese. Jedoch ist eine direkte Kupplung einer Carbonsäure mit einem Amin meist nicht möglich, da diese Säure/Base-Reaktion zu einem stabilen Salz führt und dessen direkte Kondensation meist Temperaturen oberhalb von 160 °C erfordert.¹²² Das ist gewöhnlich unverträglich in Gegenwart weiterer Funktionalitäten. Die effiziente Synthese von Amiden unter milden Bedingungen erfordert daher in Analogie zur Esterformation die Aktivierung der Carboxylkomponente **A** (Schema 10). Bei Zusatz kupplungsvermittelnder Reagenzien,



Schema 10: Amidkupplung mit aktivierten Carbonsäuren

wie der Carbodiimide¹²³ **B** Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)¹²⁴, oder 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC)¹²⁵ verläuft der Mechanismus der

Kondensationsreaktion über die Bildung des *O*-Acylisoharnstoff-Intermediats **C**, das wie bereits bei der Esterbindungsknüpfung erwähnt, verschiedene Reaktionspfade eingehen kann. Auf die Beschreibung der Reaktionspfade zur Bildung des unreaktiven *N*-Acylharnstoff-Derivates und des Säureanhydrids wurde an dieser Stelle verzichtet, da diese bereits im vorangegangenen Kapitel ausführlich behandelt wurden. Additive **D** wie z.B. 1-Hydroxy-7-azabenzotriazol HOBt¹²⁶, *N*-Hydroxysuccinimid (HOSu)¹²⁷ oder Benzotriazol-1-yl-oxy-trispyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat (PyBOP)¹²⁸ attackieren nucleophil sehr schnell und effizient den überaktivierten *O*-Acylisoharnstoff **C**, was zur Bildung des *N*-Acylhydroxylamin-Aktivesters **F** führt. Die abschließende Reaktion des Aminoderivates **G** mit dem Aktivester **F** bildet das Carbonsäureamid **H** und regeneriert den Acylierungskatalysator **D**. Häufig wird EDC als Acylierungsmittel **B** verwendet, da im Gegensatz zu DCC, die gebildeten Harnstoff-Nebenprodukte **E** wasserlöslich und entsprechend leicht zu entfernen sind. Die meisten Aktivester werden *in situ* dargestellt und nur wenige isoliert. Eine solche Ausnahme stellen die Ester von *N*-Hydroxysuccinimid dar. Diese sind kristalline, stabile Verbindungen und das austretende *N*-Hydroxysuccinimid ist wasserlöslich und entsprechend einfach von den wasserunlöslichen Produkten abzutrennen. Wegen ihrer guten Handhabbarkeit und ihrer exzellenten Reaktivität in Aminolysereaktionen wurden Aktivester bei der Darstellung der gemischten G2-Ester-Amid-Dendrimere verwendet. Für Amidbindungen gibt es sowohl bei der Darstellung von Säureamiden als auch in der Peptidchemie keine allgemein anwendbare Methode. Faktoren wie die Racemisierungstendenz, die Löslichkeit und sterische Hinderung der Edukte, aber auch die Möglichkeiten der Aufreinigung bedingen den Einsatz unterschiedlichster Kupplungsreagenz-/Additiv-/Solvens-Variationen. So wurden in den vergangenen Jahren große Anstrengungen unternommen, um noch effizientere Additive zu entwickeln. Es konnte gezeigt werden, dass das zu HOBt analoge 1-Hydroxy-7-azabenzotriazol (HOAt) bezüglich Reaktivität und Unterdrückung der Racemisierung ein noch effizienteres Additiv darstellt. Analoges konnte für das von HBTU abgeleitete Reagenz *O*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HATU) festgestellt werden. Als Ursache für das verbesserte Kupplungsverhalten werden eine schnellere Bildungstendenz und die veränderte Reaktivität des Aktivesters angenommen.¹²⁹

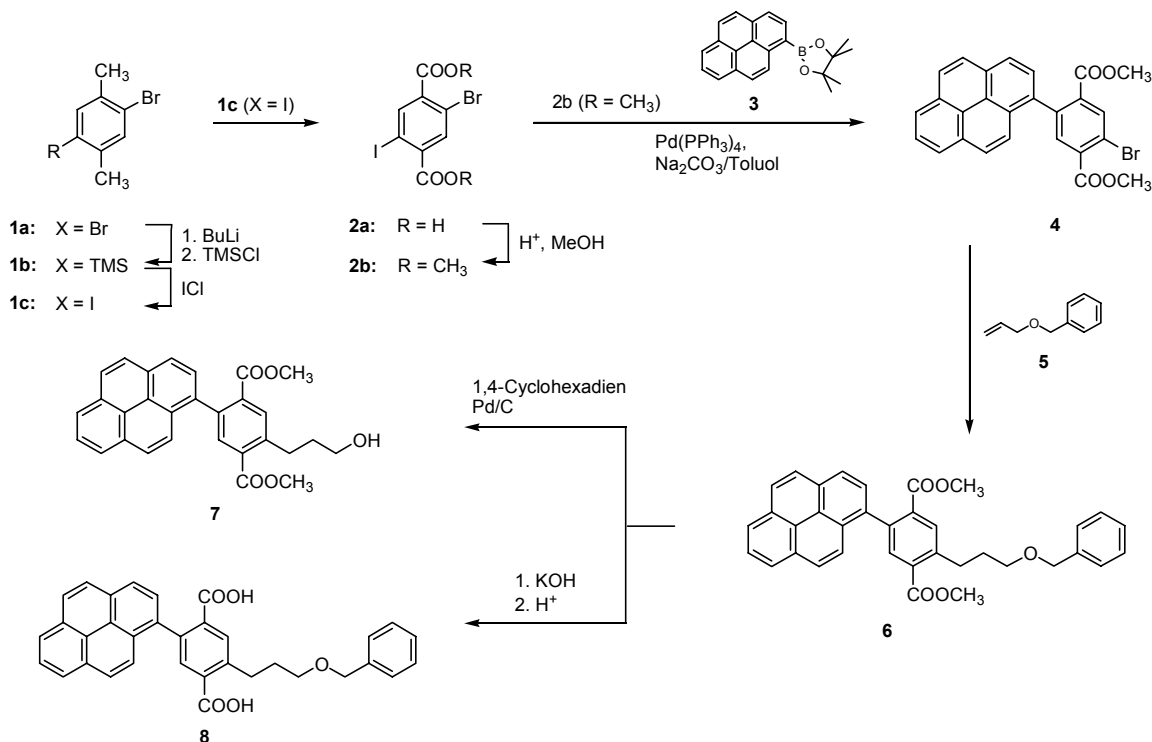
5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Elektronisch gekoppelte Donor- und Akzeptorgruppen

5.1.1 Oligo-Ester-Dendrimere

5.1.1.1 G1-Sonden

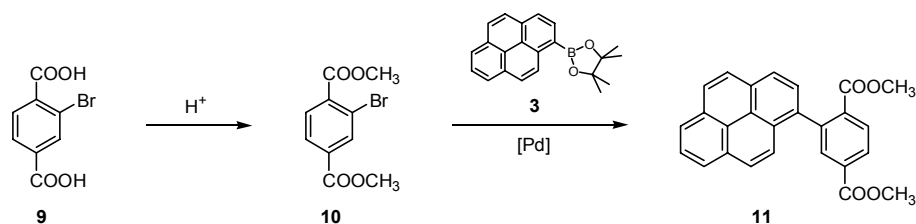
Hensel *et al.* untersuchte das Verhalten aromatischer Bromiod-Verbindungen in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen. Aufgrund der hohen Reaktivität der Iodide wurden ausschließlich monogekuppelte Produkte gebildet.¹³⁰ Somit fungiert unter Suzuki-Miyaura-Kreuzkuppelungsbedingungen in Gegenwart von Iodid die Bromfunktionalität als Platzhalter. Dieses Resultat führte zu der Überlegung, gegenüber der von Modrakowski mit einer Dibromkomponente statistisch durchgeführten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, das strukturverwandte Bromiod-Derivat **2b** als Edukt in einer nicht-statistisch verlaufenden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung einzusetzen. Die modifizierte Synthese des G1-Sondengrundkörpers **4** ist in Schema 11 dargestellt. Der konventionelle Halogen-



Schema 11: Darstellung der orthogonal entschützten G1-Sondenderivate **7** und **8**

Lithium-Austausch an Dibromparaxylyl **1a**, gefolgt von der Silylierung des intermediär gebildeten Lithiumsalzes (nicht gezeigt) führte zur Bildung der Trimethylsilyl-Verbindung **1b** in über 90% Ausbeute. Die Behandlung von **1b** mit Iodchlorid lieferte quantitativ das Bromiodparaxylyl **1c**. Bromiodterephthalsäure **2a** wurde durch Standard-Seitenkettenoxidation von **1c** mit Kaliumpermanganat in einem Lösemittelgemisch aus Pyridin und Wasser (1:1 / v:v) erhalten. Gute Umsätze mit bis zu 62% Ausbeute wurden durch Einwaage eines hohen Überschusses an Kaliumpermanganat von bis zu 20 Äquivalenten erreicht. Ohne weitere Aufreinigung wurde die Terephthalsäure **2a** via Fischer-Veresterung in den korrespondierenden Terephthalsäuremethylester **2b** überführt, allerdings in nur mäßiger Ausbeute von 29% erhalten. Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung der Bromiodverbindung **2b** und dem Boronat **3** mit 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und drei äquivalenten 1M wässriger Na₂CO₃-Lösung lieferte das Kreuzkupplungsprodukt **4** in 66% Ausbeute. Abschließend wurde das G1-Zieldendron, die Fluoreszenzsonde **6**, durch *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von **4** mit dem aus **5** *in situ* gebildeten 9-BBN-Hydrierungsintermediat im heterogenen und basischen Lösemittelsystem synthetisiert. Infolge der Bedeutung dieser Baueinheit für die weitere synthetische Arbeit, wurde dieses benzylgeschützte G1-Sondenmolekül in analytisch reiner Form im Maßstab bis zu 6 g in Ausbeuten bis zu 86% hergestellt. Die effizientesten Reinigungsergebnisse wurden erzielt, wenn vor der säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes nicht umgesetzte 9-BBN-Reste mit Wasserstoffperoxid¹³¹ oxidiert wurden. Meist werden Benzylether durch katalytische Hydrierung entschützt. Modrakowski stellte fest, dass diese oft angewandte Methode bei benzylgeschützten Phenylpyrenen neben der Abspaltung der Schutzfunktion zur Hydrierung des Pyrengrundkörpers unter Ausbildung von Tetrahydropyrenderivaten führt. Das selektive Entschützen des Benzylethers **6** zum freien Alkohol **7** gelang unter Verwendung des Hydrierkatalysators Pd/C (10% Pd-Beladung) und dem Wasserstoffdonor 1,4-Dicyclohexadien¹³² in über 80% Ausbeute. Quantitativ erfolgte die basische Verseifung der Verzweigungsgruppen von **6** unter Bildung des Terephthalsäurederivates **8**.

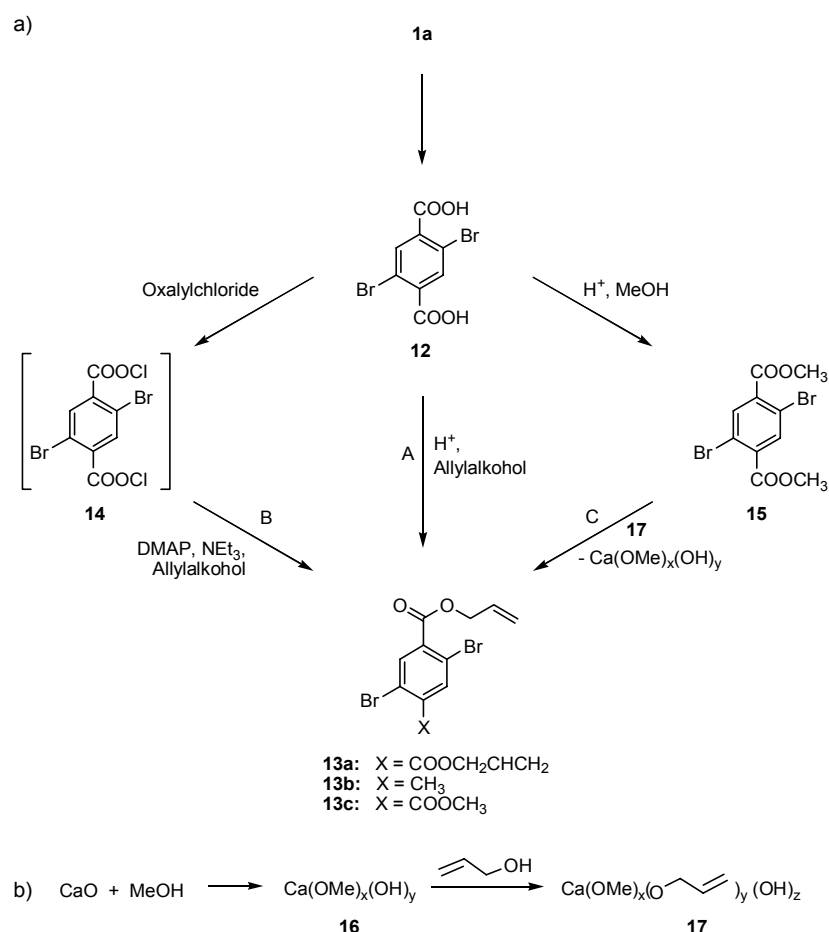
Zur Prüfung des Einflusses der fokalen Alkylgruppe auf das *charge transfer* Verhalten der



Schema 12: Darstellung der Modellverbindung **11**

Sondenbauelemente wurde die ungestörte Modellverbindung **11** synthetisiert, welche ausschließlich aus der Pyrendonoreinheit und dem Diester-substituiertem Akzeptorelement aufgebaut ist (Schema 12). Die kommerziell erhältliche Bromterephthalsäure **9** wurde unter klassischen Fischer-Bedingungen in 1,2-Dichlorethan verestert. Das Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsprodukt **11** wurde durch Reaktion der Halogenverbindung **10** mit der Borkomponente **3** unter Pd(0)-Katalyse dargestellt.

Für den strukturellen Aufbau von Polyesterdendronen höherer Generation ist es essentiell, die Verzweigungspunkte der Akzeptorkomponenten selektiv zu entschützen. Alkylester werden unter drastischen basischen Bedingungen verseift. Allerdings besteht hierbei die Gefahr, dass weitere im Dendronengerüst vorhandene labile Esterfunktionalitäten verseift werden könnten, was zum Zerfall der Monomere führen würde. Es sollte eine Modellverbindung entwickelt werden, deren Esterfunktionalität unter milden Bedingungen entschützt werden kann.



Schema 13: Darstellung des Allylesters **13a**; a) Syntheserouten und b) Synthese des Kalziummethanolatallyl-Komplexes **17**

Von Allylestern ist bekannt, dass sie häufig unter Zusatz von Allylakzeptoren, wie Morpholin¹³³, Pyrrolidin¹³⁴ oder Dimedon¹³⁵ und/oder Pd Katalyse mild entschützt

werden können.¹³⁶ Müller beobachtete, dass bei Allylbenzoatderivaten unter diesen Bedingungen die Reaktion komplett ausblieb oder nur unvollständig zum entschützten Produkt verlief. Jedoch unter Verwendung von Pd(PPh₃)₄ in Verbindung mit *p*-Toluolsulfonsäure¹³⁷ oder Tributylstannan^{135,138} gelang erfolgreich die Transformation der Allylester in die korrespondierenden Benzoesäuren.¹³⁹ Es war nun zu testen, ob Diallylterephthalate eine geeignete Alternative zu den bekannten Methylterephthalaten darstellen und unter Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsbedingungen Stabilität beweisen. Zur Evaluierung dieses Vorhabens musste zuerst eine neue Diallylester-Akzeptorkomponente synthetisiert werden. Deren Darstellung ist in Schema 13a gezeigt. Reaktionspfad A beschreibt die saure Veresterung der Terephthalsäure **12**¹⁴⁰, die durch einfache Seitenkettenoxidation des Aromaten **1a** gewonnen wurde, mit Allylalkohol zum Diallylester **13a** in 19% Ausbeute. Säurechlorid **14** lieferte dagegen **13a** in 26% Ausbeute (Reaktionspfad B). In Spuren wurde **13b** nachgewiesen, dessen Bildung auf eine unvollständige Oxidation des Dibromparaxylois **1a** zurückzuführen ist. Schließlich konnte durch Umesterung (Reaktionspfad C) des aromatischen Carbonsäurealkylesters **15**¹⁴⁰ mit Allylalkohol in Gegenwart eines Erdalkalimetallalkoholat-Katalysators¹⁴¹ **16** (Markush Struktur)¹⁴² die Ausbeute an gewünschtem Produkt **13a** auf 52% gesteigert

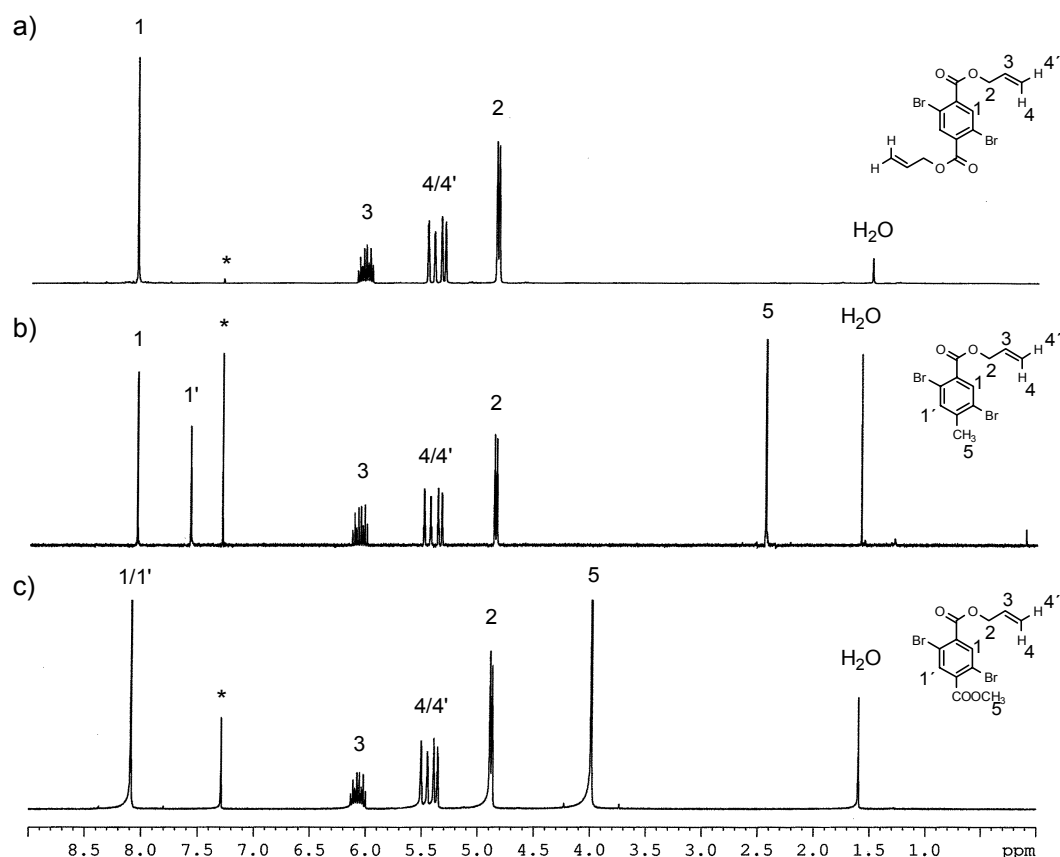
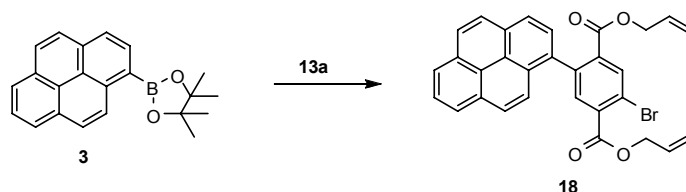


Bild 31: ¹H-NMR Spektren (300 MHz, CDCl₃) von a) Diallylterephthalat **13a**, b) Allyl-4-methylbenzoat **13b** und c) Allylmethylterephthalat **13c**; (*, CHCl₃)

werden.¹⁴³ Der Katalysator **16** wurde gebildet, indem Kalziumoxid in Methanol suspendiert und das sich bildende Methanolat abgesaugt und anschließend drei Tage im Vakuum bei 200 °C getrocknet wurde (Schema 13b). Als aktive Spezies wird der Komplex **17** postuliert, der *in situ* aus der Reaktion von **16** mit Allylalkohol hervorgeht. Neben dem Hauptprodukt wurde die einfach allylierte Verbindung **13c** isoliert, die im Protonenspektrum neben den Resonanzen für die Allylprotonen ein scharfes Singulett für die Methylestergruppe bei 3.98 ppm zeigt. In Bild 31 ist das Protonenspektrum der Diallylzielverbindung **13a** den monoallylierten Nebenprodukten **13b** und **13c** gegenübergestellt. Der neue Diallylester **13a** wurde NMR-spektroskopisch zweifelsfrei identifiziert. Neben den charakteristischen Protonenresonanzen der Allylgruppe zeigt ein einzelnes Singulett der aromatischen Protonenabsorption die Symmetrie des Moleküls und liefert damit einen eindeutigen Beweis für die vollständige Allylierung.

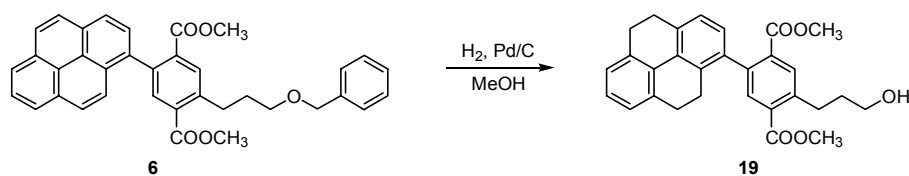
Analog unter den bereits beschriebenen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsbedingungen reagierte das Boronat **3** mit dem Allylester **13a** zur Modellsonde **18**, allerdings in nur geringer Ausbeute von 18% (Schema 14). Offenbar sind diese Allylester unter den gewählten Reaktionsbedingungen instabil und der ungewünschte Reaktionsmodus zur Rückbildung der Terephthalsäure **12** wurde zum Hauptreaktionskanal. Dies ist mit der Beobachtung in Einklang, dass nach der wässrigen Aufarbeitung der Reaktionslösung hauptsächlich die Edukte **3** und **13a** sowie das Produkt **18** dünn-schichtchromatographisch in der organischen Phase detektiert wurden. Das Rückbildungsprodukt **12** wurde dünn-schichtchromatographisch nicht nachgewiesen, da es wahrscheinlich durch den Übergang in die wässrige Phase entfernt wurde. Die Instabilität der Allylester während der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung erfordert somit eine veränderte Synthesestrategie, mit dem Ziel, die Allylierung erst nach erfolgreichem Aufbau der G1-Derivate auf der Synthesestufe von **6** oder **7** durchzuführen.



Schema 14: Darstellung der Modellverbindung **18**

5.1.1.2 G1-Dummies

Basierend auf den Forschungsarbeiten von Modrakowski und Beinhoff erfolgte sowohl die Synthese der partiell hydrierten Dummyverbindung **19** als auch des methylen-verbrückten Platzhalters **29**.⁴⁶ Die Palladium-katalysierte Hydrierung von Dendron **6** lieferte die Dummyverbindung **19** (Schema 15). Diese Reaktionsführung ermöglichte nicht nur die Bildung des Tetrahydropyrengrundkörpers, sondern führte parallel zur Ab-



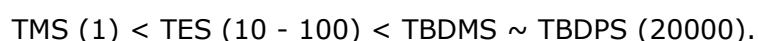
Schema 15: Darstellung des fokal entschützten Platzhalters **19**

spaltung der Benzylschutzgruppe, was sich im weiteren Verlauf der Arbeit als erhebliches synthetisches Problem erwies. Das Aufbrechen des aromatischen Pyrensystems erforderte längere Reaktionszeiten. Im Zuge der Syntheseoptimierung wurden die besten Umsätze bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von fünf Tagen erzielt. Eine weitere Umsatzsteigerung wurde durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes von 3.0 auf 3.5 bar erreicht. Insgesamt konnte somit die Ausbeute um 20% auf sehr gute 86% gesteigert werden. Die Abspaltung der Benzylschutzgruppe auf dieser Reaktionsstufe verhinderte die bisher erfolgreich angewandte Synthesestrategie zur Darstellung eines trifunktional geschützten AB₂ Monomers, das anschließend zur Darstellung komplementärer Verbindungen orthogonalen Entschützungssequenzen unterzogen werden sollte (analog Schema 11). Für die weitere synthetische Arbeit war es notwendig, die Alkoholfunktion von **19** mit einer Schutzgruppe auszustatten, die sowohl unter sauren als auch basischen Bedingungen stabil ist.

Silylether haben als Schutzgruppen für Alkohole eine breite Anwendung gefunden, da ihre Reaktivität und Stabilität durch Variation der Substituenten am Siliziumatom gesteuert werden kann. Die Trimethylsilyl (TMS)-, Triethylsilyl (TES)-, Tertiärbutyldimethylsilyl (TBDMS)- und die Tertiärbutyldiphenylsilyl (TBDPS)-Gruppe sind Beispiele häufig verwendeter Silylschutzgruppen. Sterische und elektronische Effekte sind die grundlegenden Kontrollelemente zur Regulierung der Abspaltungstendenz in multifunktionalen Substraten. Elektronenziehende Gruppen am Siliziumatom führen zu einer Zunahme der Anfälligkeit gegenüber basischer Hydrolyse, aber gleichzeitig zu einer Abnahme ihrer Empfindlichkeit gegenüber Säuren. Für einige der gebräuchlichsten Silylether gibt folgende Reihe die Zunahme ihrer Stabilität gegenüber Säuren wieder:

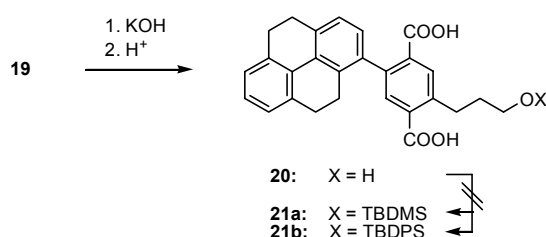


Die Stabilität gegenüber Basen steigt wie folgt:¹⁴⁴



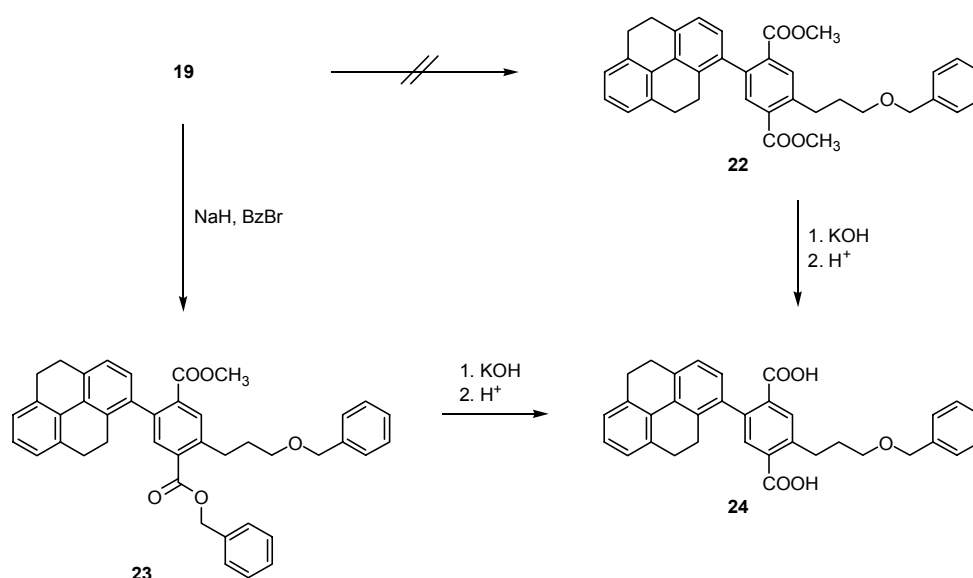
Silylgeschützte Carboxylgruppen sollten zudem gegenüber Silylethern im basischen Milieu als auch im sauren Medium eine geringere Stabilitätstendenz aufweisen. Daher wurde die Anstrengung unternommen Verbindung **20**, die durch Verseifung des Dimethylterephthalsäuremethylesters **19** gewonnen wurde, zuerst dreifach zu silylieren und anschließend durch Hydrolyse die freien Terephthalsäuren **21a** bzw. **21b** zu erhalten

(Schema 16). Weder die Verwendung der TBDMS¹⁴⁵- noch der TBDPS¹⁴⁶-Schutzgruppe führte zum gewünschten Erfolg.



Schema 16: Darstellung von **20**

Damit ergab sich die Notwendigkeit, eine alternative Synthesestrategie zum Schutz der fokalen Gruppe zu verfolgen. Abermals sollte die Benzylschutzgruppe zur Maskierung der Hydroxylfunktion eingeführt werden (Schema 17). Maßgebend für die Wahl dieser Schutzgruppe war weiterhin, dass sie nach erfolgreicher Esterknüpfung leicht wieder abspaltbar ist, ohne dass gleichzeitig die Esterbindung gelöst wird. Zur Einführung von Benzylschutzgruppen stehen verschiedene Syntheseverfahren zur Verfügung.¹⁴⁷ Vermutlich ist die Alkylierung von Metallalkoxiden mit Benzylbromid oder -chlorid die meist angewandte Methode zur Darstellung von Benzylethern. Da die Metallalkoxide gewöhnlich mit Natrium- oder Kaliumhydrid erzeugt werden, ist diese Methode unverträglich mit basenempfindlichen funktionellen Gruppen. Auch die Anwesenheit von Alkoxidanionen ist bei empfindlichen Substraten nicht immer unproblematisch. Mildere Methoden, um den Alkohol **19** mit Benzylbromid in Anwesenheit von Silber(I)oxid¹⁴⁸ oder Nickelacetylacetonat¹⁴⁹ als Benzylether **22** zu schützen, führten nicht zum Erfolg. Obwohl

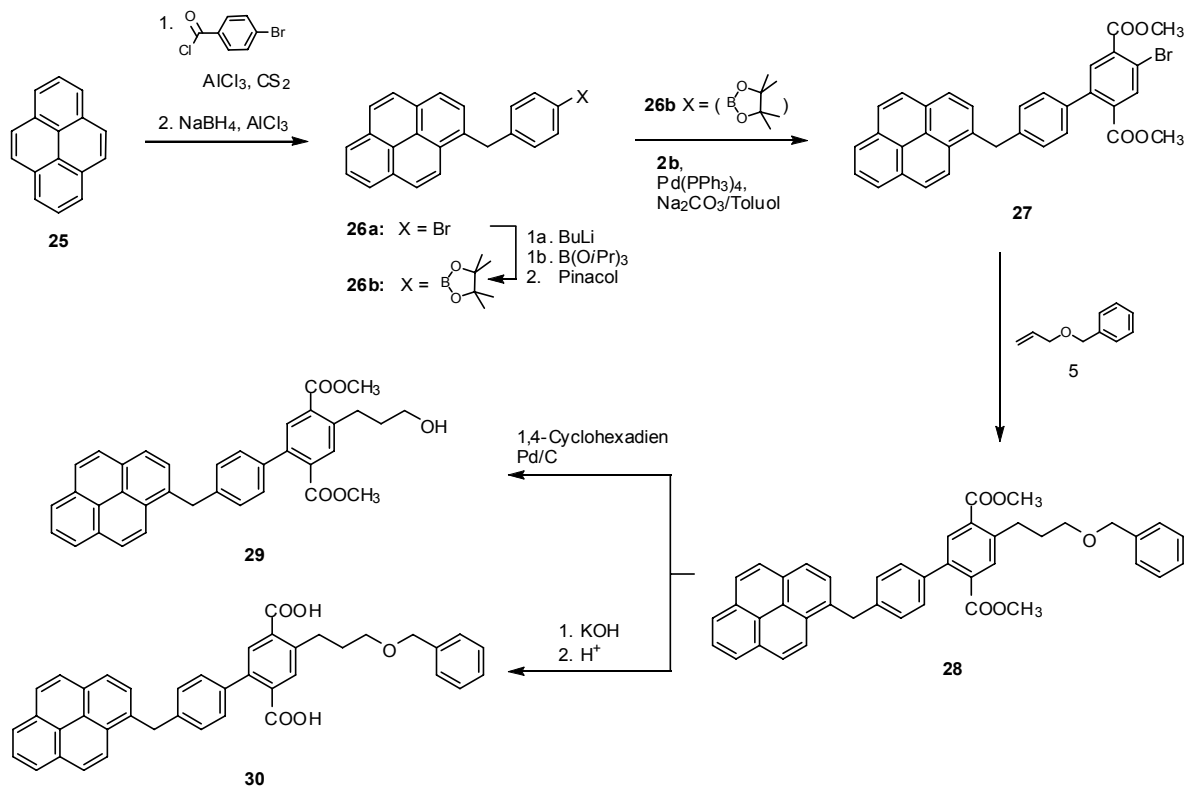


Schema 17: Darstellung des fokal geschützten Platzhalters **24**

die Akzeptorkomponente von **19** weitere Reaktionszentren enthält, wurde die Anwendung der Benzylbromid/Natriumhydrid Methode in einem Vorversuch zur

Einführung der Benzylschutzgruppe getestet. Neben dem gewünschten Schutz der Alkoholfunktion wurde ein Reaktionspfad beobachtet, der formal zu dem Umesterungsprodukt **23** in 41% Ausbeute führte. Wahrscheinlich verläuft die Darstellung von **23** über die Zwischenstufe des mesomeriestabilisierten Carboxylations, dessen Bildung nahezu irreversibel ist. Außerdem wird kontinuierlich dem Reaktionsmedium das flüchtige Nebenprodukt Methan entzogen, wodurch sich das Reaktionsgleichgewicht noch weiter in Richtung Carboxylat verschiebt. Dadurch ist der alternative nucleophile Angriff sowohl von dem Hydrid- als auch von dem Alkoxidion auf das Carbonylkohlenstoffatom gestört. Da die Zielverbindung **24** durch Verseifung von **23** zugänglich sein sollte, wurde der Alkohol **19** in einem Eintopf-Verfahren in das fokal geschützte Terephthalsäurederivat **24** überführt, indem der Alkohol mit Benzylbromid/Natriumhydrid zum Zwischenprodukt **23** umgesetzt wurde, gefolgt von der basischen Verseifung der Esterfunktionen. Diese Sequenz lieferte **24** in nur 21% Ausbeute. Das zeigte, dass die Schlüsselreaktion zur Maskierung der Hydroxylgruppe einer geringen Selektivität unterlag.

Das von Modrakowski erstmals dargestellte methylenverbrückte Boronat **26b**^{46a} wurde über eine dreistufige Reaktionssequenz erhalten (Schema 18). Friedel-Crafts-Acylierung an Pyren **25**, gefolgt von der Reduktion des gebildeten Ketons (nicht gezeigt) mit Natriumborhydrid bildete das Bromid **26a**, das über die Zwischenstufe der Boronsäure (nicht gezeigt) in den Pinakolester **26b** überführt wurde. Boronsäureester werden häufig verwendet, da sie gegenüber den oft öligen und schlecht aufzureinigen Boronsäuren besser handhabbar sind. Das Boronat **26b** wurde zur Monokupplung mit der Bromid-Verbindung **2b** zur Darstellung des Bromids **27** genutzt, welches anschließend zu **28** benzyloxypropanoliert wurde. Das orthogonale Entschützen des Benzylethers **28** erfolgte analog der Darstellung der Sondenbausteine **7** und **8** zum freien Alkohol **29** und des Terephthalsäurederivates **30**. Wie erwartet zeigt das Protonenspektrum des Platzhalters **29** die zwei für diese Verbindungsklasse charakteristischen Singulettts der Methylesterprotonen der Akzeptoreinheit bei 3.66 und 3.90 ppm (Bild 32b). Mit einem *Heteronuclear Multiple Bond Correlation* (HMBC)-Experiment gelang die Unterscheidung der aromatischen Protonen (f und g) der Ester-substituierten Akzeptorkomponente. Es erscheinen zwei Triplettts (α und γ) und ein Quintett (β) für die aliphatischen Protonen der Propylgruppe sowie ein Singulett für die verbindende Methylenbrücke zwischen Pyrendonor und Biphenylakzeptorkomponente. Die Protonen des mittleren Phenylrings (b, b', c, c') liefern ein AA'BB'-Spinsystem. Ihre Absorptionen erfolgen im Bereich von 7.20 – 7.28 ppm. Verbindung **30** lieferte das in Bild 32a wiedergegebene Protonenspektrum. Wie erwartet fehlen gegenüber **29** die Methylesterabsorptionen.



Schema 18: Darstellung der orthogonal entschützten Dummymoleküle **29** und **30**

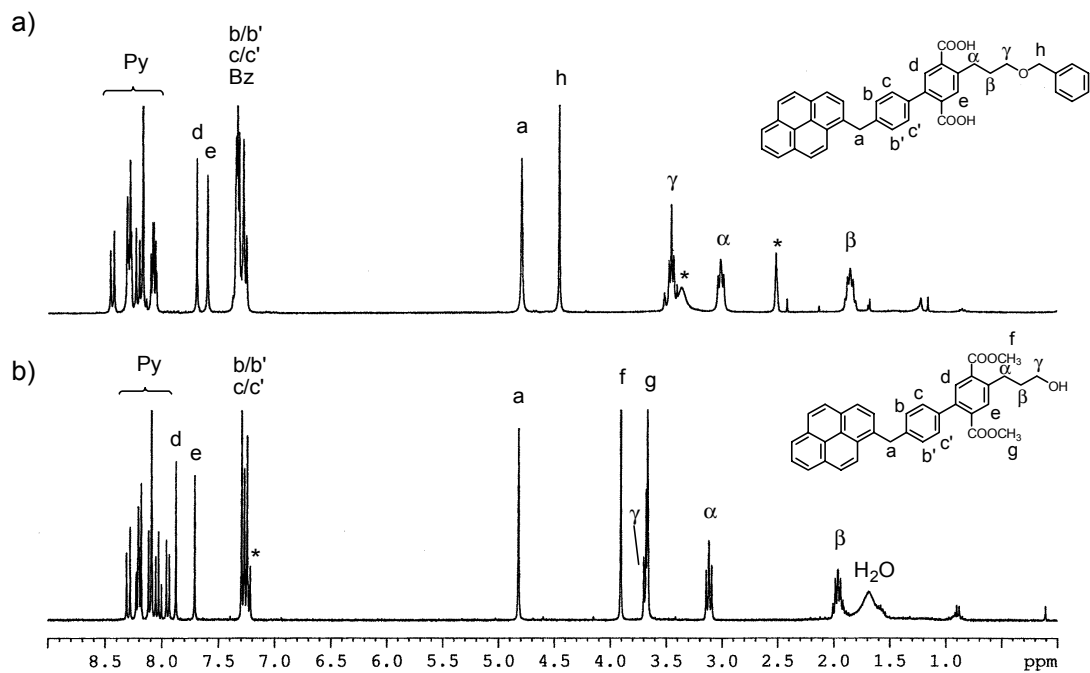
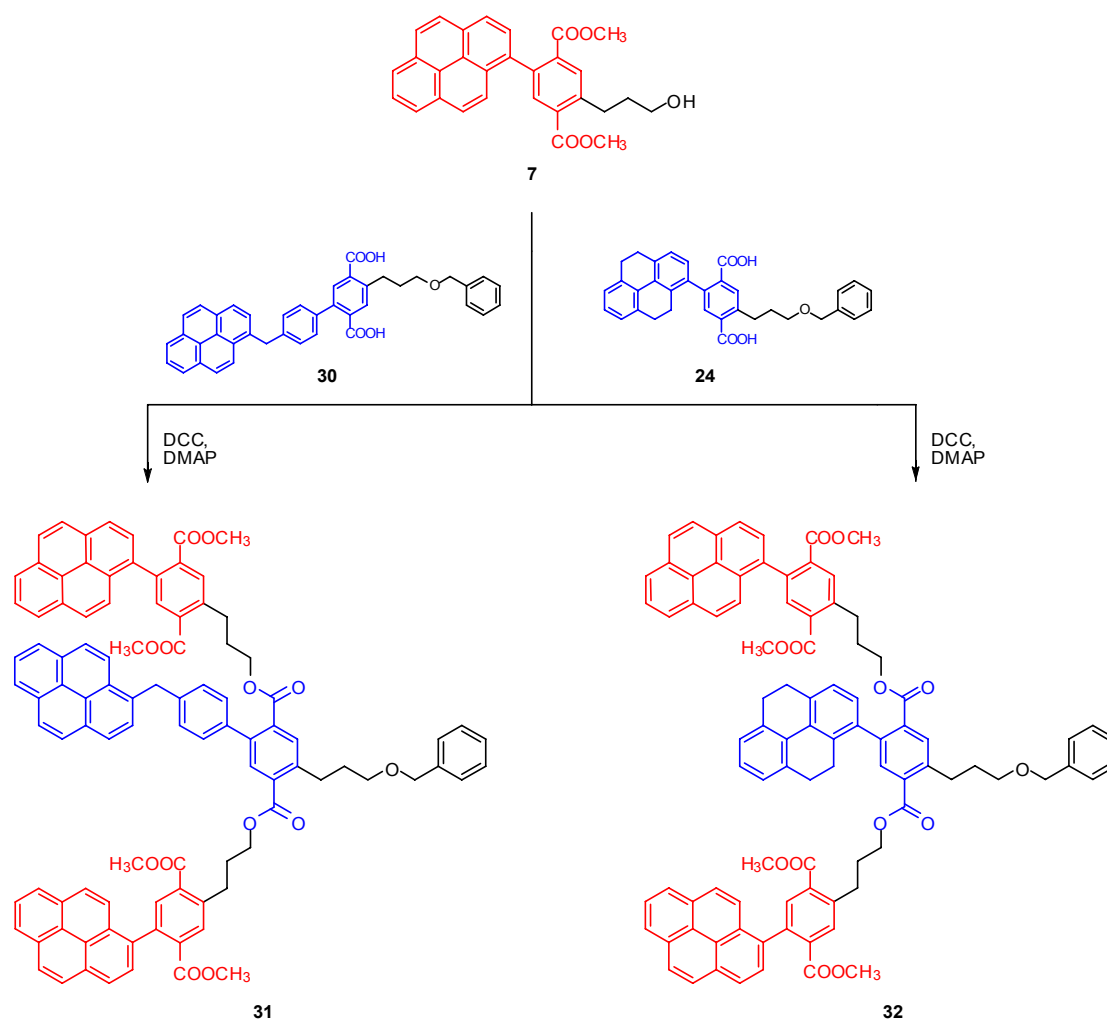


Bild 32: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz), von a) Terephthalsäure **30** in DMSO (*, DMSO) und b) Alkohol **29** in CDCl_3 (*, CHCl_3)

5.1.1.3 G2-Dendronen

Im Folgenden werden zur vereinfachten Bezeichnung der dendritischen Verbindungen höherer Generation die Abkürzungen P (*probe*) für Sonde und D (*dummy*) für Platzhalter

verwendet, wobei die Benennung der Verbindungen von der niedrigeren zur höheren Generation respektiv innerhalb des dendritischen Astwerkes von innen nach außen erfolgt. Alle G2-Dendronen wurden durch Veresterung aromatischer Dicarbonsäurederivate mit primären aliphatischen Alkoholen erhalten. Verschiedene Esterkupplungen wurden angewandt. Klar überlegen erwies sich die EDC/DPTS¹¹⁸-Methodik gegenüber der ursprünglich angewandten DCC/DMAP¹¹⁶-Kupplungsmethode. Unter Verwendung des Alkohols **7** gelang durch Veresterung der Terephthalsäure **30** bzw. **24** die Herstellung der G2 (DP)-Dendronen **31** und **32** (Schema 19). Mit Ausnahme der unterschiedlichen Platzhalter in der ersten Generation, weisen die Dendronen **31** und **32** den gleichen strukturellen Aufbau auf. Generationspezifisch wurden Sonden in der zweiten dendritischen Generation fixiert und Platzhalter in der ersten. Exemplarisch für diese G2-Dendronen ist in Bild 33 das Protonenspektrum für Dendron **32** gezeigt. Anhand eines 2D-TOCSY-NMR-Experimentes gelang die Zuordnung der Methylenprotonen gemeinsamer Spinsysteme.



Schema 19: Darstellung der G2 (DP)-Dendronen **31** und **32**

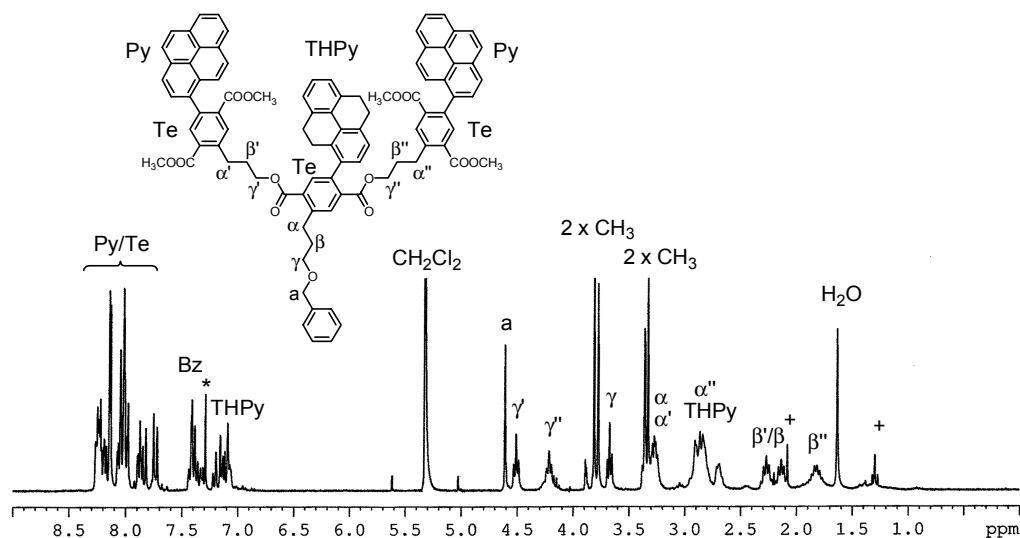
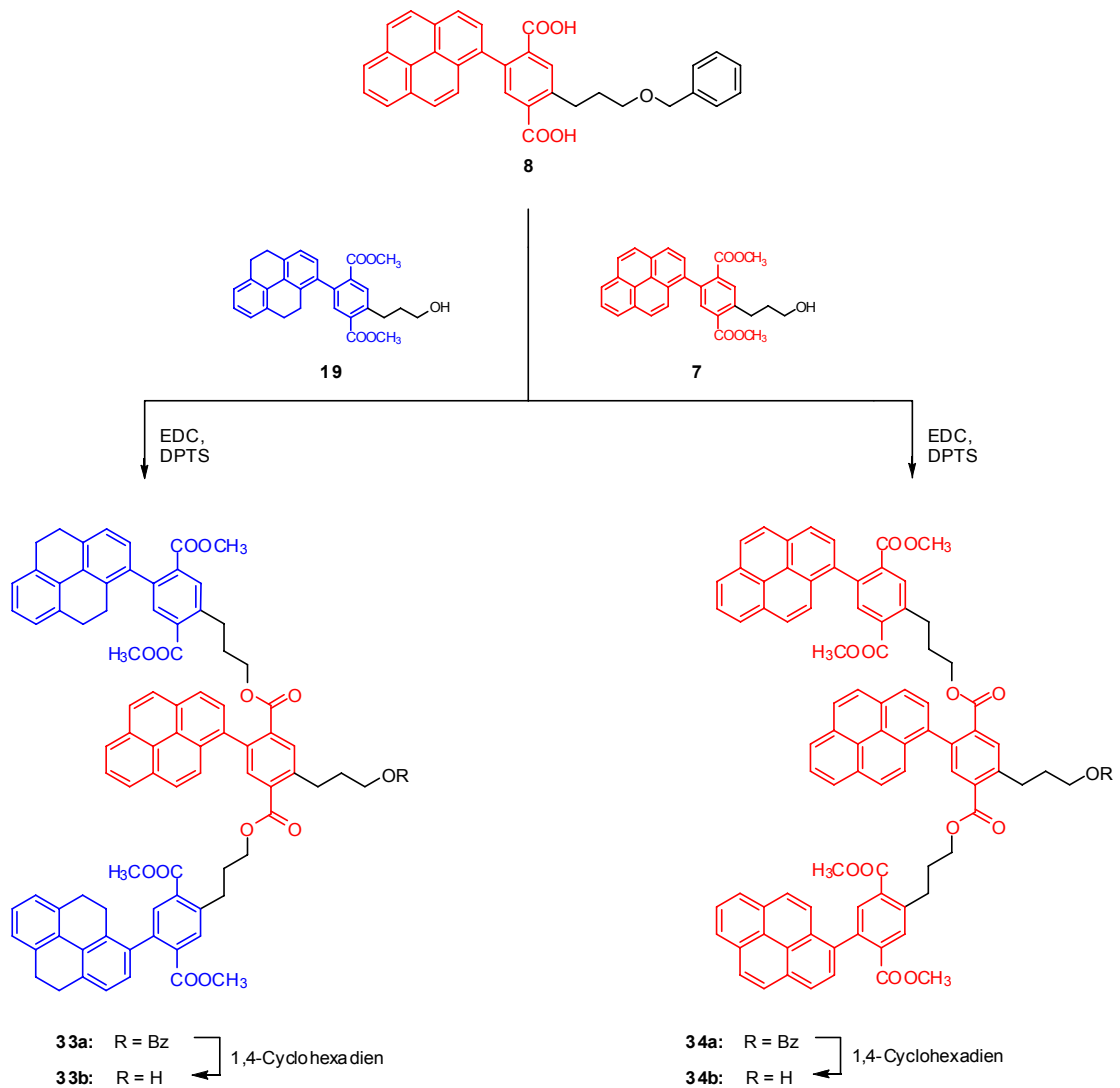


Bild 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des G2-Dendron **32** (*, CHCl_3 ; +, Ethylacetat)

In einer analogen Sequenz wurden die G2-Dendronen **33a** und **34a** synthetisiert (Schema 20). Die Reaktion der Terephthalsäure **8** mit dem Platzhalteralkohol **19** ergab das benzylgeschützte G2-(PD)-Dendron **33a**, das anschließend mit 1,4-Dicyclohexadien¹³² in den freien Alkohol **33b** überführt wurde. Anhand von Dendron **33a** wurde die Säurestabilität dieser Verbindungsklasse getestet, indem die maskierte Hydroxylfunktion durch katalytische Transferhydrierung mit Ameisensäure¹⁵⁰ (5%) als Wasserstoffdonor drei Tage bei 60 °C zu **33b** in 50% Ausbeute entschützt wurde. Damit konnte gezeigt werden, dass diese Esterdendronen auch über mehrere Tage unter schwach sauren Bedingungen und unter Zufuhr von Wärme stabil sind. Für die auf strukturanalogen Untereinheiten basierenden Dendronen **32** und **33**, wurde ein generationsspezifischer Wechsel von Sonde- und Platzhaltereinheiten realisiert. Diese Dendronen tragen zwei Sonden in der äußeren und einen Platzhalter in der inneren Sphäre (**32**) sowie zwei Platzhalter in der Außenschale und eine Sonde in der inneren Schale (**33**). Bereits in einer frühen Abhandlung von Förster und Kasper wurde ein konzentrationsabhängiger Fluoreszenzumschlag aufgrund der Bildung von Excimeren in höher konzentrierten Pyren-Lösungen beschrieben.¹⁵¹ Viele Diskussionen verweisen weiterhin beim Einbau mehrerer Pyreneinheiten innerhalb einer Molekülstruktur auf die Ausbildung von intramolekularer Excimerbildung. Beim vorliegenden Projekt ist Excimerbildung aus verschiedenen Gründen störend. Einerseits kann Excimeremission die Monomeremission überlagern, so dass keine photophysikalische Auswertung der Sondenaktivität mehr möglich ist, andererseits kann Excimerbildung bis zur vollständigen Löschung der Monomeremission führen. In den Fluoreszenzspektren der Verbindungen **31** und **32** wurde keine Excimeremission beobachtet. Dieses Verhalten sollte anhand der Referenzverbindungen G2-(PP)-Dendron **34** (drei Pyrenchromophore) und G2-(PP)-Dendrimer **37** (neun Pyrenchromophore), welche ausschließlich aus Sondenuntereinheiten aufgebaut sind, überprüft



Schema 20: Darstellung der G₂-Dendren (PD) **33** und (PP) **34**

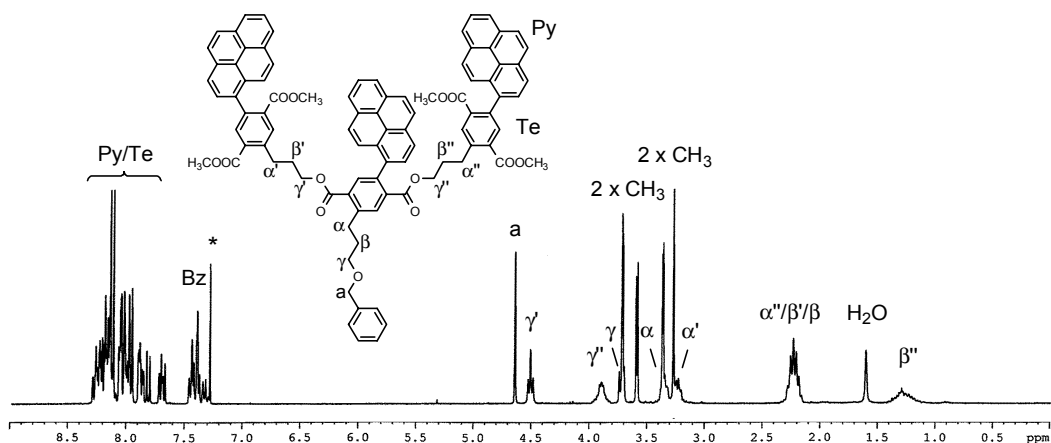


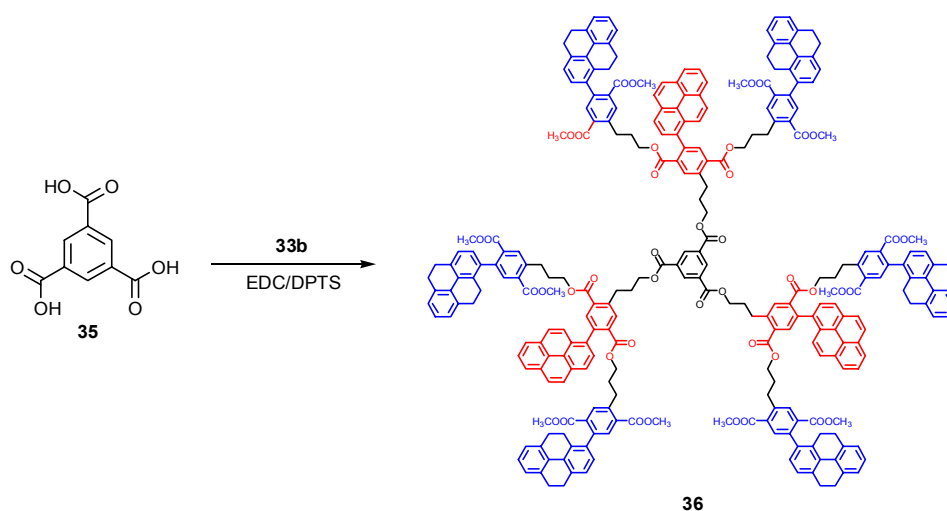
Bild 34: ¹H-NMR Spektrum (300 MHz, CDCl₃) des geschützten G₂-(PP)-Dendron **34a**; (*, CHCl₃)

werden. Ein weiterer Aspekt für die Synthese von **34** war die Kontrolle des in Kap. 5.1.2.3 behandelten Modells über die Konformerenbildung in G₂-Dendronen mit Tetrahydropyrengruppen aufgrund der Nichtplanarität des Tetrahydropyren-Strukturelementes.

G2-(PP)-Dendron **34a** wurde durch Reaktion der G1-Sondenbausteine **7** und **8** erhalten und anschließend zum freien Alkohol **34b** umgesetzt. Bild 34 zeigt exemplarisch das Protonenspektrum des geschützten Vorläufermonomers **34a**.

5.1.1.4 G2-Dendrimere

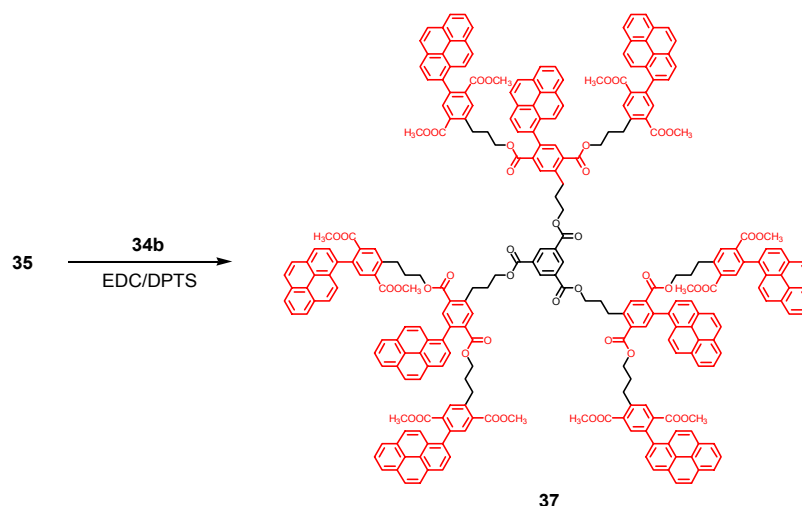
Analog der Prozedur zur Synthese der G2-Bausteine (**33a** und **34a**) wurde unter Verwendung der Kupplungsreagenz EDC und des Acylierungskatalysators DPTS das G2-(PD)-Dendrimere **36** erhalten (Schema 21). Dendron **33b** wurde im Überschuss von 4,5 Äquivalenten eingesetzt und im finalen Kupplungsschritt mit dem Kernmolekül 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (**35**) verknüpft. Das ähnliche Retentionsverhalten der Tribenzoat-Zielverbindung **36** und der unvollständigen Kupplungsprodukte, speziell des Dibenzoat-Nebenproduktes, erschwerte die Aufreinigung des Reaktionsgemisches. Erst nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung konnte **36** in 28% Ausbeute isoliert werden. Die vollständige Kupplung unter Bildung des Tribenzoat-Dendrimers wurde im Protonenspektrum durch das charakteristische Singlettsignal der drei äquivalenten Kernprotonen bei 9.01 ppm bestätigt.



Schema 21: Darstellung des G2-(PD)-Dendrimers **36**

Unter Verwendung von G2-(PP)-Dendron **34b** und EDC/DPTS aktivierter Benzoltricarbonsäure **35** gelang die Veresterung zum Tribenzoat-Dendrimere **37** in 48 % Ausbeute. Die Abtrennung nicht vollständig gekuppelter Nebenprodukte erwies sich analog der Reindarstellung von **36** als äußerst schwierig und führte ebenfalls erst nach wiederholter säulenchromatographischer Aufreinigung zum Erfolg. Die hohe Reinheit dieser Verbindung wird durch das in Bild 35 gezeigte Protonenspektrum untermauert. Für diese Verbindungsklasse erfolgte die Zuordnung der aliphatischen Methylenprotonen der Propylketten durch 2D-*Total Correlation Spectroscopy* (TOCSY)-NMR-Experimente. Exemplarisch ist für **37** der relevante Bereich der aliphatischen Absorptionen von $\delta = 0.8 - 5.0$

ppm des 2D-TOCSY-NMR-Spektrums abgebildet. Die vollständige Anbindung der Dendronen an den Kern konnte durch das charakteristische Singulett der Kernprotonen bei $\delta = 9.04$ ppm sowie massenspektrometrisch bewiesen werden.



Schema 22: Darstellung des G2-(PP)-Dendrimers **37**

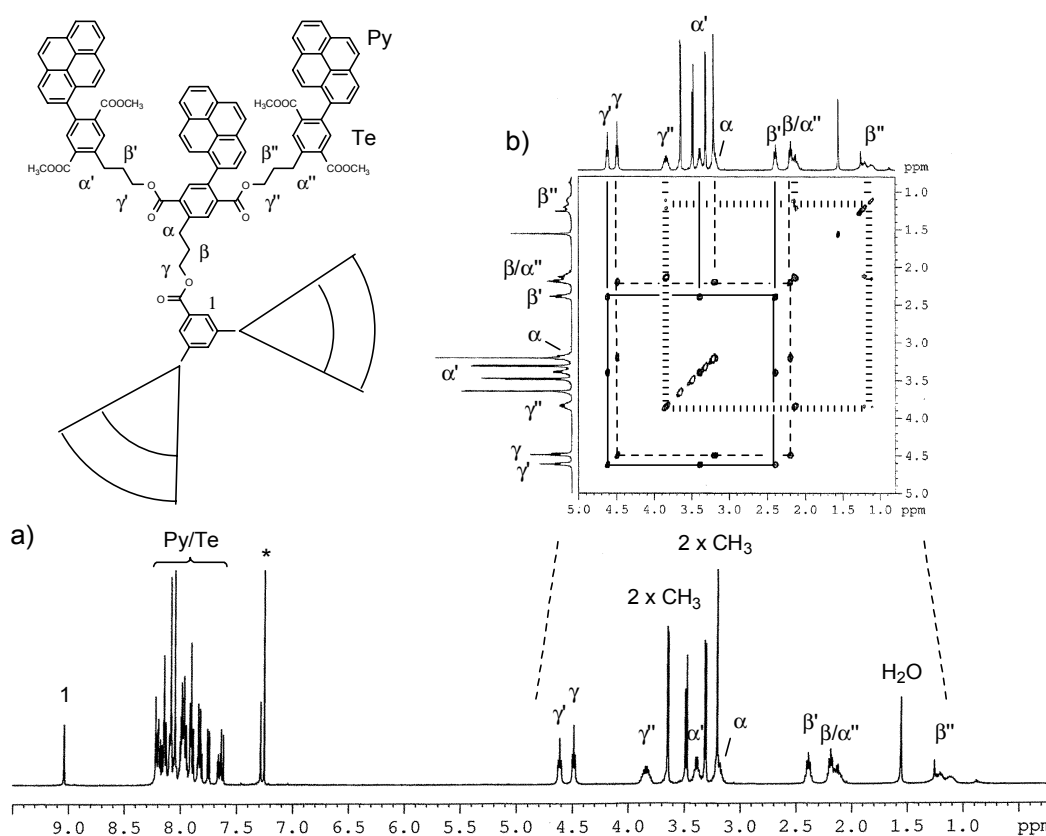


Bild 35: NMR Spektren (500 MHz, CDCl_3) von **37**: a) $^1\text{H-NMR}$ Spektrum und b) TOCSY-Spektrum; (*, CHCl_3)

5.1.1.5 Photophysikalische Untersuchungen

Das Ziel der Synthese der Referenzverbindung **11** ohne Linkergruppe lag in der anschließenden fluoreszenzspektroskopischen Gegenüberstellung der Verbindungen **6**

und **11** mit sowie ohne Linkergruppe, um den Einfluss dieser Linkergruppe auf den Akzeptorcharakter der Arylgruppe der Fluoreszenzsonde **6** zu studieren. Die Analyse der UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der G1-Sonde **6** und der Modellverbindung **11** in Methylcyclohexan und Acetonitril erbrachte, dass **6** und **11** wie in Bild 36 gezeigt, sowohl im unpolaren als polarem Medium ein ähnliches Absorptions- und Fluoreszenzverhalten aufweisen. Somit kann auch in polarer Lösungsumgebung eine Störung der Sondenfunktion durch die funktionalisierte Propylkette weitestgehend ausgeschlossen werden.

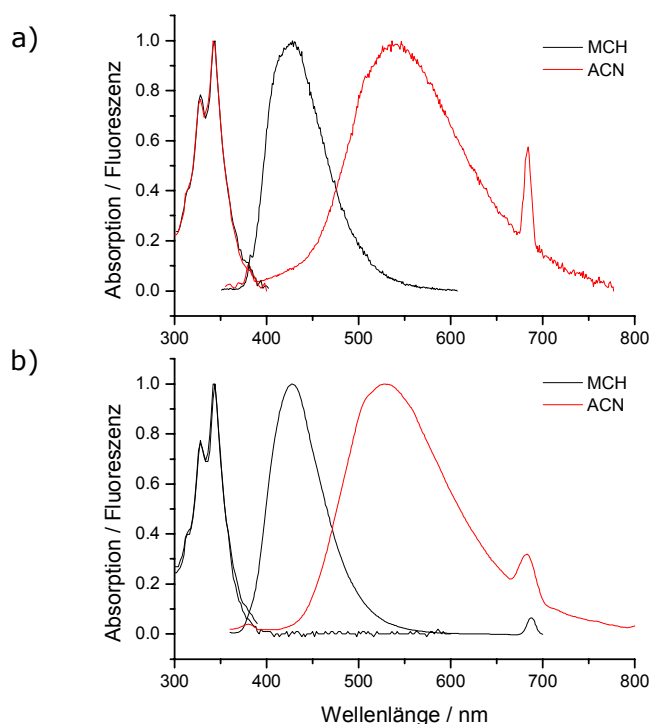


Bild 36: UV/VIS-Absorptions- und Emissionsspektren von a) Modellverbindung **11** und b) Sonde **6**^{46a}

Bild 37 zeigt das UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des neuen fokal entschützten methylenverbrückten Dummysystems **29**. Sowohl das Fluoreszenzverhalten

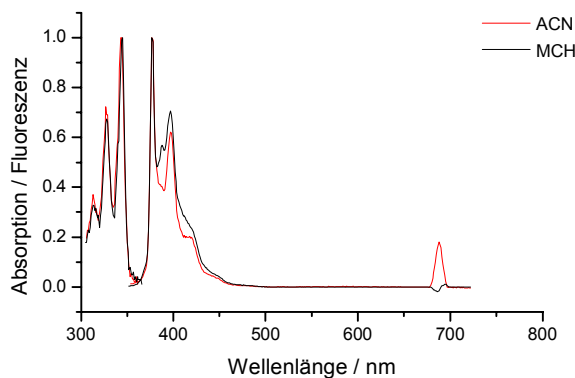


Bild 37: UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Dummy **29**

als auch solvatochrome Eigenschaften waren keine Auswahlkriterien für die in dieser Arbeit verwendeten Platzhaltermoleküle. Von Relevanz war die Betrachtung des Absorptionsverhaltens der Dummyverbindungen, welche im Gegensatz zu den Fluoreszenzsonden blauverschobene Absorptionsspektren aufweisen müssen, damit eine selektive Anregung der Sonden bei Anwesenheit der Dummykomponenten möglich ist. Diese Bedingung erfüllt der methylenverbrückte Platzhalter **29**, dessen Absorptionsflanke (0,0-Übergang, $\lambda_{0,0} = 361$ nm) im hochpolaren Acetonitril um 31 nm gegenüber dem des Sondenbausteins **6** ($\lambda_{0,0} = 392$ nm) blauverschoben ist.

Dendrimer **36** wurden mit sechs auf Tetrahydropyren basierenden Platzhaltereinheiten in der zweiten Generation und drei Sonden in der ersten Generation ausgestattet. Fluoreszenzmessungen zeigten, dass die Sonden in Acetonitril oberhalb von 326 nm selektiv bei Anwesenheit der Platzhalter angeregt werden können (Bild 38).

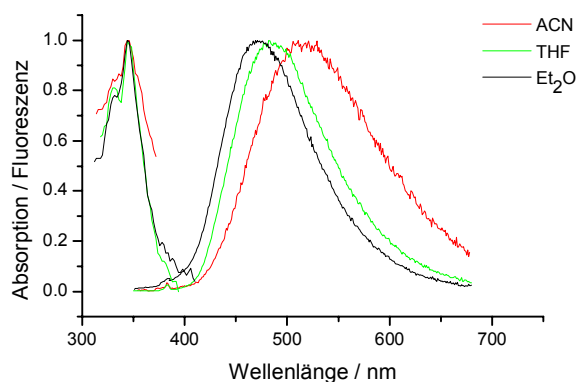


Bild 38: UV/VIS-Absorptions- und Emissionsspektrum von **36**

Ein Vergleich der Stokes'schen Verschiebungen ($\Delta\nu_{\text{Stokes}}$) in Acetonitril von **6**, **33a**, und **36** ergab, dass mit zunehmender Dendrimergröße eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden von maximal 704 Wellenzahlen zwischen G1-Sonde **6** und G2 (PD)-Dendrimer **36** zu beobachten ist (Tabelle 1). Einerseits wäre das durch eine von der Mo-

Tabelle 1: Photophysikalische Parameter (Lösungsmittel Acetonitril; RT; ν [cm^{-1}]; τ [ns]; k [10^7 s^{-1}])

	$\Delta\nu_{\text{Stokes}}$	Φ_f	τ_f	k_f	k_{nr}
6	10166	0.021	2.03	1.05	48.2
33a	9839	0.055	3.40	1.03	28.3
36	9462	0.097	3.50	2.50	25.0

lekülgröße abhängigen dendritische Einkapselung erklärbar, mit dem Effekt einer effizienteren Abschirmung der Sonden bei größeren Molekülen. Dadurch würde die Diffusion der Lösemittelmoleküle zu den im Inneren fixierten Sondeneinheiten

eingeschränkt und eine verminderte polare Mikroumgebung der Sonden zur Folge haben, was durch eine charakteristische hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden bei größeren Molekülen zum Ausdruck kommen würde. Andererseits könnten die Differenzen bei den Stokes'schen Verschiebungen auf konformative Mobilität des dendritischen Gerüsts zurückzuführen sein. Zunehmende Molekülgröße kann auch zu einer veränderten Sondendynamik führen, wodurch bei größeren Molekülen die Fluoreszenzemission aus einer anderen Konformation mit einer einhergehenden Änderung des Relaxationsverhaltens der Sonde beobachtbar wäre. Durch unabhängige Fluoreszenzmessungen bei tiefer Temperatur zur Erhöhung der Viskosität, die quasi eine Art Simulation einer eingeschränkten konformativen Mobilität der Sonde darstellt, konnte gezeigt werden, dass sich das Sondenverhalten auch bei erhöhter Viskosität der Lösung kaum ändert und somit die Änderung des Relaxationsverhaltens der Sondenmoleküle durch den Einbau in das dendritische Gerüst als vernachlässigbar angesehen werden kann. Untersuchungen an Dendrimeren ergaben weiterhin, dass Dendrimere höherer Generation eine gewisse Rückfaltungstendenz der äußeren Generationen in das Dendrimerinnere aufweisen, was ebenfalls zu einer Abschirmung der im Inneren gebundenen Sonden führen könnte.³⁶ Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass beide Erklärungsansätze auf einen Einkapselungseffekt hinweisen.

Aufgrund der niedrigen Dendrimergeneration ist keine sphärische Dendrimerstruktur zu erwarten, in der die äußeren Generationen den Innenraum abschirmen können. Vielmehr ist eine mehr ellipsoide Dendrimergestalt wahrscheinlich, in der das gesamte Dendrimergerüst von Lösemittelmolekülen frei zugänglich sein sollte. Diese Hypothese wird durch eine Energieminimierungssimulation¹⁵² für das (PD)-Dendrimer **36** gestützt,

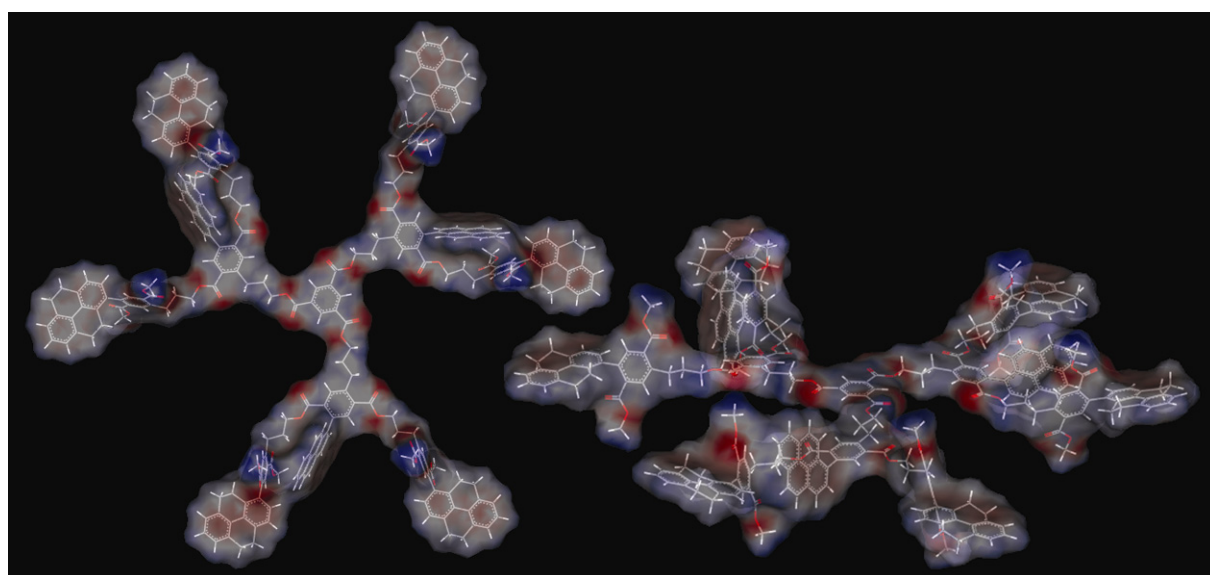


Bild 39: Lösemittel-umgebendes Oberflächenmodell der CVFF (constitute valence force field) Energieminimierten Struktur von **36**

die einen Blick auf die dreidimensionale Gestalt des Dendrimers erlaubt (Bild 39). Die Bestimmung der Kinetik der Desaktivierung der angeregten Zustände mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen führte dennoch bei den untersuchten Verbindungen **6**, **33a** und **36** zu der Annahme, dass mit zunehmender Größe der dendritischen Struktur eine Verstärkung des Abschirmungseffektes der Sonden vor dem umgebenden Lösemittel erfolgt (Tabelle 1). Mit einem Zuwachs der Molekülgröße wurden für die Verbindungen in der Reihe G1-Sonde **6**, G2 (PD)-Dendron **33a** und G2 (PD)-Dendrimer **36** zunehmende Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern beobachtet. Weiterhin implizierte in gleicher Reihe die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Zerfalls einen Zuwachs des Abschirmungseffektes der Sonden vor dem umgebenden Lösemittel. Die Folge der verstärkten Abschirmung ist eine geringere Stabilisierung des *charge transfer* Zustandes mit einer einhergehenden Verschiebung der Energieniveaus dieses Zustandes.

G2-(PP)-Dendrimer **37** wurde ohne Platzhalterfunktion ausgestattet, sowohl die erste als auch die zweite Generation wurden erschöpfend mit insgesamt neun, auf dem Pyrengrundkörper basierenden Sonden funktionalisiert. Größere Moleküle, in denen zwei oder mehrere aromatische Reste durch gesättigte aliphatische Kohlenstoffketten beweglich miteinander verbunden sind, sollten zur intramolekularen Excimerbildung befähigt sein. Hirayama beschreibt das bei Di- und Triphenylalkanen, deren aromatische Einheiten durch Propylketten miteinander verbunden sind.¹⁵³ Obwohl in Dendrimer **37** eine lokale Anhäufung von Pyren-Strukturelementen auftritt, konnte fluoreszenzspektroskopisch keine $\text{Py}^*\cdots\text{Py}$ -Excimeremission nachgewiesen werden (Bild 40). Damit konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Sondenuntereinheiten zu keiner unerwünschten intramolekularen Excimerbildung neigen.

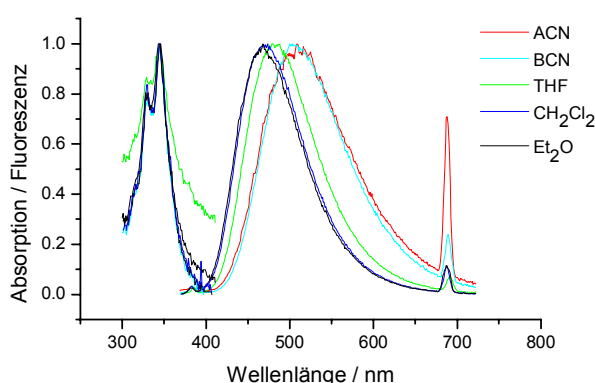
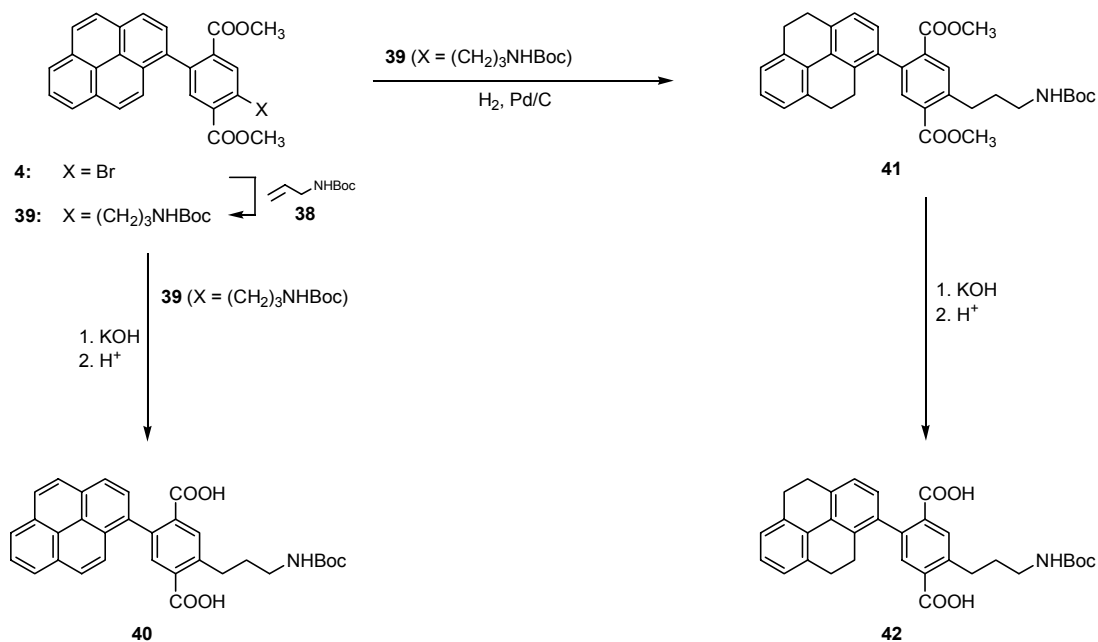


Bild 40: UV/VIS-Absorptions- und Emissionsspektrum von **37**

5.1.2 Oligo-Ester-Amid-Dendrimere

5.1.2.1 G1-Dendronen

Zum Aufbau höherer Dendronengenerationen war es essentiell einen Platzhalter mit Terephthalsäurekomponente und geschützter fokaler Funktion in größerem Maßstab bereitzustellen. Da diese Vorgabe anhand des geschützten Alkoholderivates **24** nicht in zufrieden stellender Form gelang, wurde eine alternative Synthesestrategie verfolgt und eine fokale geschützte Aminofunktion in das System eingeführt. Hierfür wurde das *t*-Butoxycarbonyl (Boc)-geschützte Amin **39**^{46a} (G1-Sonde) synthetisiert, das aus dem Halogenid **4** und dem Allylamin **38** zugänglich war (Schema 23). Ohne Entfernung der



Schema 23: Darstellung der orthogonal entschützten Derivate: a) G1-Sonde **40** und G1-Dummy **42**

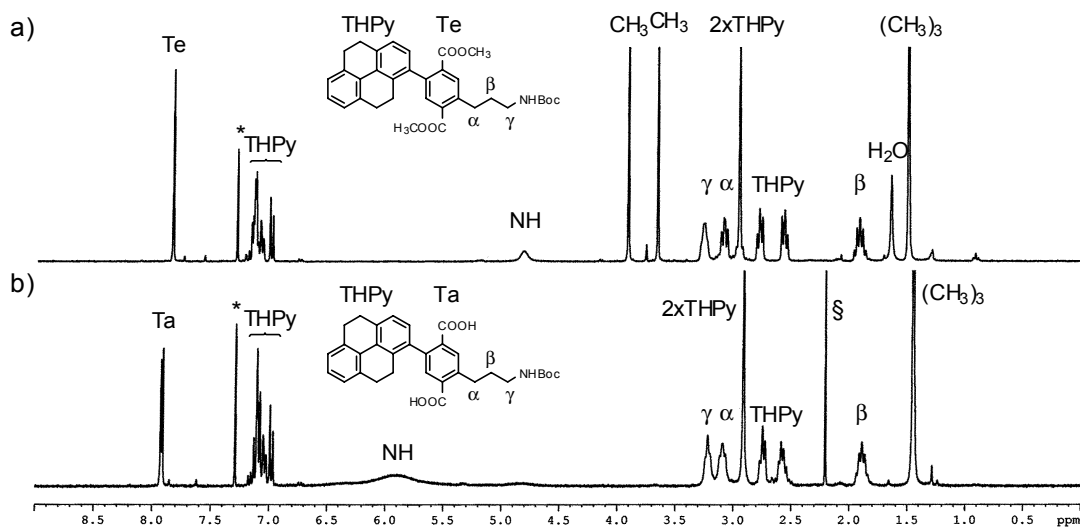
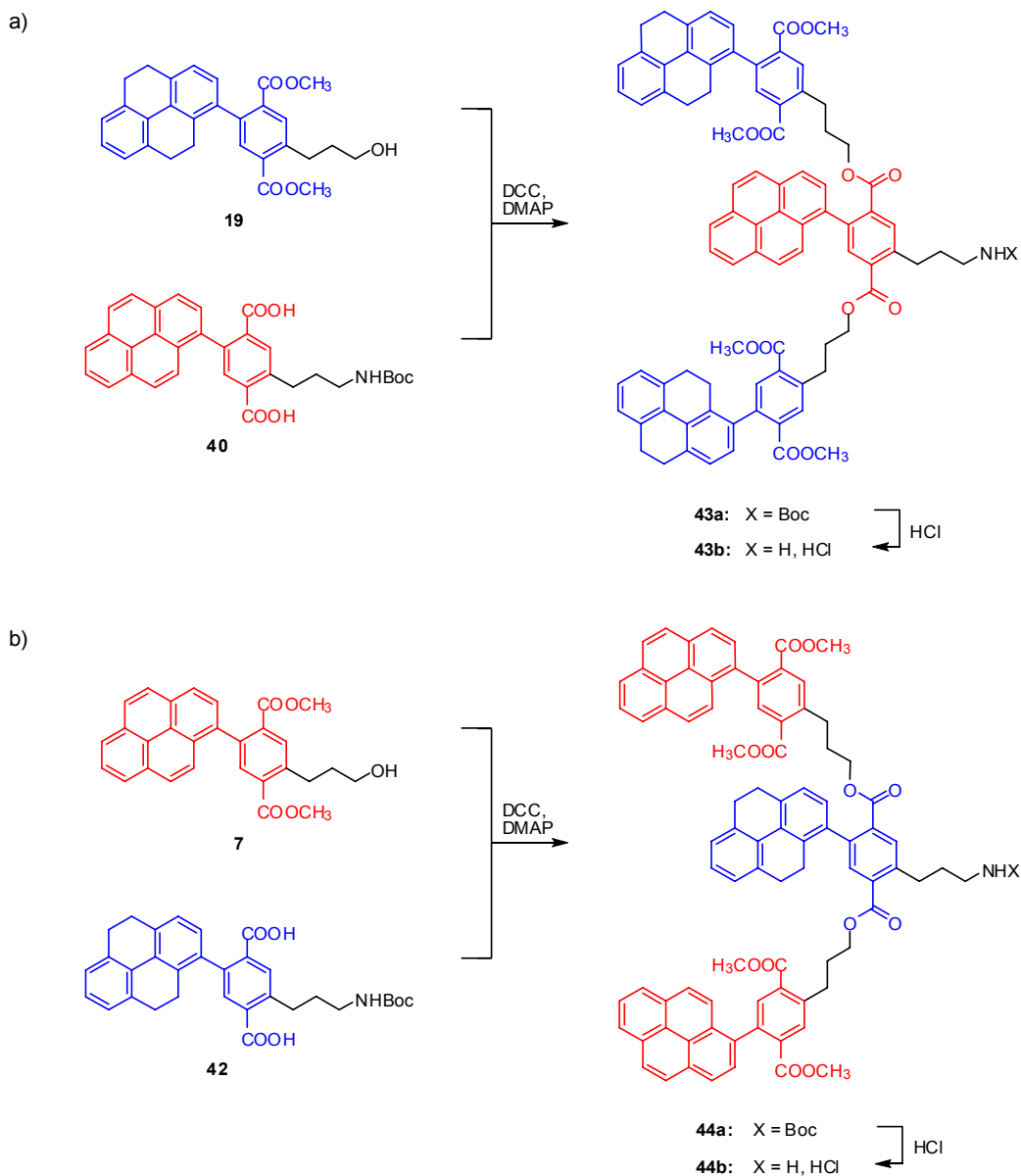


Bild 41: ¹H-NMR Spektren (300 MHz, CDCl₃), von a) **41** und b) **42**; (*, CHCl₃; §, Aceton)

Boc-Schutzgruppe konnte der Pyrengrundkörper **39** selektiv durch katalytische Hydrogenolyse in das entsprechende Tetrahydropyrenderivat **41** überführt werden. Die Hydrogenolyse wurde bei Raumtemperatur und 4.5 bar Wasserstoffdruck unter Verwendung von Pd/C (10% Pd-Beladung) als Hydrierkatalysator ausgeführt. Die Bildung des Tetrahydropyrenderivates **41** war nach einer Reaktionszeit von sechs Tagen in guter Ausbeute abgeschlossen. Basische Verseifung überführte die Terephthalsäuremethylester **39** und **41** quantitativ in die korrespondierenden Terephthalsäuren **40**^{46a} respektiv **42**. Exemplarisch wurden für die Tetrahydropyrenderivate **41** und **42** die Protonenspektren in Bild 41 dargestellt. Gegenüber Verbindung **41** konnten für das Terephthalsäurederivat **42** nicht die charakteristischen Singulett Absorptionen der Methylester bei $\delta = 3.66$ und 3.92 ppm detektiert werden, was auf eine vollständige Entfernung der Estergruppen zurück zu führen ist.

5.1.2.2 G2-Dendronen

Der Aufbau der G2-Dendronen **43** und **44** erfolgte durch Veresterungsreaktionen orthogonal entschützter AB₂ Monomerbaueinheiten. Die Esterbindungen wurden gebildet



Schema 24: Darstellung der G2- Dendronen: a) **43** und b) **44**

durch Reaktion eines Überschusses von 1.2 Äquivalenten Alkohol/Carbonsäurefunktion bei Gegenwart von DCC und einer katalytischen Menge von DMAP in einem Gemisch aus trockenem CH₂Cl₂ und trockenem Dimethylformamid (DMF) im Verhältnis 5:2. Entsprechend literaturbekannter Veresterungsvorschriften unter Verwendung von DCC und DMAP ergaben die Reaktionen der Terephthalsäuren **40** bzw. **42** mit den Monomereinheiten **19** respektiv **7**, die G2-Dendronen (PD) **43a** und (DP) **44a** in jeweils 68% Ausbeute. (Schema 24). Das Entfernen der Boc-Schutzgruppen erfolgte mit

konzentrierter HCl in Tetrahydrofuran (THF) und ergab die Hydrochloride **43b** und **44b** in 96% bzw. 99% Ausbeute.

Analog zu den Protonenspektren der G2-Dendronen **32** und **33** zeigen die Spektren von **43** und **44** bei Raumtemperatur ein Isomeregemisch im Verhältnis 1:1. Charakteristisch für diese Verbindungen ist, dass die Signale der Methylesterprotonen aufspalten (Bild 42). Auch die Kohlenstoffspektren dieser Verbindungen erhärten die Annahme der Isomerenbildung, so zeigen die Carbonylkohlenstoffe der Methylester ebenfalls aufgespaltene Resonanzsignale.

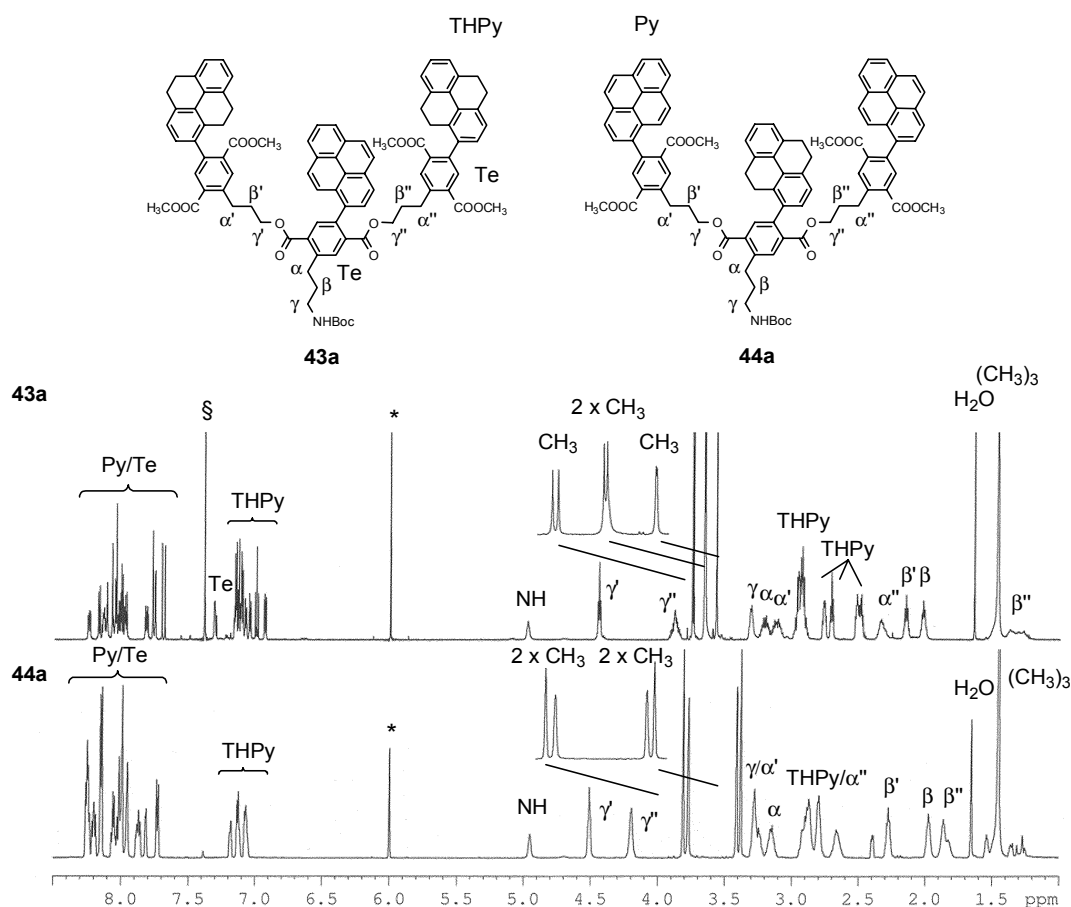


Bild 42: ¹H-NMR Spektren (700 MHz, C₂D₂Cl₄), von a) **43a** und b) **44a**; (*, C₂H₂Cl₄; §, Benzol)

5.1.2.3 Konformeranalyse

Sämtliche Dendronen mit Pyren und Tetrahydropyren-Strukturelementen zeigen die beschriebene Signalaufspaltung der Methylestergruppen im Protonenspektrum und zusätzliche Signale in den Kohlenstoffspektren bei hoher Frequenz, welche Carbonylkohlenstoffatomen weiterer Isomere zugeordnet werden. Einzig G2-Dendron **31**, ausgestattet mit Pyrensonden in der zweiten Generation und methylenverbrücktem Dummy in der ersten Generation, zeigt bei Raumtemperatur sowohl im Proton- als auch

im Kohlenstoffspektrum die erwarteten Resonanzen eines einzelnen Isomers im zeitlichen Mittel der NMR-Experimente. Nur in der strukturellen Charakteristik des Platzhalters unterscheiden sich die G2-Systeme **32/33** sowie **43/44** von **31**. Während der Platzhalter der ersten Gruppe auf dem Monomer **19** basiert, wurde **31** mit der Dummyfunktion **29** versehen. Die Signalaufspaltung der Paare von Dendronen **32/33** sowie **43/44** mit komplementär versehenen Sonden und Tetrahydropyren-Dummysinheiten in der ersten und zweiten Dendrongeneration könnte ihre Ursache in einer erhöhten Rotationsbarriere der den Tetrahydropyrenresten benachbarten Alkylbenzoateinheiten haben (Bild 43). Molekular Mechanik Kraftfeldrechnungen (*molecular mechanic force field, MMX*) zeigten für den Grundzustand der Ester-substituierten Strukturelemente Phenylpyren und Phenyltetrahydropyren, dass die Rotationsbarriere der Tetrahydropyren-Komponente um ca. 20 kJ/mol gegenüber dem Phenylpyren-Strukturelement erhöht ist.

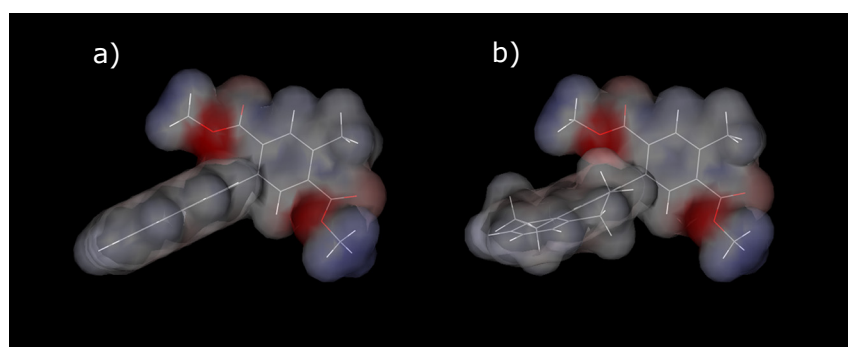
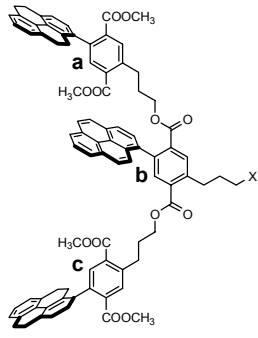


Bild 43: Energieminimierung (MMX Kraftfeld) von, a) Phenylpyrenelement und b) Phenyltetrahydropyreneinheit

Die Synthese des G2-(PP)-Dendrons **34** (siehe Kapitel 5.1.1.3), welches nur Sondenbauelemente trägt, diente zur Kontrolle der aufgestellten These über die Bildung von Konformationsisomeren bei Tetrahydropyren enthaltenden G2-Systemen. Aufgrund der Planarität der Pyrengrundkörper sollten die niedrigeren Rotationsbarrieren dieses Dendrons der zum Pyrenrest *para* ständigen Alkylbenzoateinheiten bei Raumtemperatur eine Konformerbildung unterdrücken. Erstaunlicherweise bestätigte das Protonenspektrum von **34** das beschriebene Modell nicht. Auch diese Verbindung zeigte im Protonenspektrum das typische Aufspaltungsmuster der Methylgruppen. Die weitere Diskussion beschränkt sich auf die Verbindung **43a** sowie deren Monomere **19** und **40** (analoges gilt für die G2-Dendren **32**, **33**, **44a** und deren Monomerbausteine). Die gemessene Signalverdopplung der Methylprotonenresonanzen bei 20°C könnte die Folge einer gehinderten Rotation um die C-C-Bindungen **A**, **B** oder **C** der Ester-substituierten Akzeptorgruppen sein (Bild 44). Falls keine Rotation um die Bindungen **A**, **B** oder **C** erfolgt, müssten entsprechende Rotationsisomere vorliegen, deren Anzahl der Zahl gehinderter Prozesse entsprechen sollte. Die beobachteten Resonanzen lassen darauf schließen, dass von den drei möglichen gehinderten Prozessen maximal einer gehindert

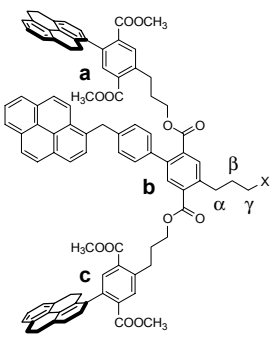
Linkerprotonen entgegensprechen. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Verbindung **31** beobachtet. Im zentralen Biphenylelement von **31** ist freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung **A** gegeben. Im Gegensatz zu **43** sind die Protonen der Alkylgruppe nun nicht mehr diastereotop. Damit tragen in **31** ausschließlich die äußeren Generationen die axial

Tabelle 2: Theoretisch mögliche Anzahl an Konformationsisomere von **43a** (*a*, *b* und *c* = Chiralitätszentren)

	Konformationsisomere	Enantiomerenpaare	Konfiguration		
			a	b	c
	1	1a	R	R	R
	2	1b	S	S	S
	3	2a	R	R	S
	4	2b	S	S	R
	5	3a	R	S	S
	6	3b	S	R	R
	7	4a	R	S	R
	8	4b	S	R	S

chiralen Informationen, wodurch sich nach Gleichung (6) vier theoretisch mögliche Konformationsisomere ergeben, die zwei unterscheidbare diastereomere Enantiomerenpaare liefern. Auch für dieses Molekül wird bei Raumtemperatur nur die Hälfte der unterscheidbaren Enantiomerenpaare beobachtet (Tabelle 3).

Tabelle 3: Theoretisch mögliche Anzahl an Konformationsisomeren von **31** (*a*, *b* und *c* = Chiralitätszentren)

	Konformationsisomere	Enantiomerenpaare	Konfiguration		
			a	b	c
	1	1a	R	—	R
	2	1b	S	—	S
	3	2a	R	—	S
	4	2b	S	—	R

Zur Aufklärung dieses Widerspruches zwischen der Anzahl theoretisch zu erwartender und Zahl detektierter Konformationsisomere soll folgendes Gedankenexperiment diskutiert werden: die endständig lokalisierten Phenyltetrahydropyrengruppen liegen räumlich weit voneinander getrennt vor und ihre gegenseitige Beeinflussung und damit die Übermittlung chiraler Informationen von einem auf das andere chirale Zentrum (**a** ↔ **c**) verringert sich bzw. findet gar nicht statt. Diese axial-chiralen Elemente sind nunmehr quasi als separierte Strukturelemente zu diskutieren, was dazu führt, das bei

Raumtemperatur die Übermittlung chiraler Information intermolekular zwischen den axial chiralen Gruppen der Konformationsisomere erfolgt und nicht intramolekular. Somit kann das Verhalten der Enden entweder identisch (gleiche Konfiguration) oder enantiomer (R- und S-Konfiguration) sein, wobei beides nicht unterschieden werden kann. Im Fall von **31** sollen zwei der vier endständigen chiralen Gruppen der diastereomeren Enantiomere 1 und 2 R-Konfiguration besitzen, wohingegen die restlichen Strukturelemente R und S konfiguriert sein können. Diese R/S konfigurierten Gruppen verhalten sich bei großer räumlicher Trennung der Enden wie Bild und Spiegelbild, was wiederum bedeutet, dass diese „enantiomeren“ Gruppen NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden können. Bei Raumtemperatur erfolgt somit zufällige Isochronie der Paare R-konfigurierter und „enantiomerer“ R/S-konfigurierter Gruppen, so dass insgesamt nur ein Satz von Resonanzen im NMR-Spektrum beobachtet werden kann (Bild 45a).

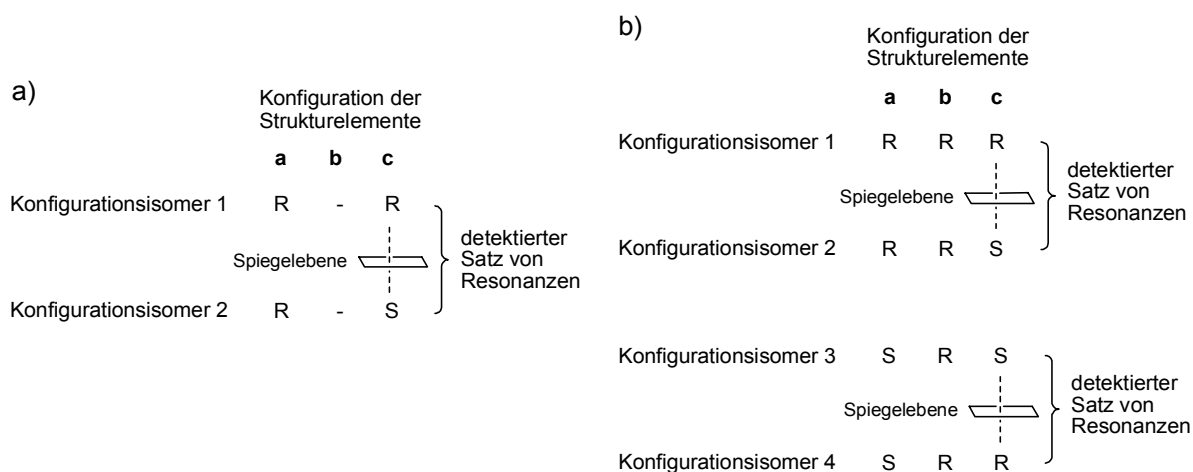


Bild 45: Schematische Darstellung zur Erklärung der detektierten Sätze von Resonanzen, bei a) **31** und b) **43a**

Für **43a** gilt analoges, aufgrund der großen räumlichen Trennung zwischen den Gruppen **a** und **c** erfolgt zwischen diesen Gruppen eines Konformationsisomers keine Übermittlung chiraler Information, allerdings sollte eine wechselseitige Beeinflussung zwischen den Gruppen **a** und **b** bzw. **c** und **b** möglich sein. Damit unterscheiden sich wie im vorangegangenen Beispiel einige Resonanzen nicht in der NMR-Charakteristik, was die im Protonenspektrum detektierte Hälfte der theoretisch zu erwarteten Zahl von Resonanzen erklärt (Bild 45b).

Zur weiteren Untersuchung des beobachteten Phänomens der Signalverdopplung im Protonenspektrum bei Raumtemperatur, wurden für Verbindung **43a** ^1H -NMR-Experimente bei variabler Temperatur durchgeführt (Bild 46).

Resultat dieser paarweisen Interaktion werden im NMR-Spektrum zwei Signale beobachtet. Eine Temperaturerniedrigung kann bis zur Einstellung jeglicher Übermittlung chiraler Information führen, so dass sämtliche Paare diastereomerer Enantiomere ermittelt werden können. Bei -30°C tritt für die Methylgruppe 2 dieser Fall ein. Die gegenseitige Interaktion der Gruppen ist so stark verlangsamt, dass man in der Kernresonanz die Signale für die vier Isomere beobachtet.

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der Sätze von Resonanzen

T	scheinbare Austauschprozesse	Anzahl beobachteter Sätze von Resonanzen
80°C	global	1
25°C	paarweise	2
-30°C	eingefroren	4

Bei einem echten chemischen Austauschprozess, dass heißt in unserem Falle Konfigurationsinversion, kann die Näherungsformel (7) herangezogen werden.¹⁵⁴

$$\Delta G^{\ddagger} = RT_c \left(22.96 + \ln \frac{T_c}{\delta\nu} \right) \left[\text{Jmol}^{-1} \right] \quad (7)$$

Der Term R , die allgemeine Gaskonstante hat den Wert $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; die Koaleszenztemperatur T_c und die Differenz der Maxima der aufgespalteten Resonanzsignale vor der Koaleszenz $\delta\nu$ sind prinzipiell durch ^1H -NMR-Experimente bei variabler Temperatur zugänglich. Problematisch beim vorliegenden Fall waren sowohl die Erfassung der genauen Koaleszenztemperatur, wie auch der Frequenzdifferenz. Wie Bild 46 zeigt, ändert sich letztere als Funktion der Temperatur in dem Bereich, in welchem kein Austausch stattfindet. Unter Anwendung von Gleichung (7) wurden für Dendron **43a** bei 40°C eine gemittelte freie Enthalpie von 80 kJmol^{-1} und bei -30°C von 55 kJmol^{-1} bestimmt (Tabelle 5 und Tabelle 6). Das Auftreten unterschiedlicher Aktivierungsenergien für die terminalen Einheiten ist als unwahrscheinlich anzusehen, entsprechend bleibt die Vermutung nach unterschiedlich hohen Rotationsbarrieren für die terminale und zentrale axial chirale Gruppe. Allerdings für den Fall der niedrigeren Rotationsbarriere der terminalen Einheit gegenüber der Zentralen, sollte bei Raumtemperatur nur ein Satz von Resonanzen detektiert werden. Der umgekehrte Fall, einer höheren Barriere außen und der niedrigeren Innen würde zum analogen Fall der Verbindung **31** mit entsprechendem Ergebnis führen. Das lässt nur den Schluss zu, dass der beobachteten Verringerung der Separation der Linien mit steigender Temperatur kein echter Austauschprozess zu Grunde liegt, sondern auf einen Temperatureffekt zurückzuführen ist. Das Resultat der Temperaturerhöhung ist somit eine Verringerung der Übermittlung chiraler Informationen

zwischen den chiralen Zentren aufgrund beschleunigter Ausmittlungsprozesse der Umgebung. Insgesamt bedeutet das für das Molekül, dass zum einen die Chiralität erhalten bleibt, zum anderen, dass sich die Umgebung sehr schnell ändert.

Tabelle 5: Aktivierungsenergie bei 313.15 K ($\delta\nu$, Hz; T_c , K; ΔG , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Nr. CH ₃	$\delta\nu$	T_c	ΔG^\ddagger
1	6	353.15	79
2	4	353.15	81
3	3	343.15	79
4	1	338.15	81
			$\Sigma 80$

Tabelle 6: Aktivierungsenergie bei 243.15 K ($\delta\nu$, Hz; T_c , K; ΔG , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

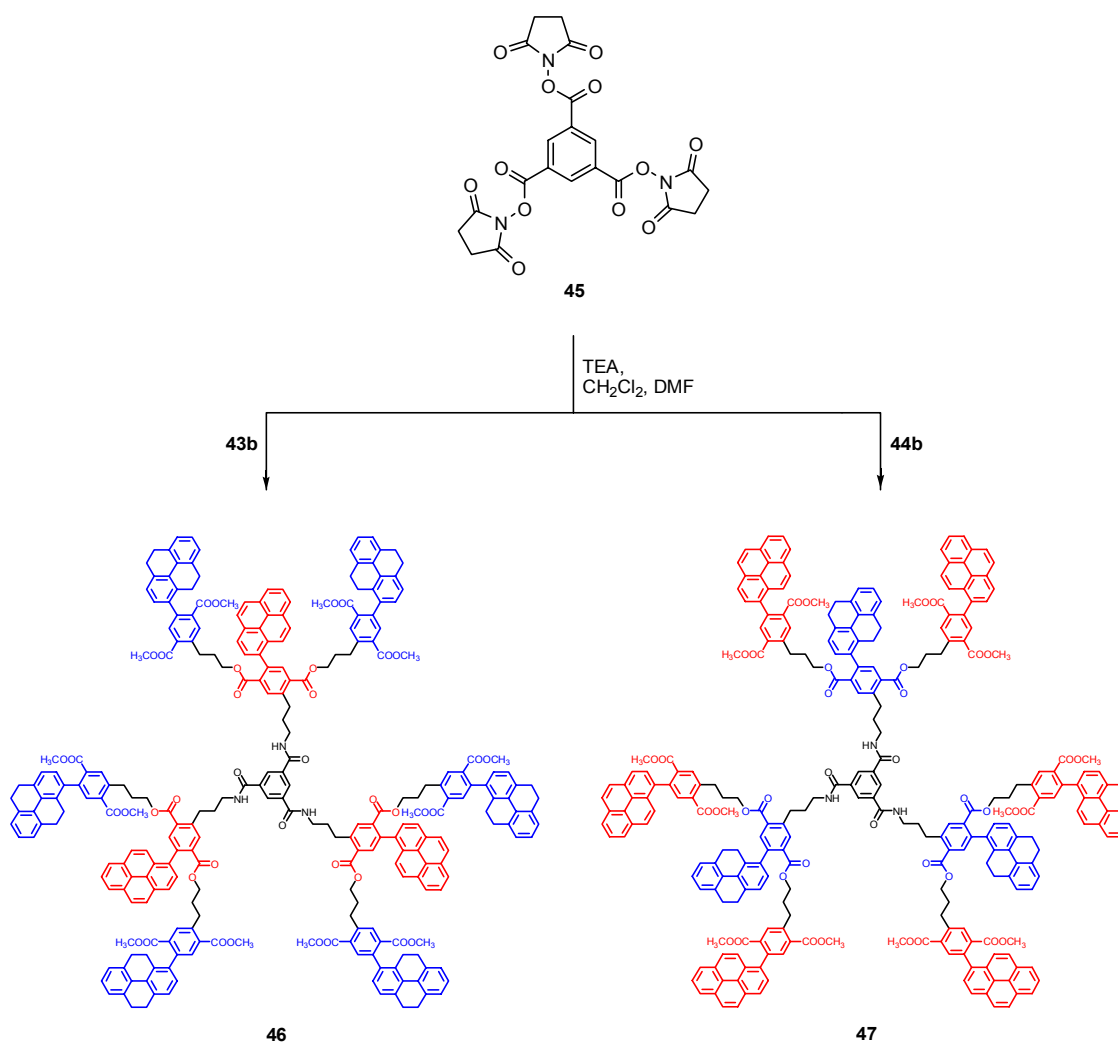
Nr. CH ₃	$\delta\nu$	T_c	ΔG^\ddagger
2	3	293.15	55

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine plausible Erklärung für die Interpretation der Spektren und der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen gefunden werden konnte, wobei aber andere dynamische Prozesse nicht endgültig ausgeschlossen werden können. Um eindeutigeren Informationen zu erhalten, wäre es erforderlich, die Experimente mit enantiomerenreinen Bausteinen zu wiederholen.

5.1.2.4 G2-Dendrimere

In der Reihe der Carbonsäurederivate stellen Carbonsäuren die reaktionsträgsten Komponenten bezüglich eines nukleophilen Angriffs dar. Die Aktivierung der Carboxylgruppe ist daher im Vorfeld der Amidbindungsbildung essentiell. Das erforderte die Darstellung des aktivierten Kernmoleküls **45**, welches leicht durch Reaktion der Tricarbonsäure **35** mit *N*-Hydroxysuccinimid und DCC als Kupplungsvermittler gewonnen werden konnte.¹⁵⁵ Die Kupplung der fokal entschützten G2-Dendronen **43b** bzw. **44b** mit dem aktivierten Kernmolekül 1,3,5-Tris{[(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)oxy]carbonyl}benzol (**45**) verlief bereitwillig bei Verwendung von 1.6 Äquivalenten Aminohydrochlorid (**43b**, **44b**)/Aktivestergruppe und gestattete eine isolierte Ausbeute von 49% für das G2-(PD)-Dendrimer **46** bzw. 43% für das G2-(DP)-Dendrimer **47** (Schema 25). Die

Amidkupplungsreaktion gelang am besten bei -20°C in einem 6:1 Gemisch aus CH_2Cl_2 und DMF sowie einer Einwaage von 6.0 Äquivalenten TEA/Aktivestergruppe zur Deprotonierung des Ammoniumsalzes unter Bildung des freien Amins, das anschließend mit dem aktivierten Ester reagierte.



Schema 25: Darstellung der G2-Dendrimere (PD) **46** und (DP) **47**

Aufgrund der hohen Symmetrie der Dendrimere ist die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie eine sehr nützliche Methode in der Bestätigung der Strukturen und Bewertung der Reinheit dieser Verbindungen. Bild 47 zeigt exemplarisch das Protonenspektren von **47**. Die Protonen des Tribenzoatkerns absorbieren als charakteristisches Singlettsignal und zeigen neben der hohen Reinheit der Dendrimere die vollständige dreifache Anbindung der Dendronen an den Kern. MALDI-FT-MS Analysen belegten zusätzlich die vollständige Reaktion aller aktivierten Gruppen des Kernmoleküls **45**.

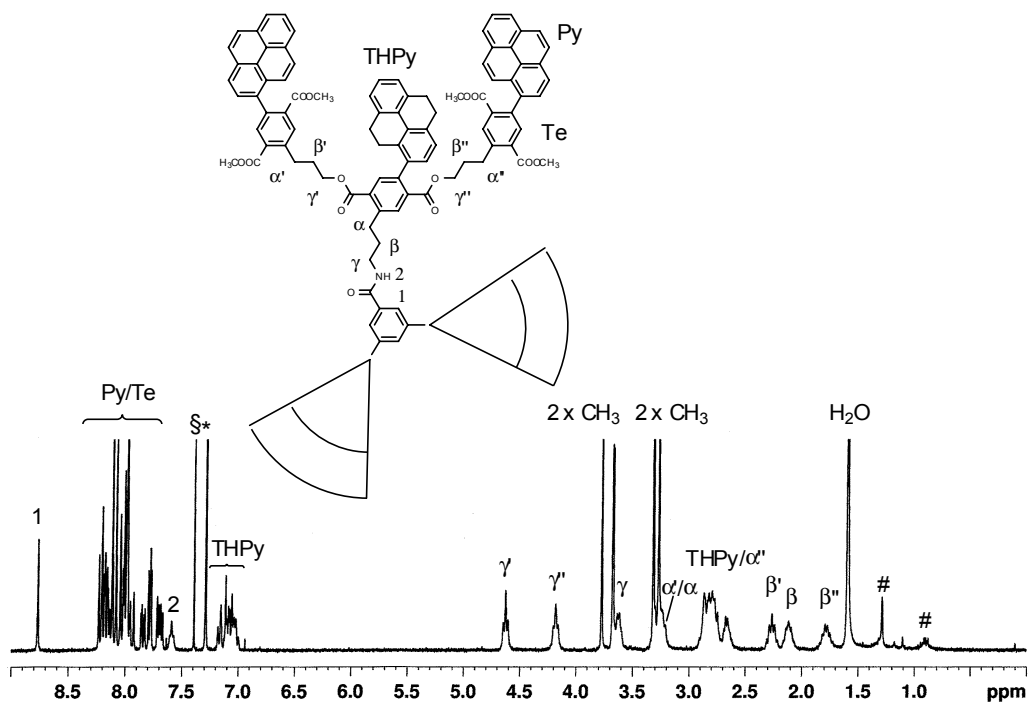
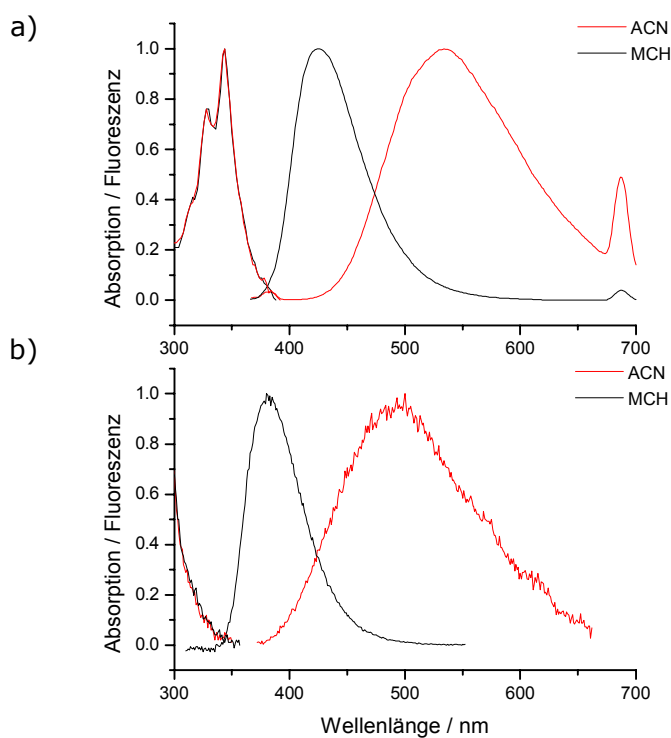
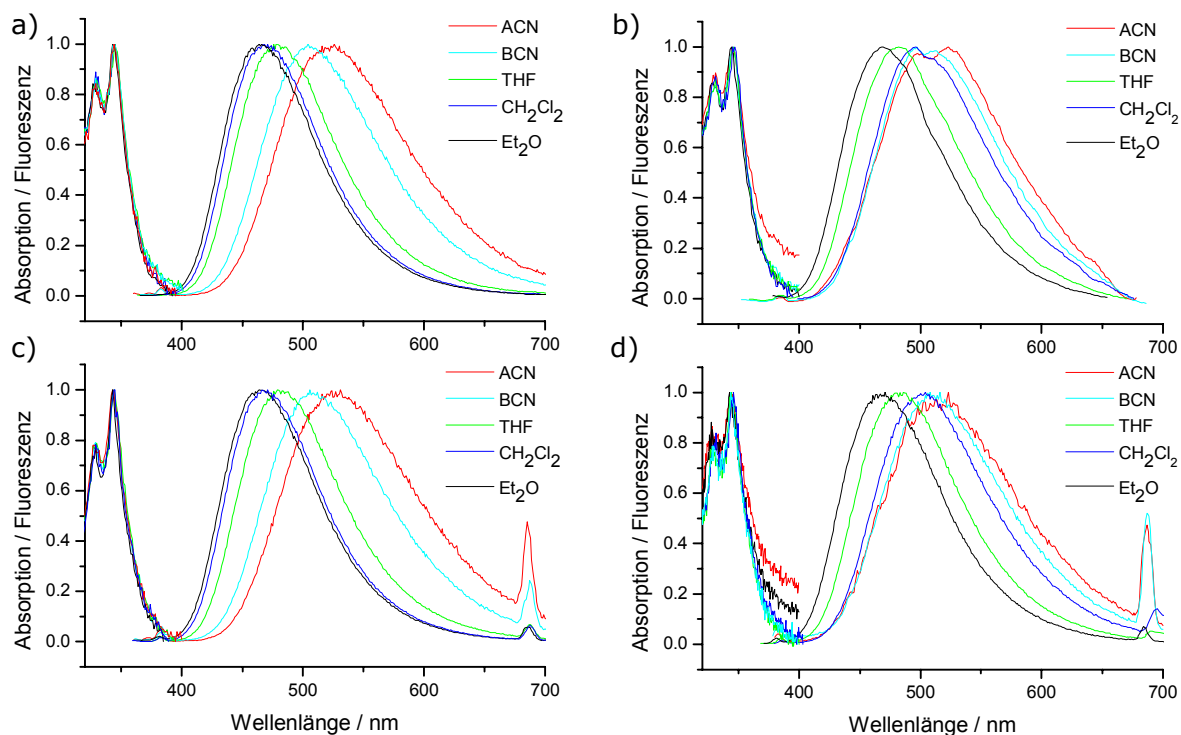


Bild 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz) von **47** (*, CHCl_3 ; #, Hexan; S, Benzol)

5.1.2.5 Photophysikalische Untersuchungen

Wie erwartet, werden durch Ersatz der fokalen Alkoholgruppe bei Verbindungen **6** durch eine Aminofunktion **19** weder das Absorptions- noch das Fluoreszenzverhalten des Sonde/Dummy-Paares (**39/41**) gegenüber **6/19** verändert. Die UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Sonde **39** und des Dummies **41** belegen, dass in Acetonitril und Methylcyclohexan bei Anregungswellenlängen größer/gleich 344 nm fast ausschließlich die Sonde **39** angeregt wird und somit ein weiteres effizientes Paar aus Sonde und Dummy bereit gestellt werden konnte (Bild 48).

Die in den G2-Dendronen **43** und **44** bzw. G2-Dendrimern **46** und **47** integrierten Sondenstrukturelemente zeigen ein ähnliches photophysikalisches Verhalten wie die freie Fluoreszenzsonde **39**. Allerdings geht aus den Fluoreszenzspektren eine deutliche Abhängigkeit des solvatochromen Effektes von der Molekülgröße hervor (Bild 49 und Tabelle 7). Aber auch die Positionierung von Sonde und Dummy im dendritischen Gerüst nimmt Einfluss auf die Solvatochromie. Da die Fluoreszenzsonden **6** und **39** ein sehr ähnliches photophysikalisches Verhalten aufweisen, wurden nicht sämtliche photophysikalischen Messungen an **39** wiederholt. Im Folgenden wurde **6** als Referenzverbindung den dendritischen Verbindungen **43b**, **44b**, **46** und **47** vergleichend gegenübergestellt. Im hochpolaren Medium wurde eine Abnahme der Stokes'schen Verschiebungen

Bild 48: UV/Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektren, von a) Sonde **39** und b) Dummy **41**Bild 49: UV/Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektren, von a) G2-Dendron **43**; b) G2-Dendron **44**; c) G2-Dendrimer **46** und d) G2-Dendrimer **47**

mit zunehmender dendritischer Struktur in der Reihe:

G1-Sonde **6** > *G2* (PD)-Dendron **43b** > *G2* (PD)-Dendrimer **46**
beobachtet (Bild 50). Eine mögliche Erklärung ist ein Abschirmungseffekt der innenge-

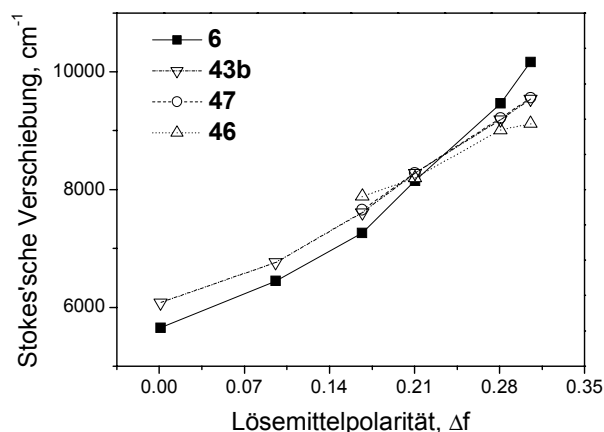


Bild 50: Abhängigkeit der Stokes'schen Verschiebungen von der Lösemittelpolarität für **6**, **43b**, **46** und **47**

bundenen Sonden der G2-Derivate vor dem umgebenden Medium mit ansteigender Größe der dendritischen Struktur und dadurch bedingter verminderter Stabilisierung der *charge transfer* Zustände im Gegensatz zur freien Sonde. Das würde die zunehmende Blauverschiebung der Fluoreszenzspektren mit ansteigender Molekülgröße erklären. Weiterhin zeigte die direkte Gegenüberstellung der beiden Dendrimere **46** und **47**, mit entgegengesetzter Besetzung der Schalen mit Sonden und Platzhaltereinheiten im hochpolaren Acetonitril, für das Dendrimer **46** mit innengebundener Sonde eine geringere Stokes'sche Verschiebung. Auch das kann als Folge eines effizienteren Abschirmungseffektes der innengebundenen Sonde vor dem umgebenden Lösemittel gewertet werden, mit dem Effekt eines weniger stabilisierten *charge transfer* Zustandes und einer Blauverschiebung des Fluoreszenzmaximums gegenüber Dendrimer **47** mit peripher gebundenen Pyrenchromophoren. Nach dem Modell von Lippert-Mataga wurde der Parameter Δf als Maß für die Lösemittelpolarität verwendet, in dem die Dielektrizitätskonstante ϵ und der Brechungsindex n des Lösemittels eingehen (8).

$$\Delta f = \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \quad (8)$$

In mittlerer polarer Umgebung wurde eine invertierte Reihenfolge der Stokes'schen Verschiebungen beobachtet. Bild 51 gibt diesen Zusammenhang wieder. Im hochpolarem Medium werden die Fluoreszenzsonden, die in einer dendritische Struktur kovalent eingebunden sind, auf Grund erhöhter Abschirmung durch das dendritische Gerüst im Vergleich zur freien Sonde weniger stark solvatisiert, was sich in einer höheren Energie des angeregten *charge transfer* Zustandes zeigt (kleinere Stokes'sche Verschiebung). Die Stabilisierung des angeregten *charge transfer* Zustandes wird nicht nur durch die Lösemittelpolarität, sondern auch durch das Molekülgerüst beeinflusst. Mit sinkender Lösemittelpolarität muss die Relevanz von letzterem stärker berücksichtigt werden, da das relativ polare dendritische Gerüst ebenfalls zur Stabilisierung des angeregten *charge*

transfer Zustandes beitragen kann. Dieser Betrachtung liegt die Annahme von guten und schlechten Lösemitteln zu Grunde, die zu einer mehr gestreckten Konformation des Dendrimers in guten Lösemitteln und zu einer kollabierten, gefalteten Struktur in schlechten Lösemitteln führt.⁴⁴ In weniger polaren Lösemitteln wird ein inverser Effekt bezüglich der Lage der Energieniveaus der angeregten *charge transfer* Zustände postuliert. Die freie Sonde **6** erfährt nach dem Modell im Fall niedriger Lösemittelpolarität

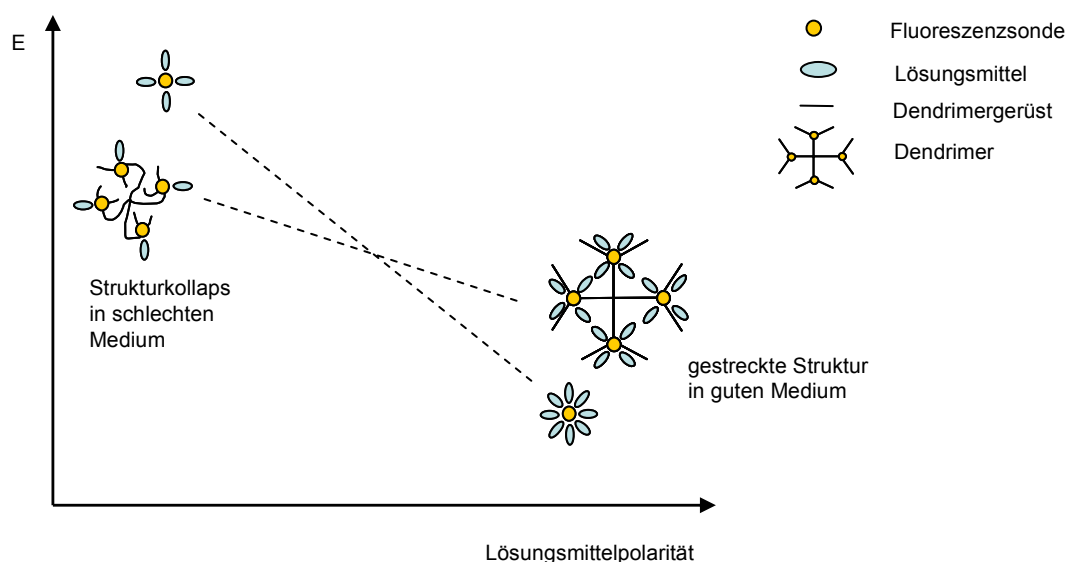


Bild 51: Schematische Darstellung zum Zusammenhang von Lösungsmittelpolarität, Energie des angeregten *charge transfer* Zustandes und Molekülstruktur

die geringste Stabilisierung des *charge transfer* Zustandes, während die *charge transfer* Zustände der Dendrimere **46** und **47** durch das umhüllende, polare, zurückgefaltete Molekülgerüst einem stabilisierenden Effekt unterliegen, was sich in den niedrigeren Energien der *charge transfer* Zustände widerspiegeln sollte. Bei mittlerer Lösungsmittelpolarität wird ein Schnittpunkt der Geraden von freier Fluoreszenzsonde und ins dendritische Gerüst eingebauten Sonden durchlaufen. Dabei handelt es sich um einen hypothetischen Umkehrpunkt zwischen gestreckter und kollabierter Struktur, da in Lösemitteln geringerer Polarität als Diethylether keine Messpunkte wegen unzureichender Löslichkeit der Verbindungen zugänglich waren.

Weitere Hinweise auf eine generationsspezifische Solvatation der Fluoreszenzsonden, wurden durch die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die strahlungslose Desaktivierung der Dendrimere **46** und **47** erhalten. Verbindung **46**, mit in der inneren Sphäre eingebauten Sondereinheiten, zeigt über den gesamten vermessenen Lösungsmittelbereich im jeweils betrachteten Lösungsmittel niedrigere Geschwindigkeitskonstanten gegenüber Dendrimers **47** mit peripher gebundenen Fluoreszenzsonden (Tabelle 7). Auch dieses Resultat untermauert die Annahme eines fallenden Lösungsmittelgradienten von der Peripherie zum Kern. Verstärkte Abschirmung vor dem

umgebenden Lösemittel führt zu einer verminderten Stabilisierung angeregter Zustände, wie z.B. Elektronentransfer Zuständen, aus denen ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand möglich ist. Der Geschwindigkeitskanal zur Besetzung dieser Zustände mit

Tabelle 7: Solvatokinetische Parameter von **6**, **46** und **47** bei RT (MCH, Methylcyclohexan; DBE, Dibutylether; Et₂O, Diethylether; THF, Tetrahydrofuran; BCN, Butyronitril; ACN, Acetonitril; λ [nm]; τ [ns]; k [10^7 s⁻¹])

	Solvent	V _{Stokes}	Φ_f	τ_f	k_f	k_{nr}
6	MCH	5651	0.104	1.53	6.80	58.7
	DBE	6445	0.086	2.53	3.42	36.2
	Et ₂ O	7263	0.086	3.49	2.47	26.2
	THF	8149	0.083	4.20	1.97	21.8
	BCN	9462	0.036	3.15	1.15	30.6
	ACN	10166	0.021	2.03	1.05	48.2
46	Et ₂ O	7883	0.107	3.52	3.05	25.4
	THF	8198	0.105	4.09	2.57	21.9
	BCN	9016	0.052	3.58	1.44	26.5
	ACN	9119	0.035	3.06	1.16	31.5
47	Et ₂ O	7656	0.109	3.04	3.61	29.3
	THF	8283	0.120	3.60	3.33	24.4
	BCN	9217	0.058	2.96	1.97	31.8
	ACN	9559	0.049	2.41	2.05	39.4

hochliegenden Energieniveaus ist verlangsamt, was diese verringerten Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung im hochpolaren Medium erklärt. Die kleinsten Werte für die strahlungslose Desaktivierung wurden bei mittleren Lösemittelpolaritäten wie z. B. THF ermittelt (Bild 52). Das ist genau das, was nach dem beschriebenen Modell zu erwarten ist. Bei mittlerer Lösemittelpolarität sollte nach dem Modell eine Strukturänderung des dendritischen Netzwerkes von gestreckter zu kollabierter Struktur eintreten. Wahrscheinlich ist, dass bei mittleren Lösemittelpolaritäten das Optimum zwischen Solvation und Abschirmung der Sonde durch Rückfaltung erreicht wird. Der direkte Vergleich der Lebensdauern für die Dendrimere **46** und **47** zeigt, dass die Fluoreszenzzerfallszeiten des Dendrimers **46** mit innengebundener Fluoreszenzsonde um ca. 0,5 ns gegenüber **47** mit peripher

verankertem Pyrenchromophor größer sind. Als mögliche Ursache hierfür kann ebenfalls das geänderte Relaxationsverhalten infolge einer effizienteren Abschirmung der Sonde

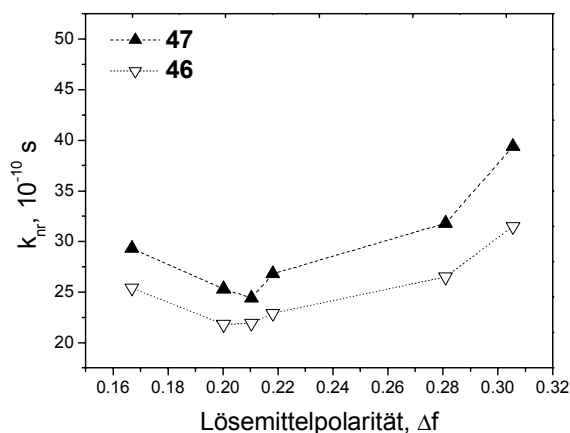


Bild 52: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung von der Lösemittelpolarität für **46** und **47**

von der polaren Lösemittelumgebung in Betracht gezogen werden. Rückfaltungstendenzen des dendritischen Astwerkes in den Innenraum, welche für die Abschirmung der Sonden vor dem umgebenden Lösemittel verantwortlich sein könnten, sind schwer zu quantifizieren. Allerdings sollten diese aufgrund der niedrigen Dendrimergeneration und damit einhergehender geringer sterischer Wechselwirkung der peripheren Gruppen nicht so stark ausgeprägt sein. Außerdem werden ähnliche Systeme im gleichen Lösemittel einander gegenüber gestellt, das bedeutet, dass diese Systeme sich analog verhalten sollten einschließlich der Rückfaltungstendenz. Die beobachteten photophysikalischen Unterschiede der G2-Verbindungen mit innengebundener Sonde **43** und **46** sowie Verankerung dieser in der äußeren Generation **44** und **47** werden somit als direkten Hinweis auf eine generationsabhängige Solvataion und dem Vorliegen eines Solvensgradienten innerhalb des dendritischen Gerüsts interpretiert, der mit einem Segmentdichtegradienten in Richtung dendritisches Zentrum bzw. eines Lösemittelgradienten in Richtung Peripherie korreliert werden kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die erhaltenen solvatochromen und solvatokinetischen Ergebnisse sehr stark darauf hindeuten, dass die Dendrimere **46** und **47** in der *dense-core* Struktur vorliegen.

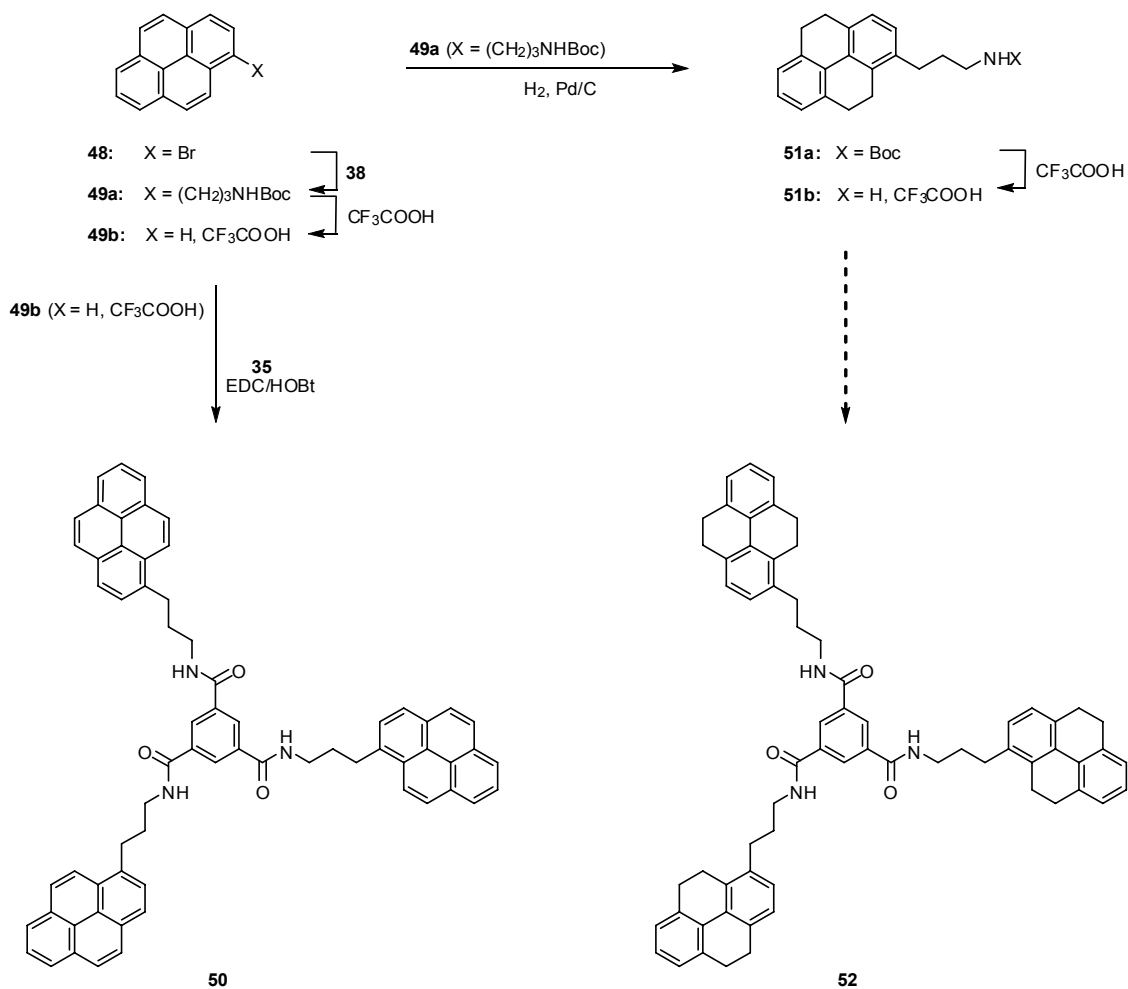
5.2 Elektronisch entkoppelte Donor- und Akzeptorgruppen

5.2.1 Verzweigte Verbindungen

5.2.1.1 Synthese

Basierend auf dem Einbau redoxaktiver Gruppen in die Peripherie und in das Molekülzentrum sollte ein intramolekularer Elektronentransfer von der äußeren in die innere Molekülsphäre verzweigter Verbindungen realisiert werden. In den Strukturen wurden die Donor-Akzeptor-Paare nicht direkt aneinander gebunden, sondern über σ -Brücken miteinander verknüpft. Die Folge war eine elektronische Entkopplung der Donor- von der Akzeptoruntereinheit. Tribenzoat wurde als starker Elektronenakzeptor gewählt, der im Molekülzentrum platziert wurde. Als Brückenglied zwischen Donor und Akzeptor wurde eine Propylkette eingeführt. Um für den Elektronentransfer das am besten geeignete Donor-Akzeptor-Paar zu bestimmen, wurden Donoren mit unterschiedlichen Redoxpotentialen oder unterschiedlicher Anregungsenergie wie Pyren, Phenylpyren respektiv Tetrahydropyren in das verzweigte Molekülsystem eingeführt. Um zu zeigen, dass bei den ausgewählten Donor-Akzeptor-Kombinationen schnelle Löschprozesse stattfinden, die mit Elektronentransfer korreliert werden können, wurden zunächst in Kooperation mit dem Arbeitskreis Rettig der Humboldt-Universität zu Berlin intermolekulare Stern-Volmer-Löschexperimente mit den Modelldonoren Pyren sowie Phenylpyren und dem Modellakzeptor Trimethylbenzol-1,3,5-tricarboxylat durchgeführt. Diese Experimente zeigten, dass die Fluoreszenz der photoangeregten Donoren durch den Akzeptor gelöscht wurde und somit für das vorliegende Projekt als adäquat einzustufen waren. Das tatsächlich Effekte wie eine starke Fluoreszenzlöschung und hohe Geschwindigkeitskonstanten strahlungsloser Übergänge auf eine Besetzung von Elektronentransfer-Zuständen zurück zu führen sind, wurde zum Vergleich eine Referenzverbindung mit schwachem Akzeptorverhalten synthetisiert. Nach photochemischer Anregung sollte das Benzotriamid-Zentrum dieser Verbindung **50** den zur Fluoreszenz konkurrierenden Löschkanal des Elektronentransfer unterdrücken, so dass der angeregte Zustand nicht durch den schnellen Prozess des Elektronentransfers entvölkert werden kann und die Fluoreszenzemission den Hauptbeitrag zur Relaxation der Verbindung in den Grundzustand stellt.

Schema 26 zeigt die synthetische Route zur Darstellung der Referenzverbindungen **50**. Brompyren¹⁵⁶ **48**, welches im 100 g Maßstab in einem Ein-Schritt-Verfahren zugänglich war, wurde mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zum Boc-geschützten Amin **49a** in 80% Ausbeute umgesetzt. Dazu wurde die Allylverbindung **38** der Hydroborierungsreak-



Schema 26: Darstellung der Referenzverbindungen **50** (Triamid, schwacher Akzeptor, Pyren, starker Donor) und der Tetrahydropyrenkomponente **51b**

tion mit 9-BBN unterworfen und das resultierende Boran in einem Zweiphasen-Medium aus Toluol und wässriger KOH-Lösung (1M) mit dem Bromid **48** gekreuzgekuppelt. Anschließend konnte innerhalb von 20 Minuten das geschützte Amin **49a** quantitativ durch Behandlung mit Trifluoressigsäure (*trifluoroacetic acid*, TFA) in das Ammoniumsalz **49b** überführt werden. **49b** ergab mit EDC und HOBt-aktiviertem Kernbaustein **35** die verzweigte Verbindung **50**. Die komplette dreifache Amidkupplung zum Produkt **50** wurde durch das Protonenspektrum bestätigt, in welchem ein signifikantes Triplett der Amidprotonen bei $\delta = 8.25$ ppm und eine charakteristische Singulett Resonanz der drei äquivalenten Kernprotonen bei $\delta = 8.58$ ppm im Verhältnis 1:1 beobachtet wurden (Bild 53a). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes, erwies sich **50** als äußerst lösemittelresistent. In den üblichen Lösemitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Methanol, Essigester, Hexan und Acetonitril konnte keinerlei Lösungstendenz, in Aceton geringe Löslichkeit und lediglich in Tetrahydrofuran sehr gutes Lö-

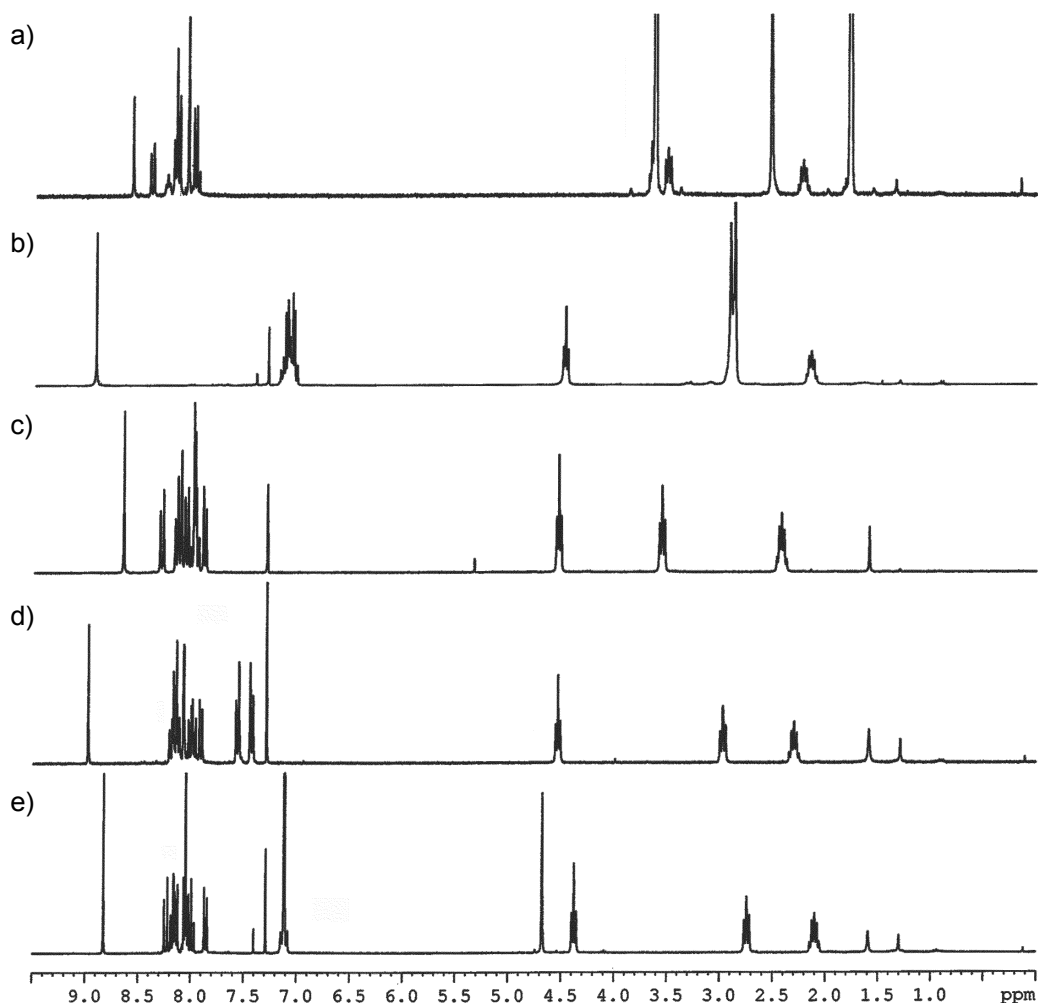
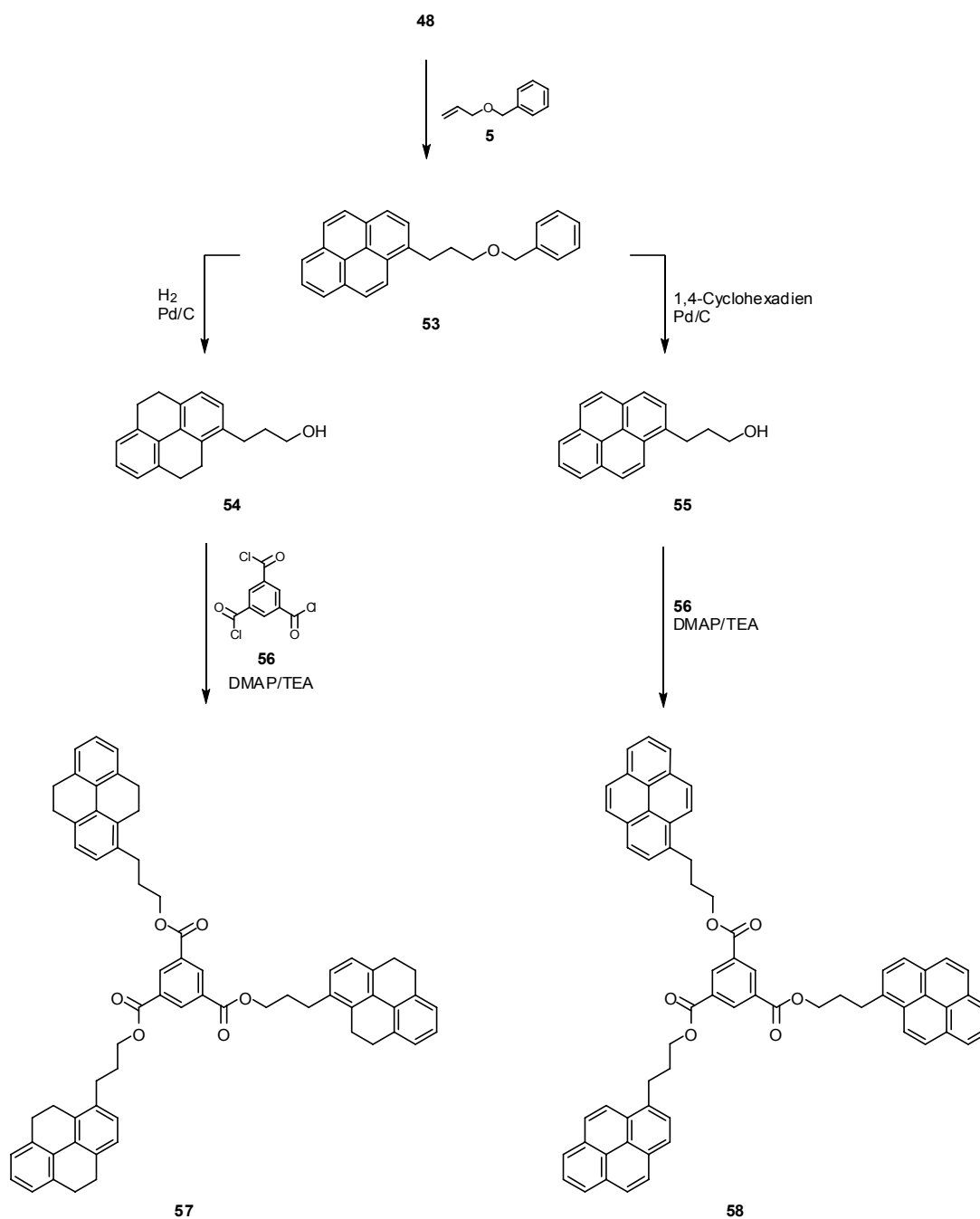


Bild 53: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz), von a) **50** (THF); b) **57** (CDCl_3); c) **58** (CDCl_3); d) **63** (CDCl_3) und e) **64** (CDCl_3)

sungsverhalten beobachtet werden. In für Aktivestermethoden ungewöhnlich geringer Ausbeute konnte Produkt **50** in nur 16% isoliert werden. Das ist wahrscheinlich das Resultat der geringen Löslichkeit dieser Verbindung, so dass eine vollständige Eluierung des Produktes von der Chromatographiesäule nicht möglich war. Die Unlöslichkeit der Referenzverbindung **50** in den verschiedenen Lösemitteln behinderte die solvatkinetischen Studien erheblich, wodurch die Notwendigkeit bestand, eine alternative Referenzverbindung zu synthetisieren. Wesentlich bessere Lösungseigenschaften in organischen Lösemitteln sollte die komplementäre Tetrahydropyrenverbindung **52** aufgrund der gesättigten Anteile im Tetrahydropyrengrundkörper zeigen. Ausgehend von der Boc-geschützten Pyrenverbindung **49a** gelang die Synthese des Tetrahydropyrenmonomers **51b**. Katalytische Hydrierung mit Pd/C (10% Pd-Beladung) und 3.6 bar Wasserstoffdruck überführte **49a** selektiv in die Boc-terminierte Tetrahydropyrenverbindung **51a**, die anschließend quantitativ mit TFA in

das Ammoniumsalz **51b** überführt werden konnte. Die finale Kupplungsreaktion zur dreifach mit Tetrahydropyreneinheiten ausgestatteten Verbindung **52** sowie die sich anschließenden solvatkinetischen Untersuchungen müssen in einer aufbauenden Arbeit zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden.

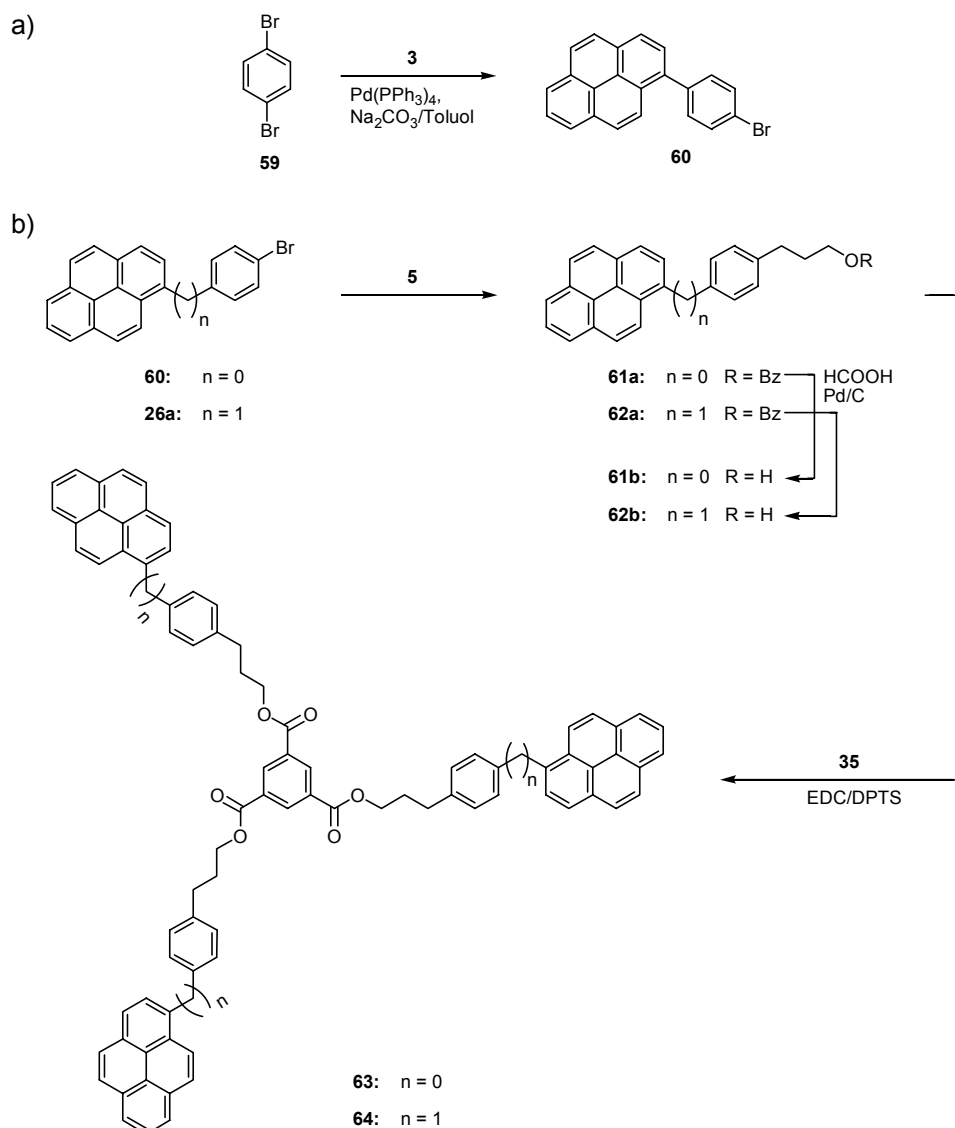
Die Synthesen der verzweigten Modellverbindungen mit in der Peripherie Tetrahydropyren- **57** und Pyren-Donor **58** werden in Schema 27 gezeigt. Brompyren **48**



Schema 27: Darstellung der Verbindung **57** (Tribenzoat, starker Akzeptor; Tetrahydropyren, starker Donor) und **58** (Tribenzoat, starker Akzeptor; Pyren, starker Donor)

wurde via Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in den Benzylether **53** in einer Ausbeute von 95% überführt. Abhängig von den Hydrierungsbedingungen wurde der Benzylether **53** genutzt, die beiden Alkohole **54** und **55** zu bilden. Die katalytische Hydrierung mit Pd/C und 3.2 bar Wasserstoffdruck führte zum Alkohol **54** unter simultanem Entschützen der Alkoholfunktion und der Bildung des benötigten 4,5,9,10-Tetrahydropyrenrestes in einer Ausbeute von 60%. Dagegen führte die katalytische Transferhydrierung mit 1,4-Cyclohexadien und Pd/C nach zwei Tagen unter Rückfluss zum reinen Entschützen der benzylierten Alkoholfunktion und ergab den Alkohol **55** in 88% Ausbeute. Da die Monomere **54** und **55** keine empfindlichen funktionellen Gruppen aufweisen, wurde der finale Kupplungsschritt zu **57** respektiv **58** unter Anwendung konventioneller Veresterungsbedingungen vollzogen. In Gegenwart katalytischer Mengen DMAP wurde 1,3,5-Benzoltricarboxyltrichlorid (**56**) mit den Alkoholen **54** und **55** verknüpft. Die isolierten Ausbeuten für diese Aufbaureaktionen betrug nach einfacher säulenchromatographischer Aufreinigung der Rohprodukte 85% für **57** und 79% für **58**. Für Verbindung **57** werden im Protonenspektrum bei $\delta = 2.77 - 3.11$ ppm die Signale der aliphatischen Methylenprotonen der Tetrahydropyrengruppe detektiert. Gegenüber **58** werden die aromatischen Protonen im Magnetfeld nicht so stark entschirmt und absorbieren bei niedrigerer Frequenz (Bild 53b, c).

Modellverbindung **63** wurde ausgehend von der halogenierten Phenylpyrenspezies **60**, die durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung aus käuflichem Dibrombenzol **59** und Pyrenboronat **3** zugänglich war, synthetisiert (Schema 28). Auf analogem Weg konnte mit dem Startmonomer **26a** Verbindung **64** aufgebaut werden. Durch Einfügen einer Alkylgruppe zwischen Pyren und der Phenylkomponente erfolgte die elektronische Entkopplung beider aromatischer Systeme voneinander - mit dem Effekt, eines erweiterten Abstandes von Pyren-Donor und Tricarboxylat-Akzeptor. Die Halogene **60** und **26a** wurden in analogen Sequenzen mit **5** benzyliert. Unter wirtschaftlichem Aspekt betrachtet und unter Berücksichtigung, dass die Verbindungen **61a** und **62a** keine labilen Gruppen enthalten, wurde beim nachfolgenden Entfernen der Benzylschutzgruppen von **61a** als auch **62a** durch katalytische Transferhydrierung der zur Darstellung von **55** verwendete neutrale Wasserstoffdonor 1,4-Cyclohexadien durch Ameisensäure¹⁵⁰ ersetzt. Die abschließenden Veresterungsreaktionen der entschützten Alkohole **61b** bzw. **62b** zu **63** und **64** wurden ebenfalls mit dem Säurechlorid **56** durchgeführt. Auffallend war, dass bei den angewandten Kupplungsbedingungen ein kausaler Zusammenhang zwischen Monomergröße und Umsatz beobachtet werden konnte. Mit zunehmender sterischer Hinderung und molekularer Flexibilität verringerten sich die Ausbeuten drastisch. So wurde **63** in 51% Ausbeute und **64** in nur noch 30% Ausbeute erhalten. Für die Verbindungen **57**, **58**, **63** und **64** wurden in Parallelexperimenten die Ausbeuten opti-



Schema 28: Darstellung von **63** (Tricarboxylat, Akzeptor; Phenylpyren, Donor) und **64** (Tricarboxylat, Akzeptor; Pyren, Donor)

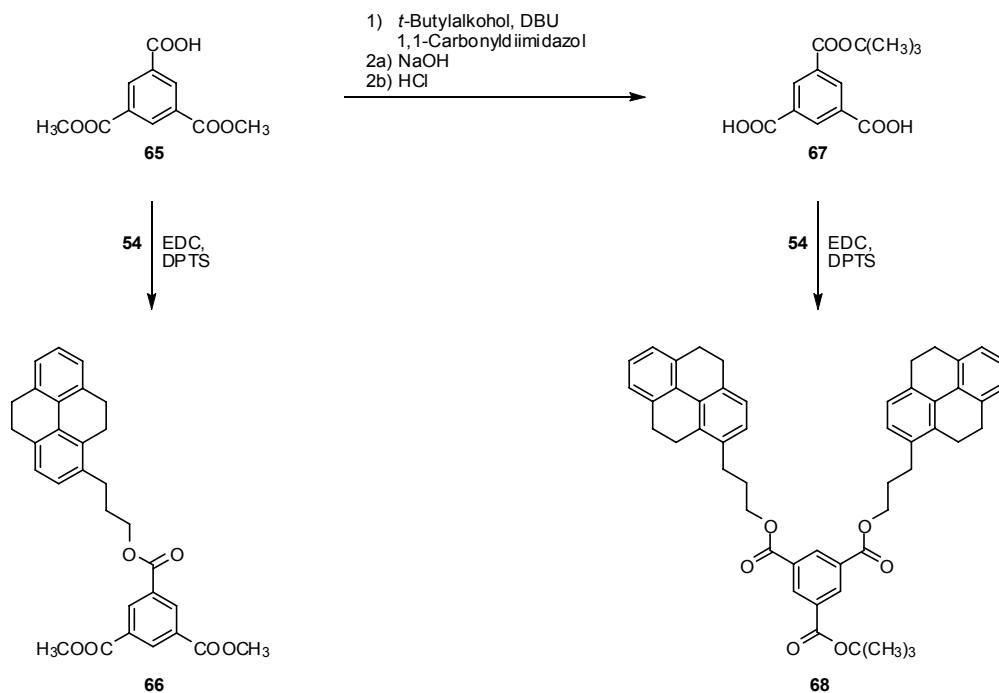
miert. Die mit DPTS/EDC aktivierte Carbonsäure **35** wurde mit den entsprechenden Alkoholen **54**, **55**, **61b** und **62b** verestert. Der zuvor beschriebene Zusammenhang zwischen Umsatz und Monomergröße konnte bei Anwendung dieser Aktivestermethode nicht beobachtet werden. Für alle vier Verbindungen wurden hohe Umsätze mit Ausbeuten im Bereich von 86 - 93% erzielt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Gegenüberstellung von Säurechlorid- und Aktivestermethode

	57	58	63	64
Säurechlorid	85%	79%	51%	30%
DPTS/EDC	89%	93%	90%	86%

Im Gegensatz zu **63**, zeigt das AA'BB' Spinsystem des *para*-substituierten Phenylrings von **64** eine verringerte vicinale Kopplung im Protonenspektrum, wodurch die aromatischen Ringprotonen als Multiplettsignal bei $\delta = 7.11$ ppm absorbieren (Bild 53d, e). Durch Einbau der Methylenbrücke zwischen Pyren und der Phenylgruppe wird bei **64** der Einfluss des im Magnetfeld erzeugten Ringstroms des benachbarten aromatischen Pyrenrestes auf die Phenylprotonen verringert, wodurch diese Protonen nicht so stark entschirmt werden und gegenüber **63** bei niedrigerer Frequenz in Resonanz treten. Aufgrund der Symmetrie der verzweigten Zielverbindungen **50**, **57**, **58**, **63** und **64** stellt die Protonenspektroskopie eine wertvolle Methode zur Bestätigung der Struktursicherung dar. Das herausragende Merkmal der Protonenspektren sind die Signale für die Ringprotonen des Amid-Zentrums und der Tricarboxylat-Zentren, die als signifikante Singulettensignale oberhalb $\delta = 8.5$ ppm in Erscheinung treten und somit die vollständige dreifache Monomeranbindung sowie die hohe Reinheit dieser Verbindungen zeigen. Bis auf die einzelnen Pyrenylprotonen konnten sämtliche Wasserstoffkerne zugeordnet werden. Die Protonenspektren der Verbindungen **50**, **57**, **58**, **63** und **64** sind in Bild 53 gezeigt und dienen der Illustration dieser Resultate. Auch die Kohlenstoffspektren sind in völliger Übereinstimmung mit den Strukturen. Zusätzlich gaben alle verzweigten Moleküle saubere MALDI-FT-Massenspektren.

Es zeigte sich, dass **57** gegenüber der als Dummyfunktion konzipierten Verbindung **19** nach der photochemischen Anregung ein spezifisch abweichendes Relaxationsverhalten



Schema 29: Darstellung von **66** und **68**

aufweist, weshalb zum besseren Verständnis zwei weitere Verbindungen (**66**, **68**) dieser Tetrahydropyren-Verbindungsklasse synthetisiert wurden (Schema 29). Die Säurefunktionalität von 1,3,5-Benzoltricarbonsäuredimethylester¹⁵⁷ **65** wurde mit EDC und DPTS aktiviert. Der *in situ* gebildete Aktivester reagierte mit dem Alkohol **54** in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und DMF zum Monotetrahydropyrenderivat **66**. Isophthalsäure **67**¹⁵⁸ konnte ausgehend von **65** in einer zweistufigen Sequenz gewonnen werden, in dem das erhaltene Zwischenprodukt 1,3,5-Benzoltricarbonsäure-1-tert-butylester-3,5-dimethylester (nicht gezeigt) basisch verseift und anschließend das Produkt **67** durch Zugabe von wässriger HCl (5%) ausgefällt wurde. Analog der bereits beschriebenen Veresterungsreaktion mit EDC/DPTS wurde **67** mit dem Alkohol **54** zum Ditetrahydropyrenderivat **68** umgesetzt.

5.2.1.2 Photophysikalische Untersuchungen

Tabelle 9 fasst die photophysikalischen Parameter der Derivate **50**, **58**, **63** und **64** zusammen. Für Referenzverbindung **50** können aufgrund der bereits erwähnten schlechten Löslichkeit keine vergleichenden Aussagen geäußert werden. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **58**, **63** und **64** zeigen zwei charakteristische Banden, von denen die strukturierten im Bereich um 400 nm den photoangeregten Pyrenchromophoren (Py*) und die unstrukturierten, verbreiterten bei 475 – 480 nm Excimeremissionen (Py*...Py) zugerechnet werden. Sowohl bei den angeregten Pyren-Chromophoren als auch bei den Pyren-Excimer-Komplexen¹⁵⁹ handelt es sich um unpolare Spezies, da ihre Relaxation in den Grundzustand unabhängig von der Lösemittelpolarität erfolgt und eine Änderung der Lösemittelpolarität zu keiner Verschiebung der Fluoreszenzspektren führte. In Bild 54 wurde exemplarisch für die Excimer-bildenden Verbindungen das UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sowie eine der möglichen Grundzustandskonformationen von **58** abgebildet. Der für den

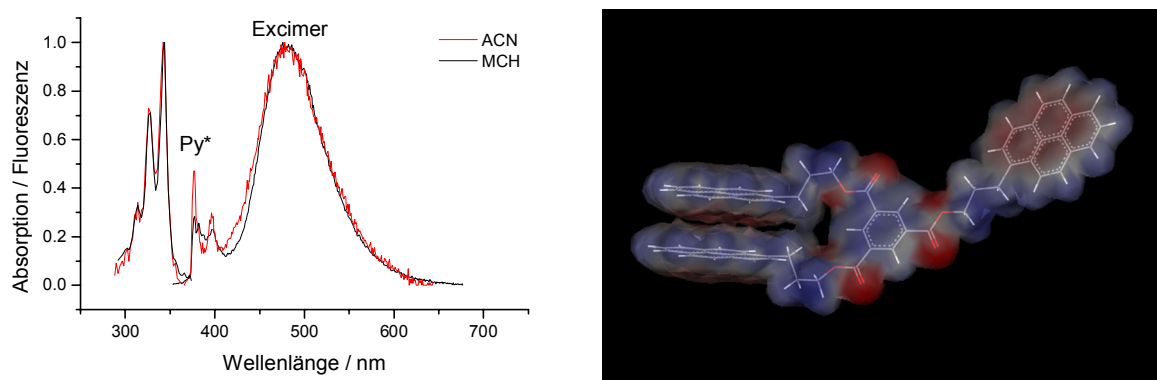


Bild 54: UV/VIS-Absorptions und Fluoreszenzspektrum und CVFF-Kraftfeld minimierte Grundzustandsstruktur von **58**

Grundzustand berechnete Abstand zwischen den Excimer-bildenden Pyrenchromophoren von 3.71 Å ist in guter Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Daten.

Camerman und Trotter konnten durch Röntgenstrukturanalyse den Abstand sandwichartig, paarweise parallel angeordneter nicht angeregter Pyrenmoleküle mit 3.53 \AA bestimmen.¹⁶⁰ Birks und Kazzaz ermittelten den Abstand zweier miteinander in Excimer-Interaktion befindenden Pyrenmoleküle im Kristallgitter mit 3.34 \AA .¹⁶¹

Tabelle 9: Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **50**, **58**, **63** und **64** bei Raumtemperatur (MCH, Methylcyclohexan; ACN, Acetonitril; λ [nm]; τ [ns]; k [10^7 s^{-1}])

Solvent	λ_{abs}	λ_{f}	Φ_{f}		τ_{f}		k_{f} Py*	k_{nr} Py*	
			Py*	EXM	Py*	EXM			
50	THF	328, 344	377, 397, 418, 484 _{EXM}	0.041	0.081	6.38	23.7	0.64	15.03
58	MCH	326, 343	376, 396, 480 _{EXM}	0.011	0.146	3.32	24.9	0.33	29.79
	ACN	326, 343	376, 396, 480 _{EXM}	0.002	0.029	1.48	24.4	0.17	67.40
63	MCH	344	382, 401, 474 _{EXM}	0.005	0.127	2.96	24.8	0.17	33.61
	ACN	344	383, 401, 478 _{EXM}	0.001	0.013	1.00	30.5	0.14	99.86
64	MCH	328, 344	380, 398, 476 _{EXM}	0.025	0.223	3.00	35.1	1.51	15.91
	ACN	328, 344	379, 398, 479 _{EXM}	0.016	0.085	2.30	—	0.69	42.79

Können Elektronentransfer-Zustände besetzt werden, konkurriert der schnellere strahlungslose Relaxationskanal des Elektronentransfers mit der Fluoreszenz um die Entvölkerung des lokal angeregten (*locally excited*, LE) Zustandes (Bild 55). Energetisch

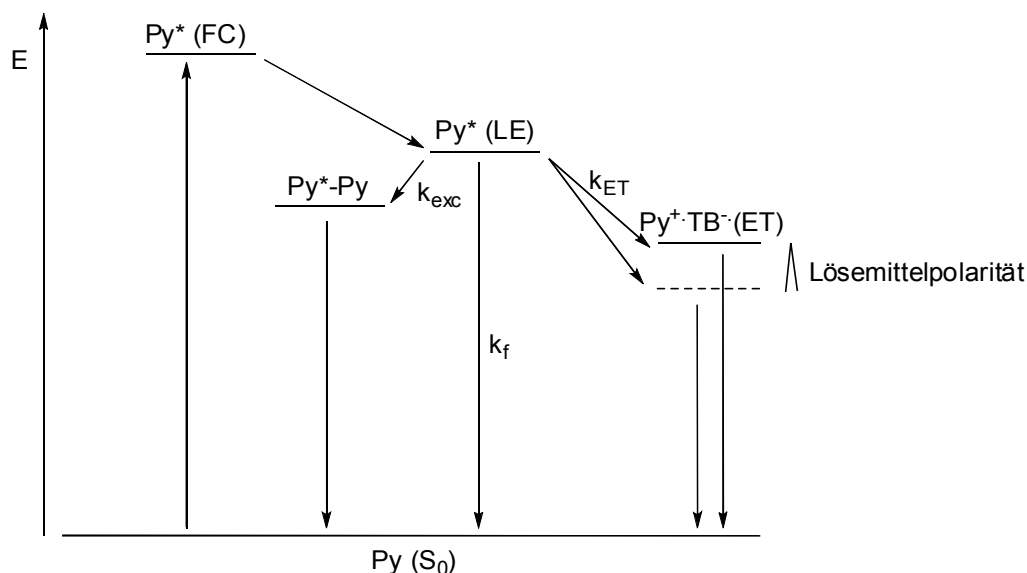


Bild 55: Termschema zur Excimerbildung und Besetzung von ET-Zuständen (S_0 , Grundzustand; FC, Franck-Condon-Zustand; LE, locally excited Zustand; ET, Elektrontransfer-Zustand)

ist der hochpolare Elektronentransfer-Zustand (Radikationenpaar) gegenüber dem LE-Zustand erniedrigt und wird im polaren Medium aufgrund starker Stabilisierung bevorzugt. Wird der Elektronentransfer zum dominierenden Relaxationskanal, kann das

zu einer vollständigen Löschung der Fluoreszenz führen. Anderenfalls tritt ein beschleunigtes Abklingen der Fluoreszenz auf. Letzteres Verhalten wurde bei den hier untersuchten Verbindungen beobachtet. Mit zunehmender Lösemittelpolarität wurde sowohl eine drastische Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeuten als auch der Fluoreszenzlebensdauern gemessen. Zusammen mit dem konträren Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung (k_{nr}) und der Fluoreszenz (k_f) wird diese Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Lösemittelpolarität als indirekter Beweis für einen Löschprozess durch internen Elektronentransfer vom Pyren-Donor zum Tribenzoat-Akzeptor gewertet, dessen Konsequenz die Bildung eines Radikationenpaares ist. Im direkten Vergleich der Modellverbindungen **58** und **64** zeigte **64** in allen drei Lösemitteln geringer ausgeprägte solvatokinetische Effekte. Dieses Verhalten deutet auf eine Distanzabhängigkeit im Elektronentransfer dieser Verbindungen hin und führt zu der Annahme, dass mit zunehmender Brückenlänge die Tendenz sinkt, Elektronentransfer-Prozesse einzugehen. Offensichtlich spielt die Brückenlänge bei diesen Systemen eine entscheidende Rolle in der Effizienz der Ladungstrennung. Damit ergibt sich ein Hinweis, dass der Elektronentransfer nach dem *through bond* Mechanismus erfolgt.

Der Tetrahydropyrenchromophor **57** zeigt, neben den lösemittelunabhängigen Banden ($\lambda_{f, \max} = 326 \text{ nm}$ (MCH) und 326 nm (ACN)), welche der angeregten unpolaren Tetrahydropyrendonorspezies zugeordnet werden kann, verbreiterte rotverschobene Fluoreszenzbanden mit solvatochromen Eigenschaften (Tabelle 10). Die beobachtete Solvatochromie dieser zusätzlichen Bande weist auf das Vorliegen einer polaren Spezies hin, wodurch eine Excimerbildung ausgeschlossen werden kann. Es ist zu vermuten, dass

Tabelle 10: Vergleich der photophysikalische Daten der Verbindungen **19** und **57** bei Raumtemperatur (MCH, Methylcyclohexan; ACN, Acetonitril; λ [nm]; τ [ns]; k [10^7 s^{-1}])

	Solvent	λ_{abs}	λ_f	Φ_f		τ_f		k_f Py*	k_{nr} Py*
				THPy*	EXC	THPy*	EXC		
19	MCH	282	382	56	-	1.000	-	5.50	93.5
	ACN	283	492	16	-	5.800	-	0.27	16.9
57	MCH	272 ^{sh} , 282, 294 ^{sh}	326, 400 _{EXC}	14	2.8	0.130	3.36	10.90	764.3
	ACN	272 ^{sh} , 282, 294 ^{sh}	326, 448 _{EXC}	0.6	2.7	0.052	9.07	1.15	1921.9

(sh, Schulter (shoulder))

es sich bei dieser Spezies um einen Exciplex¹⁶² (EXC), gebildet aus dem angeregten Tetrahydropyrendonor und dem sich im Grundzustand befindenden Tricarboxylat-Akzeptor, handelt. Bild 56 verdeutlicht die postulierte Exciplexbildung (Py*...TBA) durch eine Grundzustandsenergie-minimierte Simulation, in der Donor und Akzeptor eine

Konformation einnehmen, in welcher der Abstand von Donor und Akzeptor es erlaubt, das beide Partner miteinander in Wechselwirkung treten können. Für den Grundzustand von **57** wurde die Distanz von Donor und Akzeptor mit 3.63 Å berechnet. Dieses Ergebnis

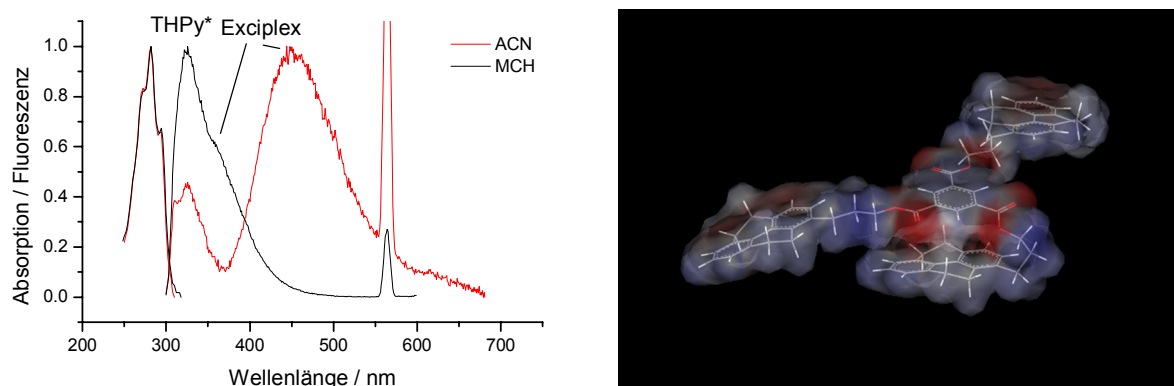


Bild 56: UV/VIS-Absorptions und Fluoreszenzspektrum und CVFF-Kraftfeld minimierte Grundzustandsstruktur von **57**

korrespondiert mit für Exciplexe aus der Literatur bekannten Abständen im Bereich von 3 - 4 Å.¹⁶³ Die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebenszeiten des angeregten Tetrahydropyren donors zeigen einen ähnlichen Abfall beim Übergang vom unpolaren MCH zum polaren ACN wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen **58**, **63** und **64** mit angeregtem Pyren- bzw. Phenylpyren donor. Analog wurde für die Geschwindigkeitskonstante des Fluoreszenzzerfalls beim Wechsel vom unpolaren zum polaren Medium ein starker Rückgang detektiert. Die strahlungslose Desaktivierung der Tetrahydropyrenverbindung **57** ist gegenüber den Verbindungen **58**, **63** und **64** um bis zu einem Faktor 20 erhöht. Bei einer ähnlichen Donorstärke von Pyren und Tetrahydropyren, aber aufgrund der kurzwelligeren Anregungsenergie des Donors Tetrahydropyren ($\lambda_{\text{abs}; 0,0} = 310 \text{ nm}$, Tetrahydropyren; $\lambda_{\text{abs}; 0,0} = 362 \text{ nm}$, Pyren) ergibt sich nach der Rehm-Weller Gleichung eine viel günstigere Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer, wodurch sich diese charakteristische Abweichung der strahlungslosen Desaktivierung erklärt.

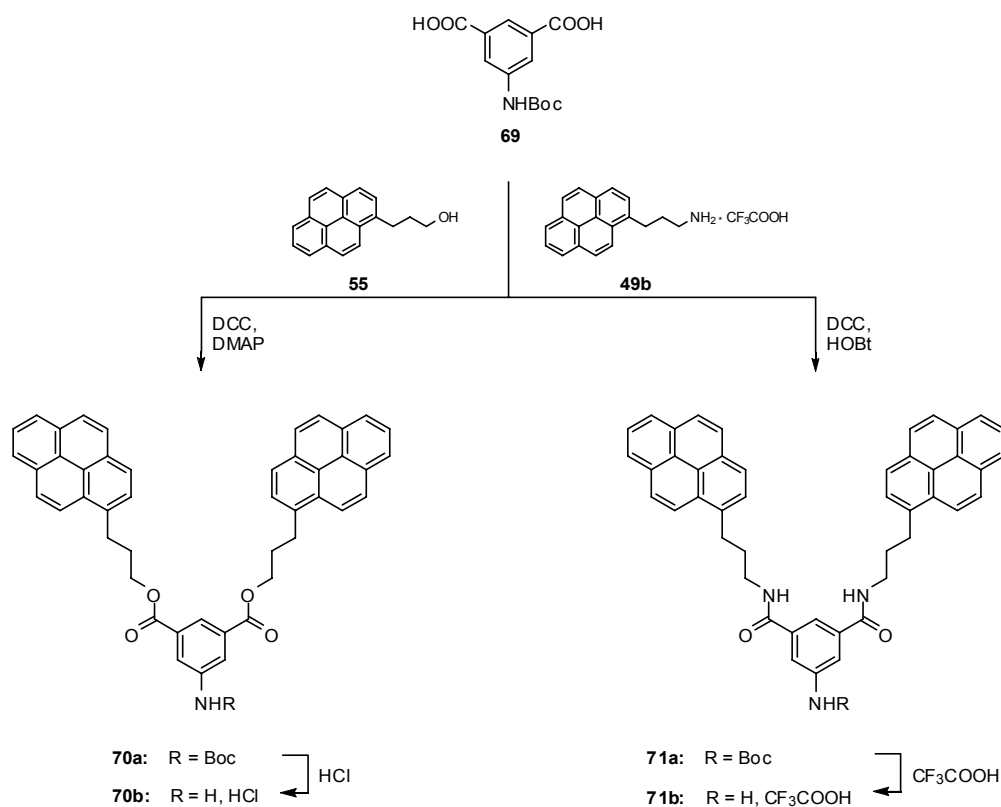
Ein Vergleich der photokinetischen Messergebnisse der literaturbekannten Dummykomponente **19** mit dem verbrückten Donor-Akzeptor-System **57** lässt auf verschiedene Relaxationsmechanismen der entsprechenden angeregten Zustände schließen. **19** relaxiert aus einem *charge transfer* Zustand, während die kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten in Verbindung mit den sehr großen Werten der Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung sowie der starken Donorwirkung der Tetrahydropyrengruppe auf einen effizienten Lösprozess der Fluoreszenz durch Elektronentransfer hindeutet. Zum besseren Verständnis dieses veränderten solvatokinetischen Verhaltens von **57** wurden ein Monotetrahydropyrenbenzoat **66** sowie ein Ditetrahydropyrenbenzoatderivat **68** dargestellt. Eine

Diskussion der solvatokinetischen Parameter dieser Verbindungen bleibt an dieser Stelle aus, da die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen derzeit noch andauern.

5.2.2 Dendronen

Der Schwerpunkt weiterführender Forschungstätigkeiten bestand darin, die gewonnenen Kenntnisse über das *charge transfer* Verhalten der verzweigten Modellverbindungen auf dendritische Systeme mit Tribenzoatkern zu übertragen. Im Vordergrund stand die Entwicklung und Synthese dendritischer Monomerbausteine mit einer zusätzlich im Gerüst angebrachten Akzeptorkomponente, die im direkten Vergleich zu dem Tribenzoatkern der Modellverbindungen eine geringere Akzeptorqualität aufweist. Diese Dendronen sollen Vorläuferverbindungen für mit an definierten Positionen im Gerüst mit Elektronenakzeptoren ausgerüsteten Dendrimeren darstellen. Die zunehmende Akzeptorqualität in Richtung Kern sollte die nötige Triebkraft dafür liefern, photochemisch induziert, im Dendrimer einen gerichteten, schrittweisen Elektronentransfer von der Peripherie über die gerüstgebundenen Akzeptoren zum Zentrum zu ermöglichen.

Ausgehend vom Verzweigungsbaustein **69**¹⁶⁴, der unproblematisch aus käuflicher 5-Aminoisophthalsäure hergestellt wurde, waren die Zieldendronen **70a** und **71a** durch Veresterung mit dem Alkohol **55** unter Zusatz von DCC und DMAP bzw. durch Amidbin-



Schema 30: Darstellung der Dendronen **70b** und **71b**

dungsknüpfung des aus dem Ammoniumsalz **49b** *in situ* gebildeten Hydroxybenzotriazolaktivesters zugänglich (Schema 30). Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurden die Dendronen **70a** und **71a** in mäßiger bis guter Ausbeute erhalten. Bei Verbindung **71a** gelang keine vollständige Entfernung von Lösemittelresten. Selbst nach drei Tagen im Hochvakuum wurden noch Lösemittelspuren im Protonenspektrum dieser Verbindung detektiert (Bild 57). Signifikant

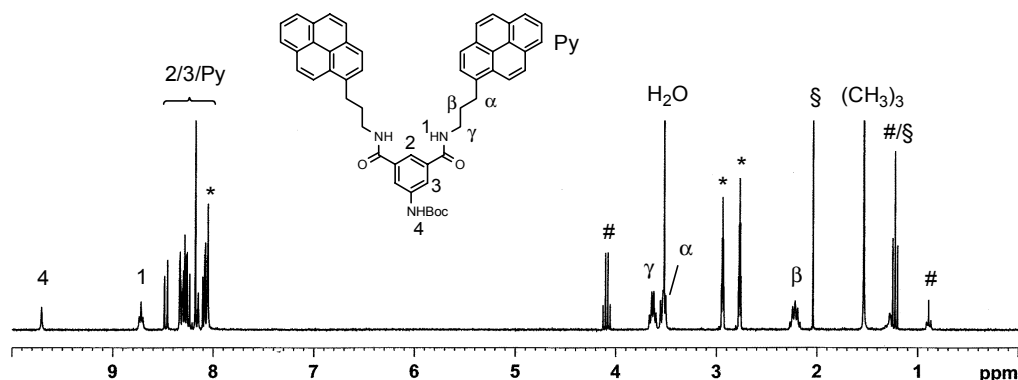


Bild 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, DMF-d_7) von **72a** (*, DMF; §, Ethylacetat; #, Hexan;)

treten im Protonenspektrum von **71a** die Protonen des Boc-geschützten Amins bei $\delta = 9.71$ ppm und der Amidprotonen bei $\delta = 8.72$ ppm als Singulett respektiv als Triplett im Verhältnis von 1:2 in Resonanz. Die Darstellung der ungeschützten Amine **70b** und **71b** gelang innerhalb von 18 Stunden quantitativ durch Behandlung des Dibenzoates **70a** mit einer wässrigen Lösung von HCl (37%) in Tetrahydrofuran (THF) bzw. bei einer Reaktionsdauer von 20 Minuten beim Entschützen der Diamidverbindung **71a** mit TFA in Chloroform. Strukturell unterscheiden sich **70** und **71** nur geringfügig durch die Funktionalitäten der Verzweigungseinheiten. In Bezug auf die Akzeptorqualität der Verzweigungseinheit ist allerdings ein signifikanter Unterschied vorhanden, der durch den induktiven Beitrag des Heteroatomsubstituenten der Ester- bzw. Amidformation bestimmt wird. Analoges, wie die aus der synthetischen Chemie bekannte abgestufte Carbonylaktivität verschiedener Carbonsäurederivate gegenüber nucleophilen Angriffen (Bild 58), ist auch an diesen Systemen wieder zu finden. Die höhere Elektronegativität der Sauerstoffatome in der Estergruppierung bedingt gegenüber dem Stickstoffatom der Amidgruppe einen wesentlich höheren Elektronenakzeptorcharakter. Damit resultiert eine geringere Elektronenakzeptanz der Benzdiamidgruppe in **71** gegenüber der Verzweigungseinheit von **70**.

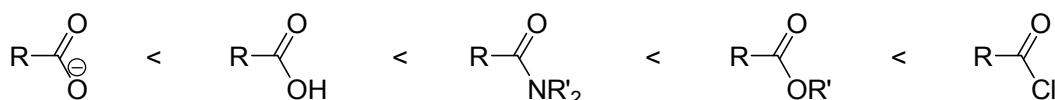


Bild 58: Reihe zunehmender Carbonylaktivität verschiedener Carbonsäurederivate

6 Experimental Section

6.1 General

6.1.1 Instrumentation

Elemental analyses

The elemental analyses were performed on a *Leco 900* instrument.

Fluorescence spectra

The fluorescence spectra were recorded on an *AMINCO-Bowman series 2* spectrofluorimeter. They were corrected for instrumental sensitivity. A solution of quinine bisulfate in 0.1 N H₂SO₄ ($\Phi_{\text{fl}} = 0.52$)¹⁶⁵ was employed as a standard for the measurement of the fluorescence quantum yields. Fluorescence maxima $\lambda_{\text{fl, max}}$ are given in nm. Bond shoulders are indicated by "sh".

Mass spectra

EI-, ESI-, MALDI-FT-MS and MALDI-TOF-MS spectra were measured on *Micromass Autospec*, *Finnigan TSQ 7000*, *Ionspec Ultima FT-ICR* and *Kratos Maldi 3*, respectively. 3-Hydroxypicolinic acid (3-HPA), DCTB-mix (trans-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitrile or Dithranol were used as matrices for MALDI-FT- and MALDI-TOF-MS.

Melting points: The melting points were measured in open capillaries on *Büchi B-540* and were uncorrected.

NMR spectra

¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded on *Bruker AB 250 MHz*, *Bruker Avance 300 MHz*, *Bruker Avance 500 MHz* or *Bruker Avance 700 MHz*. If not stated otherwise, the measurements were done on *Bruker Avance 300 MHz* at room temperature in the indicated deuterated solvents, which were purchased from Merck or Deutero GmbH. Chemical shifts (δ) of ¹H-NMR and ¹³C-NMR are given in ppm, and coupling constants (*J*) are in Hz. The resonance multiplicities in the ¹H-NMR spectra are described as *s* (singlet), *d* (doublet), *t* (triplet), *q* (quartet) and *m* (multiplet). Broad resonances are indicated by *br*. The signals of the non-deuterated solvents were used for internal calibration when spectra were recorded on the 300 MHz and 700 MHz spectrometer.

Spectra recorded on 250 MHz and 500 MHz spectrometer have tetrametylsilane (TMS) as an internal standard.

UV absorption spectra

The UV absorption spectra were measured on an *ATI UNICAM UV series UV-02113* spectrometer. They were corrected for instrumental sensitivity. Absorption maxima λ_{\max} are given in nm.

6.1.2 Chromatography

Analytical Thin-Layer Chromatography (TLC)

Reactions were monitored by TLC using TLC silica coated aluminium sheets *60F₂₅₄* by *Merck* (no. 5554). The compounds were visualized by UV light 254 or 366 nm light and/or by treatment with anisaldehyde stain (0.5 ml anisaldehyde in 50 ml concentrated acetic acid and 1 ml concentrated sulfuric acid).

Column chromatography

All column chromatography purifications were done with silica gel. The chromatography was run with *Merck silica gel Geduran Si 60* (230 - 400 mesh ASTM, grain size 40 - 60 μm) or *Fluka silica gel 60* (230 - 400 mesh ASTM, grain size 40 - 63 μm).

6.1.3 Materials and solvents

Dry DMF and compounds **1a**, **5**, **9**, **25**, **35**, **38**, **56**, **59** and **65** were purchased from Aldrich, Fluka or Acros. Compounds **3**^{45b}, **6**^{46a}, **7**^{46a}, **8**^{46a}, **12**¹⁴⁰, **15**¹⁴⁰, **17**¹⁴¹, **19**^{46a}, **26a**^{45b}, **26b**^{46a}, **28**^{46a}, **33b**^{46a}, **39**^{46a}, **40**^{46a}, **45**¹⁵⁵, **60**^{45c}, **65**¹⁵⁷, **67**¹⁵⁸ and **69**¹⁶⁴ were prepared according to the literature procedures. Pd(PPh₃)₄ was prepared as Ref. [166]. Dry solvents, such as diethyl ether, tetrahydrofuran, toluene and TEA were distilled from sodium/benzophenone ketyl; dry dichloromethane was distilled over calcium hydride. All syntheses with dry solvents were carried out under nitrogen atmosphere. The Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions were carried out under oxygen-free conditions.

Spectrophotometric grade acetonitrile, *n*-butyronitrile, dibutyl ether, dichloromethane, diethyl ether, methylcyclohexane and tetrahydrofuran were used for the spectroscopic measurements.

6.2 Synthesis

6.2.1 General Techniques

General procedure for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

The boronic ester (1 equiv) and the halogen compound (1.2 equiv) were dissolved in toluene. To the reaction mixture an aqueous solution of Na₂CO₃ (1 M, 3 equiv) was added. The mixture was degassed and then 2 - 5 mol% Pd(PPh₃)₄ added. Afterwards the mixture was degassed repeatedly and the reaction mixture was kept at 110 °C for 5 or 6 d. After cooling to room temperature, the layers were separated. The organic phase was washed once with brine and twice with water and the aqueous phase was three times extracted with toluene. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography.

General procedure for *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Allyl benzyl ether (2 equiv) and 9-BBN (2.5 equiv) were dissolved in dry toluene and the solution was stirred at room temperature for 12 h. To the solution the halogen compound and an aqueous solution of KOH (1 M, 3 equiv) were added. The mixture was degassed and then Pd(PPh₃)₄ (3 - 5 mol%) added. Afterwards the mixture was degassed repeatedly and kept at 80 °C for 3 - 5 d. After cooling to room temperature, the layers were separated. A 2:1 (v/v) mixture of an aqueous buffer of KH₂PO₄/NaOH (pH 7) and an aqueous solution of hydrogen peroxide (30%) were then added dropwise to the stirred organic phase at 0 °C. Stirring was continued for 12 h. During that time the solution was allowed to warm to room temperature. After separation of the layers, the aqueous phase was extracted with toluene, and the combined organic phases were washed with saturated NaHCO₃ and brine. The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography.

General procedure for cleavage of benzyl ether:

Method A: The benzyl protected alcohol (1 equiv) was dissolved in dry methanol. Pd/C (10% Pd loading) and 1,4-cyclohexadiene (20 equiv) were then added and the mixture was refluxed for 3 - 4 d. The solution was filtered through celite, the residue was washed with CHCl₃ and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography.

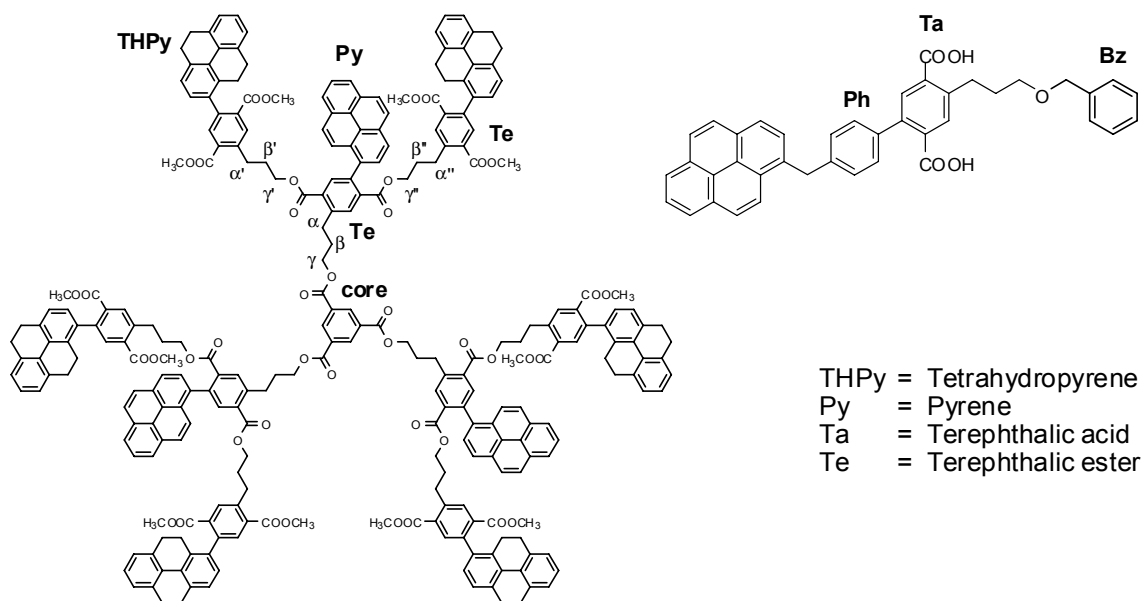
Method B: The benzyl protected alcohol was dissolved in a mixture of methanol and THF (1:1/v:v). Formic acid (5 - 10 %) and Pd/C (10% Pd loading) were added and the

mixture was stirred at 60°C for 2-5 d. The solution was filtered through celite, and the residue washed with CHCl_3 . The layers were separated, and the organic phase was washed with saturated NaHCO_3 and brine. Afterwards the organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography.

General procedure for saponification

The diester (1 equiv) was dissolved in a mixture of THF/methanol /aqueous solution of KOH (1 M) (1:1:1/v:v:v). Solid KOH (12 equiv) was added and the reaction mixture kept at 100 °C for 12 h. The solvents were removed *in vacuo*. The residue was dissolved in water and the product precipitated with concentrated HCl (37%). The precipitate was separated and dissolved in acetone. The solution was dried over MgSO_4 and the solvent removed *in vacuo*.

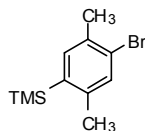
6.2.2 Abbreviation for NMR discussion



6.2.3 Procedures

6.2.3.1 Compounds of Chapter 5.1.1.1

(4-Bromo-2,5-dimethylphenyl)(trimethyl)silane (**1b**)



A solution of *n*-BuLi in hexane (30.8 mL, 49.3 mmol, 1.6 M) was added to a solution of 1,4-Dibromo-2,5-dimethylbenzene (**1a**) (10.0 g, 37.9 mmol) in dry diethyl ether (400 mL) over 45 min at -78 °C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature. Then the mixture was cooled down to -78 °C and trimethylsilyl chloride (10.2 mL, 75.8 mmol) was added dropwise. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature. Water (500 mL) was added and the aqueous layer was extracted three times with diethyl ether. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by distillation in vacuum (1.7×10^{-2} mbar, 55°C) affording 8.9 g (91%) of the product as a colorless oil.

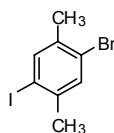
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.44 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.48 (s, 3 H, CH₃), 2.50 (s, 3 H, CH₃), 7.40 (s, 1 H, Ar-H), 7.45 (s, 1 H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 (Si(CH₃)₃), 22.16 (CH₃), 22.41 (CH₃), 126.26 (Ar-C), 133.41 (Ar-CH), 134.02 (Ar-C), 136.69 (Ar-CH), 137.62 (Ar-C), 142.69 (Ar-C).

EI-MS (70 eV, 200 °C): *m/z* (%) = 256.0 (20) [M]⁺, 241.0 (97) [M - CH₃]⁺, 91.0 (7) [C₇H₇]⁺, 77.0 (5) [C₆H₅]⁺, 73.0 [TMS]⁺.

Elemental analysis calcd for C₁₁H₁₇BrSi (256.08): C, 51.36; H, 6.66. Found: C, 51.21; H, 6.81.

1-Bromo-4-iodo-2,5-dimethylbenzene (**1c**)



Iodine monochloride 6.2 g (38.2 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) was added dropwise to a solution of silyl compound **1b** (8.9 g, 33.8 mmol) in CH₂Cl₂ (100 mL) over 30 min at 0 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature. Then an aqueous solution of Na₂S₂O₅ (1 M, 60 mL) was added. The aqueous phase was extracted twice with CH₂Cl₂, and the combined organic phases were washed twice with water. The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo* affording 10.5 g (99%) of the product as a colorless solid.

m.p. 75 °C.

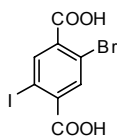
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (s, 3 H, CH_3), 2.39 (s, 3 H, CH_3), 7.41 (s, 1 H, Ar-H), 7.68 (s, 1 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.85$ (CH_3), 27.20 (CH_3), 99.11 (Ar-C), 124.77 (Ar-C), 132.89 (Ar-CH), 137.09 (Ar-C), 140.37 (Ar-CH), 140.58 (Ar-C).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 309.9 (100) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 230.9 (24) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 184.9 (31) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 126.9 (4) $[\text{I}]^+$, 104.1 (72) $[\text{M} - \text{BrI}]^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrI}$ (309.89): C, 30.90; H, 2.59. Found: C, 31.09; H, 2.74.

2-Bromo-5-iodoterephthalic acid (**2a**)



Potassium permanganate (18.2 g, 115.2 mmol) was added to a solution of 1-Bromo-4-iodo-2,5-dimethylbenzene (**1c**) (2.3 g, 7.4 mmol) in a mixture of water (50 mL) and pyridine (50 mL) at room temperature. The mixture was then refluxed for 6 h till the color changed from violet to brown. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and then its pH was adjusted to 1 with an aqueous solution of NaOH (2 M) and then filtered. The organic phase was extracted three times with NaOH (1 M) and the combined aqueous phases were washed three times with CHCl_3 . Concentrated HCl (37%) was carefully added to the aqueous phase and the product precipitated. The followed filtration afforded 1.7 g (62%) of the product as a colorless solid.

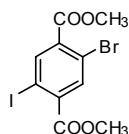
m.p. 294 °C (decomposed).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 7.95$ (s, 1 H, Ar-H), 8.23 (s, 1 H, Ar-H), 13.8 (br, s, 2 H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): $\delta = 93.21$ (ArC-I), 120.07 (ArC-Br), 134.74 (Ar-CH), 137.22 (Ar-C), 140.95 (Ar-C), 141.94 (Ar-CH), 165.96 (COOH), 166.93 (COOH).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 369.8 (1) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 322.8 (34) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{O}_2]^+$.

HRMS calcd for $\text{C}_8\text{H}_4\text{BrIO}_4^+$: 369.8338, found 369.8335.

Dimethyl-2-bromo-5-iodoterephthalate (2b)

Terephthalic acid **2a** (1.0 g, 2.7 mmol) was dissolved in a mixture of methanol (50 mL) and 1,2-Dichloroethane (50 mL). Then concentrated H₂SO₄ (96%, 10 mL) was added and the mixture refluxed for 7 d. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH₂Cl₂) afforded 0.3 g (29%) of the product as colorless crystals.

$R_f = 0.46$ (CH₂Cl₂).

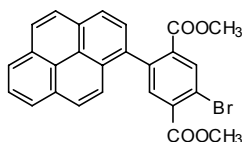
m.p. 145 - 146 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.97$ (s, 6 H, CH₃), 8.06 (s, 1 H, Ar-H), 8.36 (s, 1 H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 52.98$ (CH₃), 53.02 (CH₃), 91.65 (Ar-Cl), 121.39 (Ar-CBr), 135.42 (Ar-C), 136.23 (Ar-CH), 138.40 (Ar-C), 143.39 (Ar-CH), 164.43 (COOCH₃), 164.96 (COOCH₃).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 397.9 (100) [M]⁺⁺, 366.8 (97) [M - OCH₃]⁺, 338.9 (11) [M - COOCH₃]⁺.

Elemental analysis calcd for C₁₀H₈BrIO₄ (397.87): C, 30.10; H, 2.02. Found: C, 30.29; H, 2.15.

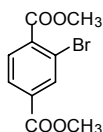
Dimethyl-2-bromo-5-pyren-1-ylterephthalate (4)

According to the general procedure for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Boronic ester **3** (103.1 mg, 0.31 mmol), iodide **2b** (150.4 mg, 0.38 mmol), toluene (4 mL), aqueous solution of Na₂CO₃ (1 M, 2 mL), and Pd(PPh₃)₄ (18.1 mg, 0.02 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 110 C for 5 d. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 98 mg (66%) of the product as a yellow solid. $R_f = 0.14$ (10:1 hexane/EtOAc).

m.p. 146 - 148.

M. Modrakowki synthesized this compound via another approach. The data obtained from spectroscopic and spectrometric methods fitted to those already published.^{46a}

Dimethyl-2-bromoterephthalate (10)

Terephthalic acid **9** (5.0 g, 20.4 mmol) was dissolved in a mixture of methanol (110 mL) and 1,2-Dichloroethane (110 mL). Then concentrated H₂SO₄ (96%, 10 mL) was added and the mixture refluxed for 6 d. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH₂Cl₂) afforded 5.5 g (99%) of the product as colorless solid.

$R_f = 0.38$ (CH₂Cl₂).

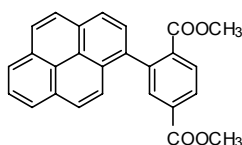
m.p. 53 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.96$ (s, 3 H, CH₃), 3.97 (s, 3 H, CH₃), 7.82 (d, 1 H, ³J(H, H) = 8.1 Hz, Ar-H), 8.22 (dd, 1 H, ³J(H, H) = 7.8 Hz, ⁴J(H, H) = 1.5 Hz, Ar-H), 8.32 (d, 1 H, ⁴J(H, H) = 1.5 Hz, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 52.67$ (CH₃), 52.76 (CH₃), 121.44 (Ar-C), 128.10 (Ar-CH), 131.01 (Ar-CH), 133.70 (Ar-C), 135.18 (Ar-CH), 136.11 (Ar-C), 164.97 (COOCH₃), 166.10 (COOCH₃).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 271.97 (35) [M]⁺, 256.95 (2) [M - CH₃]⁺, 240.95 (100) [M - C₂H₆]⁺.

Elemental analysis calcd for C₁₀H₉BrO₄ (271.97): C, 43.98; H, 3.32. Found: C, 44.10; H, 3.37.

Dimethyl-2-pyren-1-ylterephthalate (11)

According to the general procedure for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Boronic ester **3** (4.0 g, 12.2 mmol), bromide **10** (4.0 g, 14.6 mmol), toluene (90 mL), aqueous solution of Na₂CO₃ (1 M, 45 mL), and Pd(PPh₃)₄ (0.7 g, 0.6 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 110 °C for 6 d. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 4.1 g (85%) of the product as a yellow solid.

$R_f = 0.12$ (10:1 hexane/EtOAc).

m.p. 172 – 173 °C.

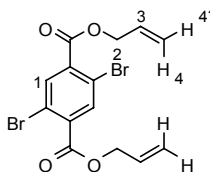
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (s, 3 H, CH_3), 3.98 (s, 3 H, CH_3), 7.75 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.0$ Hz, Ar-H_{Py}), 7.91 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar-H_{Py}), 7.99 - 8.09 (m, 2 H, Ar-H_{Py}), 8.11 - 8.22 (m, 4 H, 3 x Ar-H_{Py} + 1 x Ar-H_{Te}), 8.22 - 8.32 (m, 4 H, 2 x Ar-H_{Py} + 2 x Ar-H_{Te}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52.14$ (CH_3), 52.52 (CH_3), 124.38 (Ar-CH_{Py}), 124.55 (Ar-CH_{Py}), 124.59 (Ar-C), 124.82 (Ar-C), 125.10 (Ar-CH_{Py}), 125.32 (Ar-CH_{Py}), 126.06 (Ar-CH_{Py}), 126.76 (Ar-CH_{Py}), 127.51 (Ar-CH_{Py}), 127.56 (Ar-CH_{Py}), 127.82 (Ar-CH_{Py}), 128.65 (Ar-CH_{Te}), 128.74 (Ar-C), 130.24 (Ar-CH_{Te}), 130.89 (Ar-C), 130.91 (Ar-C), 131.47 (Ar-C), 132.73 (Ar-C), 133.40 (Ar-CH_{Te}), 135.71 (Ar-C), 135.80 (Ar-C), 141.92 (Ar-C), 166.24 (CO), 167.42 (CO).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 394.1 (5) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 276.1 (2) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (394.12): C, 79.17; H, 4.60. Found: C, 79.15; H, 4.65.

Diallyl-2,5-dibromoterephthalate (**13a**)



Method A: Di methylester **15** (6.00 g, 17.04 mmol) was suspended in dry allyl alcohol (12 mL, 176.45 mmol). Then calcium alcoholate **17** (0.6 g) was added and the mixture was refluxed for 12 h. After cooling down to room temperature the solvent was removed *in vacuo*. The residue was diluted with CH_2Cl_2 (40 mL) and washed twice with an aqueous solution of HCl (1M) and once with water. The organic layer was dried over MgSO_4 , and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 3.56 g (52 %) of the product as colorless crystals and 0.45 g (7%) of the byproduct **13c** as a colorless solid.

Method B: Dicarboxylic acid **12** (0.50 g, 1.54 mmol) was dissolved in a mixture of dry DCM (20 mL), Oxalylchloride (14.5 mL, 166.70 mmol) and dry DMF (two drops). The solution was refluxed for 2 h, then the solvents were removed by cooling trap distillation. The residue was suspended in dry DCM (5mL) and was added to a solution containing alcohol (1.2 mL, 17.64 mmol), DMAP (25.3 mg, 0.21 mmol) and dry NEt_3 (1.7 mL, 12.20 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C for 1 h and then allowed to warm to room temperature. The solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and water (3 mL) was added. The solution was extracted twice with CH_2Cl_2 . The organic phase was washed twice with saturated NaHCO_3 and once with brine, dried over MgSO_4 and the solvent was

removed *in vacuo*. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 160.0 mg (26%) of the product as colorless crystals.

Method C: Dicarboxylic acid **12** (0.50 g, 1.54 mmol) was suspended in dry allyl alcohol (12.3 mL, 180.86 mmol) and concentrated H₂SO₄ (97%, 0.65 mL, 11.83 mmol) was added. The solution was refluxed for 2 d. The mixture was neutralized with saturated NaHCO₃ (10 mL) and the organic phase was separated. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was washed three times with saturated NaHCO₃ and once with brine, dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 120.0 mg (19 %) of the product as colorless crystals.

$R_f = 0.31$ (10:1 hexane/EtOAc)

m.p. 76 - 77 °C.

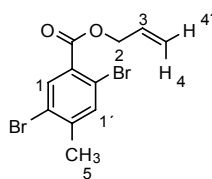
¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.88$ (ddd, 4 H, ³J(2, 3) = 6.0 Hz, ⁴J(2, 4) ~ ⁴J(2, 4') = 1.2 Hz, H-2), 5.38 (ddt, 2 H, ³J(4', 3) = 10.2 Hz, ⁴J(4', 2) ~ ²J(4', 4) = 1.2 Hz, H-4'), 5.48 (ddt, 2 H, ³J(4, 3) = 17.1 Hz, ⁴J(4, 2) ~ ²J(4, 4') = 1.5 Hz, H-4), 6.07 (ddt, 2 H, ³J(3, 4) = 17.1 Hz, ³J(3, 4') = 10.2 Hz, ³J(3, 2) = 6.0 Hz, H-3), 8.09 (s, 2 H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 66.88$ (C-2), 119.60 (C-4), 120.26 (Ar-CBr), 131.22 (C-3), 135.49 (Ar-C), 136.64 (C-1), 163.83 (CO).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 403.91 (13), 401.91 (6) [M]⁺; 346.87 (100), 344.87 (50) [M - OCH₂CH=CH₂]⁺.

Elemental analysis calcd for C₁₄H₁₂Br₂O₄ (401.91): C, 41.62; H, 2.99. Found: C, 41.43; H, 2.99.

For byproduct: Allyl-2,5-dibromo-4-methylbenzoate(13b)



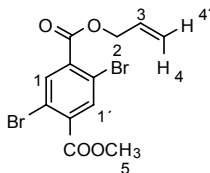
¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.44$ (s, 3 H, CH₃), 4.85 (ddd, 2 H, ³J(2, 3) = 5.7 Hz, ⁴J(2, 4) ~ ⁴J(2, 4') = 1.2 Hz, H-2), 5.35 (ddt, 1 H, ³J(4', 3) = 10.5 Hz, ⁴J(4', 2) ~ ²J(4', 4) = 1.2 Hz, H-4'), 5.46 (ddt, 1 H, ³J(4, 3) = 17.1 Hz, ⁴J(4, 2) ~ ²J(4, 4') = 1.5 Hz, H-4), 6.06 (ddt, 1 H, ³J(3, 4) = 17.4 Hz, ³J(3, 4') = 10.2 Hz, ³J(3, 2) = 5.7 Hz, H-3), 7.57 (s, 1 H, H-1'), 8.05 (s, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 22.75$ (C-5), 66.38 (C-2), 119.10 (C-4), 120.62 (Ar-CBr), 123.44 (Ar-CBr), 130.39 (Ar-C), 131.64 (C-3), 135.06 (C-1), 136.23 (C-1'), 143.53 (Ar-CCH₃), 164.27 (CO).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 331.90 (7) $[M]^{+*}$; 274.87 (56) $[M - OCH_2CH=CH_2]^+$; 246.87 (5) $[M - CO_2CH_2CH=CH_2]^+$,

HRMS calcd for $C_{11}H_{10}Br_2O_2^+$: 331.9048, found 331.9049.

For byproduct: Allyl methyl-2,5-dibromoterephthalate (13c)



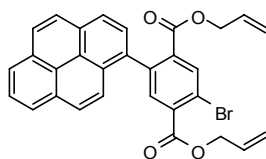
1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.98 (s, 3 H, H -5), 4.88 (ddd, 2 H, $^3J(2, 3) = 5.7$ Hz, $^4J(2, 4) \sim ^4J(2, 4') = 1.2$ Hz, H -2), 5.37 (ddt, 1 H, $^3J(4', 3) = 10.5$ Hz, $^4J(4', 2) \sim ^2J(4', 4) = 1.2$ Hz, H -4'), 5.47 (ddt, 1 H, $^3J(4, 3) = 17.1$ Hz, $^4J(4, 2) \sim ^2J(4, 4') = 1.5$ Hz, H -4), 6.06 (ddt, 1 H, $^3J(3, 4) = 17.1$ Hz, $^3J(3, 4') = 10.5$ Hz, $^3J(3, 2) = 5.7$ Hz, H -3), 8.09 (s, 2 H, H -1 + H -1').

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 53.01 (C -5), 66.88 (C -2), 119.61 (C -4), 120.24 (Ar-CBr), 131.22 (C -3), 135.42 (Ar-C), 135.47 (Ar-C), 136.63 (Ar-CH), 136.69 (Ar-CH), 163.84 (CO), 164.59 (CO).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 375.89 (7) $[M]^{+*}$; 344.88 (5) $[M - OCH_3]^+$; 318.86 (50) $[M - OCH_2CH=CH_2]^+$.

Elemental analysis calcd for $C_{12}H_{10}Br_2O_4$ (375.89): C, 38.13; H, 2.67. Found: C, 38.28; H, 2.70.

Diallyl-2-bromo-5-pyren-1-ylterephthalate (18)



According to the general procedure for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Boronic ester **3** (262.2 mg, 0.80 mmol), bromide **13a** (322.8 mg, 0.80 mmol), toluene (7 mL), aqueous solution of Na_2CO_3 (1 M, 3 mL), and $Pd(PPh_3)_4$ (0.46.1 mg, 0.04 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 110 C for 5 d. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 76 mg (18%) of the product as a yellow solid.

R_f = 0.23 (10:1 hexane/EtOAc).

m.p. 98 - 99 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.24$ (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.64 - 4.80 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.88 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.16 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.03 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.73 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.89 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.97 (s, 1 H, Ar- H_{Te}), 8.00 - 8.09 (m, 2 H, Ar- H_{Py}), 8.14 (m, 2 H, Ar- H_{Py}), 8.17 - 8.29 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 8.41 (s, 1 H, Ar- H_{Te}).

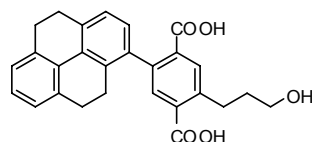
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 66.06$ ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 66.71 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.64 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 119.42 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.70 (Ar-C), 124.29 (Ar- CH_{Py}), 124.38 (Ar- CH_{Py}), 124.56 (Ar-C), 124.71 (Ar-C), 125.23 (Ar- CH_{Py}), 125.47 (Ar- CH_{Py}), 126.15 (Ar- CH_{Py}), 126.61 (Ar- CH_{Py}), 127.40 (Ar- CH_{Py}), 127.75 (Ar- CH_{Py}), 128.09 (Ar- CH_{Py}), 128.78 (Ar-C), 130.65 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.83 (Ar-C), 131.10 (Ar-C), 131.40 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.53 (Ar-C), 134.75 (Ar- CH_{Te}), 134.84 (Ar-C), 135.41 (Ar-C), 135.77 (Ar- CH_{Te}), 140.82 (Ar-C), 165.15 (CO), 165.23 (CO).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 524.06 (34%) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 483.02 (6%) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$, 467.03 (2%) $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{BrO}_4$ (524.06): C, 68.58; H, 4.03. Found: C, 68.29; H, 4.19.

6.2.3.2 Compounds of Chapter 5.1.1.2

2-(3-Hydroxypropyl)-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalic acid (20)



According to the general procedure for saponification:

Diester **19** (3.0 g, 6.57 mmol), THF (45 mL), methanol (45 mL), aqueous solution of KOH (45 mL, 1 M) and solid KOH (4.5 g, 80.21 mmol) were used. Yield 2.7 g (95%) of the product was afforded as a colorless solid.

m.p. 209 °C (decomposed).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 1.78$ (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.48 (m, 2 H, THPy- CH_2), 2.70 (m, 2 H, THPy- CH_2), 2.86 (m, 4 H, THPy- CH_2), 3.01 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.47 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 6.98 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{THPy}), 7.04 - 7.21 (m 4 H, Ar- H_{THPy}), 7.59 (s, 1 H, Ar- H_{Ta}), 7.76 (s, 1 H, Ar- H_{Ta}).

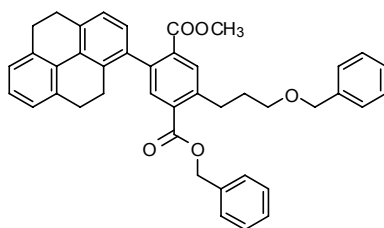
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): $\delta = 25.78$ (THPy- CH_2), 27.83 (THPy- CH_2), 28.15 (THPy- CH_2), 28.24 (THPy- CH_2), 30.06 ($\alpha\text{-CH}_2$), 34.80 ($\beta\text{-CH}_2$), 60.83 ($\gamma\text{-CH}_2$), 125.75 (Ar- CH_{THPy}), 126.25 (Ar- CH_{THPy}), 126.43 (Ar- CH_{THPy}), 127.69 (Ar- CH_{THPy}), 128.33 (Ar- CH_{THPy}), 130.09 (Ar-C),

130.56 (Ar-C), 131.79 (Ar-CH_{Te}), 132.79 (Ar-CH_{Te}), 133.15 (Ar-C), 133.55 (Ar-C), 134.63 (Ar-C), 134.98 (Ar-C), 135.35 (Ar-C), 135.65 (Ar-C), 137.94 (Ar-C), 138.66 (Ar-C), 142.32 (Ar-C), 168.56 (COOH), 168.69 (COOH).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 451 [M + Na]⁺; 428 [M]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₂₇H₂₄O₅⁺: 428.1624, found 428.1621.

1-Benzyl-4-methyl-2-[3-(benzyloxy)propyl]-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl) terephthalate (23)



The solution of Alcohol **19** (0.8 g, 1.75 mmol) in DMF (15 mL) was added dropwise to a suspension of NaH (60% in oil, 90.9 mg, 2.27 mmol) in DMF (5 mL) over 10 min at 0 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature and then stirred for 1 h. The mixture was then cooled down to -18 °C and benzyl bromide (23.8 mL, 198.99 mmol) added. The solution was then stirred for 1.5 h at -18 °C and then allowed to warm to room temperature. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ and was washed three times with brine. The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. Chromatographic separation (20:1 hexane/EtOAc then 10:1 hexane/EtOAc) afforded 0.45 g (41%) of the product as a colorless oil which was lyophilized from benzene.

R_f = 0.09 (10:1 hexane/EtOAc).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.01 (tt, 2 H, β -CH₂), 2.56 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.77 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.95 (m, 4 H, THPy-CH₂), 3.14 (m, 2 H, α -CH₂), 3.53 (t, 2 H, ³J(γ , β) = 6.3 Hz, γ -CH₂), 3.64 (s, 3 H, CH₃), 4.55 (s, 2 H, OCH₂Ph), 5.35 (s, 2 H, COOCH₂Ph), 7.00 (d, 1 H, ³J(H, H) = 7.8 Hz, Ar-H_{THPy}), 7.04 - 7.21 (m, 4 H, Ar-H_{THPy}), 7.27 - 7.48 (m, 10 H, Ar-H_{Bz}), 7.83 (s, 1 H, Ar-H_{Te}), 7.88 (s, 1 H, Ar-H_{Te}).

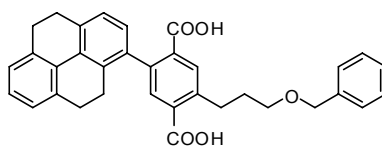
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.68 (THPy-CH₂), 28.15 (THPy-CH₂), 28.40 (THPy-CH₂), 28.52 (THPy-CH₂), 30.69 (α -CH₂), 31.37 (β -CH₂), 52.19 (CH₃), 67.14 (COOCH₂Ph), 69.73 (γ -CH₂), 72.91 (OCH₂Ph), 125.32 (Ar-CH_{THPy}), 125.78 (Ar-CH_{THPy}), 125.94 (Ar-CH_{THPy}), 127.13 (Ar-CH_{THPy}), 127.54 (Ar-CH), 127.68 (Ar-CH_{Bz}), 127.79 (Ar-CH), 128.39 (Ar-CH_{Bz}), 128.45 (Ar-CH_{Bz}), 128.59 (Ar-CH_{Bz}), 128.66 (Ar-CH_{Bz}), 130.44 (Ar-C), 130.86 (Ar-C), 132.26 (Ar-C), 132.31 (Ar-CH_{Te}), 133.11 (Ar-C), 133.29 (Ar-CH_{Te}), 133.68

(Ar-C), 134.88 (Ar-C), 135.44 (Ar-C), 135.59 (Ar-C), 135.73 (Ar-C), 137.26 (Ar-C), 138.64 (Ar-C), 139.79 (Ar-C), 142.60 (Ar-C), 166.77 (CO), 167.37 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 661 [M + K]⁺; 645 [M + Na]⁺; 623 [M + H]⁺.

Elemental analysis calcd for C₄₂H₃₈O₅ (622.27): C, 81.00; H, 6.15. Found: C, 81.02; H, 6.08.

2-[3-(Benzyloxy)propyl]-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalic acid (24)



Sodium hydride (1.1 g, 28.50 mmol, 60%) was added to a solution of alcohol **19** (2.0 g, 4.38 mmol) in dry DMF (50 mL) at room temperature. After 1.5 h the mixture was cooled down to -20 °C and benzyl bromide (60 mL, 501.63 mmol) was added dropwise over a period of 30 min. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature and stirred over night. The solvent was removed *in vacuo* affording the benzylic ether as a brown oil, that was used without further purification. Then the residue was dissolved in a mixture of THF (40 mL), methanol (40 mL) and an aqueous solution of KOH (40 mL, 1 M). Solid KOH (1.8 g, 31.73 mmol) was then added and the reaction mixture was kept at 100 °C for 2 d. The solvents were removed *in vacuo*. The residue was dissolved in water and the product precipitated with an aqueous solution of HCl (37%). The precipitate was washed with water, separated and dissolved in acetone. The solution was dried over MgSO₄. Evaporation of the solvent *in vacuo* afforded 0.48 g (21%) of the product as a yellowish solid.

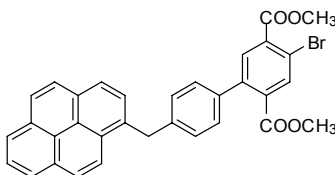
¹H-NMR (DMSO): δ = 1.99 (tt, 2 H, β -CH₂), 2.57 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.71 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.86 (m, 4 H, THPy-CH₂), 3.11 (m, 2 H, α -CH₂), 3.54 (t, 2 H, ³J(γ , β) = 6.3 Hz, γ -CH₂), 4.50 (s, 2 H, OCH₂Ph), 6.95 - 7.12 (m, 5 H, Ar-H_{THPy}), 7.21 - 7.38 (m, 5 H, Ar-H_{Bz}), 7.78 (s, 1 H, Ar-H_{Ta}), 7.82 (s, 1 H, Ar-H_{Ta}).

¹³C-NMR (DMSO): δ = 25.62 (THPy-CH₂), 28.09 (THPy-CH₂), 28.40 (THPy-CH₂), 28.47 (THPy-CH₂), 30.51 (α -CH₂), 31.26 (β -CH₂), 69.92 (γ -CH₂), 72.72 (OCH₂Ph), 125.13 (Ar-CH_{THPy}), 125.75 (Ar-CH_{THPy}), 125.79 (Ar-CH_{THPy}), 126.96 (Ar-CH_{THPy}), 127.66 (2 x Ar-CH_{Bz}), 128.09 (Ar-CH_{THPy}), 128.31 (2 x Ar-CH_{Bz}), 130.17 (Ar-C), 130.93 (Ar-C), 132.18 (Ar-CH_{Ta}), 132.70 (Ar-C), 133.34 (Ar-C), 133.52 (Ar-CH_{Ta}), 134.40 (Ar-C), 135.50 (Ar-C), 137.88 (Ar-C), 138.69 (Ar-C), 139.17 (Ar-C), 142.26 (Ar-C), 169.04 (COOH), 169.13 (COOH).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 541 [M + Na]⁺;

monoisotopic mass calcd for $C_{34}H_{30}O_5Na^+$: 541.1991, found 541.1977.

Dimethyl-4-bromo-4'-(pyren-1-ylmethyl)-1,1'-biphenyl-2,5-dicarboxylate (27)



According to the general procedure for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

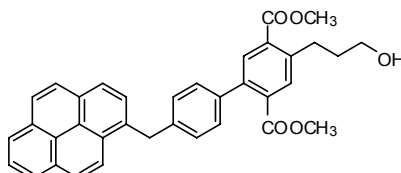
Boronic ester **26b** (0.50 g, 1.20 mmol), iodid **2b** (0.57 g, 1.43 mmol), toluene (10 mL), aqueous solution of Na_2CO_3 (1 M, 4 mL), and $Pd(PPh_3)_4$ (68.9 mg, 0.06 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 110 C for 5 d. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 0.53 g (78%) of the product as a colorless solid.

$R_f = 0.27$ (3:1 hexane/EtOAc).

m.p. 71 – 73 °C.

M. Modrakowki synthesized this compound via another approach. The data obtained from spectroscopic and spectrometric methods fitted to those already published.^{46a}

Dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)-4'-(pyren-1-ylmethyl)-1,1'-biphenyl-2,5-dicarboxylate (29)



According to the general procedure for cleavage of benzyl ether, Method A:

Benzyl protected alcohol **28** (70.4 mg, 0.11 mmol), dry methanol (5 mL), Pd/C catalyst (43.0 mg, 10% Pd), 1,4-cyclohexadiene (0.4 mL, 4.23 mmol) were used and the mixture refluxed for 2 d. Chromatographic separation (2:1 hexane/EtOAc) afforded 37.7 mg (62%) of the product as a colorless oil.

$R_f = 0.08$ (2:1 hexane/EtOAc).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.69$ (br s, 1 H, OH), 1.96 (tt, 2 H, β - CH_2), 3.12 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.2$ Hz, α - CH_2), 3.66 (s, 3 H, CH_3), 3.68 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.0$ Hz, γ - CH_2), 3.90 (s, 3 H, CH_3), 4.82 (s, 2 H, CH_2Py), 7.20 - 7.28 (m, 4 H, $Ar-H_{Ph}$), 7.71 (s, 1 H, $Ar-H_{Te}$), 7.87 (s, 1 H, $Ar-H_{Te}$), 7.94 (d, 1 H, $^3J(H, H) = 7.8$ Hz, $Ar-H_{Py}$), 7.99 - 8.14 (m, 4 H, $Ar-H_{Py}$), 8.15 - 8.25 (m, 3 H, $Ar-H_{Py}$), 8.30 (d, 1H, $^3J(H, H) = 9.3$ Hz, $Ar-H_{Py}$).

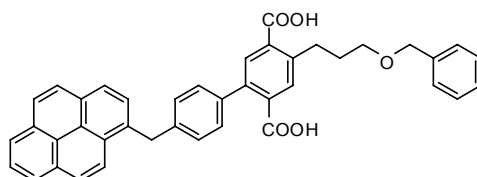
^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.49$ ($\alpha\text{-CH}_2$), 34.40 ($\beta\text{-CH}_2$), 39.10 (CH_2Py), 52.19 (CH_3), 52.40 (CH_3), 61.62 ($\gamma\text{-CH}_2$), 123.76 (Ar-CH_{Py}), 124.91 (Ar-C), 124.92 (Ar-CH_{Py}), 124.93 (Ar-CH_{Py}), 125.11 (Ar-CH_{Py}), 125.23 (Ar-C), 125.95 (Ar-CH_{Py}), 126.97 (Ar-CH_{Py}), 127.51 (Ar-CH_{Py}), 127.54 (Ar-CH_{Py}), 128.31 (Ar-CH_{Py}), 128.45 ($2 \times \text{Ar-CH}_{\text{Ph}}$), 128.54 ($2 \times \text{Ar-CH}_{\text{Ph}}$), 129.22 (Ar-C), 130.32 (Ar-C), 130.87 (Ar-C), 131.41 (Ar-C), 131.81 (Ar-C), 132.27 (Ar-CH_{Te}), 132.85 (Ar-CH_{Te}), 133.85 (Ar-C), 134.30 (Ar-C), 137.84 (Ar-C), 139.68 (Ar-C), 140.62 (Ar-C), 142.56 (Ar-C), 167.54 (Ar-COOCH_3), 168.52 (Ar-COOCH_3).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 581 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$; 565 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$; 542 [M] $^+$;

monoisotopic mass calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_5^+$: 542.2093 , found 542.2068 [M] $^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (542.62): C, 79.68 ; H, 5.57 . Found: C, 79.16 ; H, 6.02 .

4-[3-(Benzyloxy)propyl]-4'-(pyren-1-ylmethyl)-1,1'-biphenyl-2,5-dicarboxylic acid (30)



According to the general procedure for saponification:

Diester **28** (50.0 mg, 0.08 mmol), THF (3 mL), methanol (3 mL), aqueous solution of KOH (3 mL, 1 M) and solid KOH (53.2 mg, 0.95 mmol) were used. Yield 46.8 mg (98%) of the product as a yellow solid.

m.p. 214 °C (decomposed)

^1H -NMR (DMSO): $\delta = 1.85$ (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.01 (t, 2 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.45 (t, 2 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.3$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 4.45 (s, 2 H, OCH_2Ph), 4.79 (s, 2 H, CH_2Py), $7.21 - 7.39$ (m, 9 H, $4 \times \text{Ar-H}_{\text{Ph}}$, $+ 5 \times \text{Ar-H}_{\text{Bz}}$), 7.59 (s, 1 H, Ar-H_{Ta}), 7.69 (s, 1 H, Ar-H_{Ta}), $8.01 - 8.12$ (m, 2 H, Ar-H_{Py}), 8.17 (m, 2 H, Ar-H_{Py}), 8.21 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar-H_{Py}), $8.25 - 8.35$ (m, 3 H, Ar-H_{Py}), 8.43 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar-H_{Py}).

^{13}C -NMR (DMSO): $\delta = 30.20$ ($\alpha\text{-CH}_2$), 31.42 ($\beta\text{-CH}_2$), 38.34 (CH_2Py), 69.54 ($\gamma\text{-CH}_2$), 72.21 (OCH_2Ph), 124.35 (Ar-CH), 124.51 (Ar-C), 124.82 (Ar-C), 125.43 (Ar-CH), 125.56 (Ar-CH), 125.61 (Ar-CH), 126.71 (Ar-CH), 127.27 (Ar-CH), 127.79 (Ar-CH), 127.93 (Ar-CH), 127.94 (Ar-CH), 127.98 (Ar-CH), 128.68 (Ar-CH), 128.79 (Ar-CH), 128.86 (Ar-CH), 128.90 (Ar-CH), 128.95 (Ar-C), 130.12 (Ar-C), 130.83 (Ar-C), 131.34 (Ar-C),

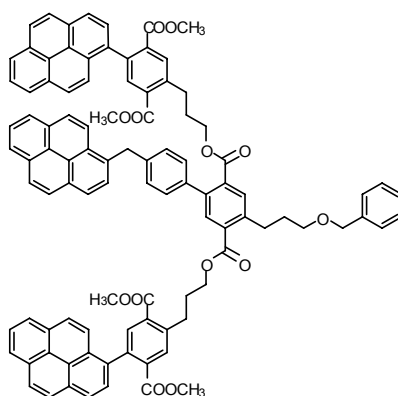
131.71 (Ar-CH_{Te}), 132.32 (Ar-CH_{Te}), 133.03 (Ar-C), 135.26 (Ar-C), 135.42 (Ar-C), 137.90 (Ar-C), 138.39 (Ar-C), 139.09 (Ar-C), 140.95 (Ar-C), 141.98 (Ar-C), 168.55 (COOH), 169.63 (COOH).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 643 [M + K]⁺; 627 [M + Na]⁺; 604 [M]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₈₇H₆₆O₆⁺: 604.2250, found 604.2229.

6.2.3.3 Compounds of Chapter 5.1.1.3

Bis{3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-pyren-1-ylphenyl]propyl} 4-[3-(benzyloxy)propyl]-4'-(pyren-1-ylmethyl)-1,1'-biphenyl-2,5-dicarboxylate (**31**)



A solution of DCC (46.1 mg, 0.22 mmol) in dry CH₂Cl₂ (0.5 mL) was added to a mixture containing dicarboxylic acid **30** (52.0 mg, 0.09 mmol), alcohol **7** (93.4 mg, 0.21 mmol) and DMAP (10 mg, 0.08 mmol) dissolved in a mixture of dry CH₂Cl₂ (2 mL) and dry DMF (0.3 mL). Then the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The mixture was diluted with CH₂Cl₂ (10 mL). The precipitate was filtered off and the solution was washed twice with saturated NaHCO₃ and once with brine. The combined aqueous phases were extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (2:1 hexane/EtOAc then CHCl₃ then 3:1 hexane/EtOAc) afforded 37 mg (29%) of the product as a light yellow oil.

R_f = 0.23 (2:1 hexane/EtOAc).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.84 (m, 2 H, β'' -CH₂), 2.05 (tt, 2 H, β -CH₂), 2.23 (tt, 2 H, β' -CH₂), 2.80 (t, 2 H, ³ $J(\alpha, \beta)$ = 7.5 Hz, α'' -CH₂), 3.18 (m, 2 H, α -CH₂), 3.23 (m, 2 H, α' -CH₂), 3.28 (s, 3 H, CH₃), 3.29 (s, 3 H, CH₃), 3.60 (t, 2H, ³ $J(\gamma, \beta)$ = 6.5 Hz, γ -CH₂), 3.69 (s, 3 H, CH₃), 3.82 (s, 3 H, CH₃), 4.19 (t, 2H, ³ $J(\gamma, \beta)$ = 6.5 Hz, γ' -CH₂), 4.46 (t, 2 H, ³ $J(\gamma, \beta)$ = 6.5 Hz, γ' -CH₂), 4.55 (s, 2 H, CH₂Py), 4.74 (s, 2 H, OCH₂Ph), 7.23 – 7.38 (m, 9 H, 5 x Ar-CH_{Bz} + 4 x Ar-CH_{Ph}), 7.69 (d, 1 H, ³ $J(H, H)$ = 9.0 Hz, Ar-H_{Py}), 7.72 (d, 1 H, ³ $J(H, H)$ = 9.0 Hz, Ar-H_{Py}), 7.79 - 7.86 (m, 5 H, 3 x Ar-CH_{Py} + 2 x Ar-CH_{Te}),

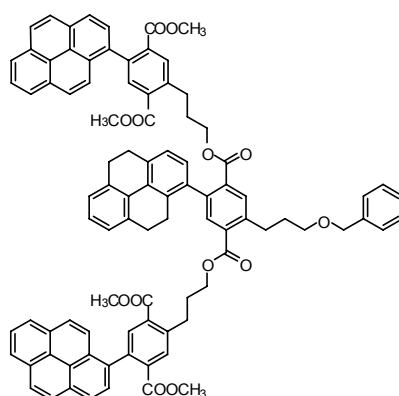
7.89 - 7.93 (m, 2 H, Ar- H_{Py}), 7.94 - 8.03 (m, 9 H, 6 x Ar- CH_{Py} + 3 x Ar- CH_{Te}), 8.04 (s, 1 H, Ar- CH_{Te}), 8.06 - 8.14 (m, 8 H, Ar- H_{Py}), 8.16 (d, 1 H, $^3J(H, H) = 7.5$ Hz, Ar- H_{Py}), 8.18 - 8.26 (m, 5 H, Ar- H_{Py}).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 29.92$ (β'' - CH_2), 30.39 (α'' - CH_2), 30.42 (β' - CH_2), 30.65 (α - CH_2), 30.75 (α' - CH_2), 31.41 (β - CH_2), 38.88 (CH_2Ph), 52.00 (CH_3), 52.02 (CH_3), 52.13 (CH_3), 52.21 (CH_3), 64.94 (γ'' - CH_2), 65.01 (γ' - CH_2), 69.78 (γ - CH_2), 72.87 (OCH_2Ph), 123.64 (Ar-C), 124.30 (Ar-CH), 124.53 (Ar-CH), 124.59 (Ar-CH), 124.77 (Ar-C), 124.82 (Ar-C), 124.87 (Ar-CH), 125.01 (Ar-CH), 125.13 (Ar-C), 125.23 (Ar-CH), 125.84 (Ar-CH), 125.99 (Ar-CH), 126.79 (Ar-CH), 126.82 (Ar-CH), 126.87 (Ar-CH), 127.46 (Ar-CH), 127.55 (Ar-CH), 127.64 (Ar-CH), 127.70 (Ar-CH), 127.72 (Ar-CH), 128.20 (Ar-CH), 128.32 (Ar-CH), 128.60 (Ar-CH), 128.63 (Ar-CH), 128.76 (Ar-C), 129.15 (Ar-C), 130.21 (Ar-C), 130.76 (Ar-C), 130.79 (Ar-C), 130.84 (Ar-C), 130.87 (Ar-C), 131.32 (Ar-C), 131.41 (Ar-C), 132.05 (Ar-C), 132.08 (Ar-C), 132.21 (Ar-C), 132.36 (Ar- CH_{Te}), 132.51 (Ar- CH_{Te}), 132.55 (Ar- CH_{Te}), 132.78 (Ar- CH_{Te}), 133.97 (Ar-C), 134.17 (Ar-C), 134.51, (Ar-C), 134.52 (Ar-C), 134.60 (2 x Ar- CH_{Te}), 135.63 (Ar-C), 138.36 (Ar-C), 138.61 (Ar-C), 139.41 (Ar-C), 139.49 (Ar-C), 139.55 (Ar-C), 140.55 (Ar-C), 142.40 (Ar-C), 142.55 (Ar-C), 142.64 (Ar-C), 166.88 (CO), 167.14 (CO), 167.23 (CO), 168.48 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1512 [M + K] $^+$; 1496 [M + Na] $^+$; 1473 [M] $^+$;

monoisotopic mass calcd for $C_{99}H_{76}O_{13}^+$: 1472.5286, found 1472.5289 [M] $^+$.

Bis{3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-pyren-1-ylphenyl]propyl}2-[3-(benzyloxy)propyl]-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalate (32)



Alcohol **7** (419.0 mg, 0.93 mmol) and DMAP (50.0 mg, 0.41 mmol) were added to a solution of dicarboxylic acid **24** (200.0 mg, 0.39 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (10 mL) and dry DMF (2 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 20 min. Then a solution of DCC (199.0 mg, 0.97 mmol) in dry CH_2Cl_2 (5 mL) was added and the resulting mixture was stirred for 24 h at room temperature. The precipitate was filtered

off. Chromatographic separation (2:1 hexane/EtOAc then 100:1 CH₂Cl₂/MeOH) afforded 101.7 mg (19%) of the product as a colorless oil.

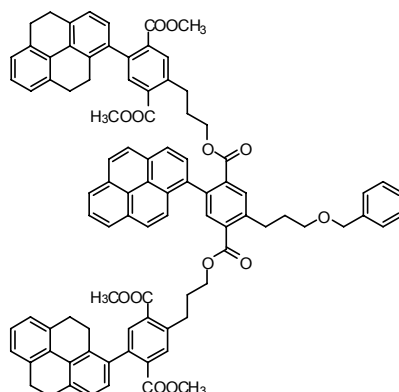
$R_f = 0.43$ (100:1 CH₂Cl₂/MeOH).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.82$ (m, 2 H, β'' -CH₂), 2.14 (tt, 2 H, β -CH₂), 2.27 (tt, 2 H, β' -CH₂), 2.69 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.74 - 2.99 (m, 8 H, 3 x THPy-CH₂ + α'' -CH₂), 3.18 - 3.32 (m, 4 H, α -CH₂ + α' -CH₂), 3.33 (m, 3 H, CH₃), 3.36 (s, 3 H, CH₃), 3.67 (t, 2 H, ³J(H, H) = 6.0 Hz, γ -CH₂), 3.77 (s, 3 H, CH₃), 3.81 (s, 3 H, CH₃), 4.21 (t, 2 H, ³J(H, H) = 6.9 Hz, γ'' -CH₂), 4.51 (t, 2 H, ³J(H, H) = 6.3 Hz, γ' -CH₂), 4.61 (s, 2 H, CH₂Ph), 7.02 - 7.24 (m, 5 H, Ar-H_{THPy}), 7.30 - 7.47 (m, 5 H, Ar-H_{Bz}), 7.73 (d, 2 H, ³J(H, H) = 9.3 Hz, Ar-H_{Py}), 7.79 - 7.91 (m, 3 H, 2 x Ar-H_{Py} + 1 x Ar-H_{Te}), 7.94 - 8.09 (m, 9 H, 4 x Ar-H_{Py} + 5 x Ar-H_{Te}), 8.10 - 8.29 (m, 10 H, Ar-H_{Py}).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.76$ (CH₂), 28.19 (CH₂), 28.36 (CH₂), 28.48 (CH₂), 29.93 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.48 (CH₂), 30.77 (CH₂), 31.48 (CH₂), 52.05 (CH₃), 52.07 (CH₃), 52.19 (CH₃), 52.21 (CH₃), 65.04 (2 x CH₂), 69.90 (CH₂), 72.94 (CH₂Ph), 124.34 (Ar-CH), 124.37 (Ar-CH), 124.56 (Ar-C), 124.63 (Ar-CH), 124.81 (Ar-C), 124.83 (Ar-C), 125.05 (Ar-CH), 125.27 (Ar-CH), 125.48 (Ar-CH), 125.82 (Ar-CH), 125.94 (Ar-CH), 126.03 (Ar-CH), 126.84 (Ar-CH), 127.19 (Ar-CH), 127.50 (Ar-CH), 127.71 (Ar-CH), 127.97 (Ar-CH), 128.38 (Ar-CH), 128.80 (Ar-C), 130.61 (Ar-C), 130.69 (Ar-C), 130.80 (Ar-C), 130.91 (Ar-C), 131.46 (Ar-C), 131.47 (Ar-C), 131.97 (Ar-C), 132.04 (Ar-C), 132.11 (Ar-C), 132.42 (Ar-CH_{Te}), 132.52 (Ar-C), 132.55 (Ar-CH_{Te}), 132.59 (Ar-CH_{Te}), 133.24 (Ar-C), 133.38 (Ar-CH_{Te}), 134.08 (Ar-C), 134.42 (Ar-C), 134.45 (Ar-C), 134.59 (Ar-CH_{Te}), 134.68 (Ar-CH_{Te}), 134.94 (Ar-C), 135.40 (Ar-C), 135.64 (Ar-C), 135.67 (Ar-C), 135.74 (Ar-C), 137.84 (Ar-C), 138.68 (Ar-C), 139.39 (Ar-C), 139.55 (Ar-C), 142.47 (Ar-C), 142.52 (Ar-C), 142.75 (Ar-C), 166.85 (CO), 166.92 (CO), 167.02 (CO), 167.18 (CO), 167.21 (CO), 167.56 (CO).

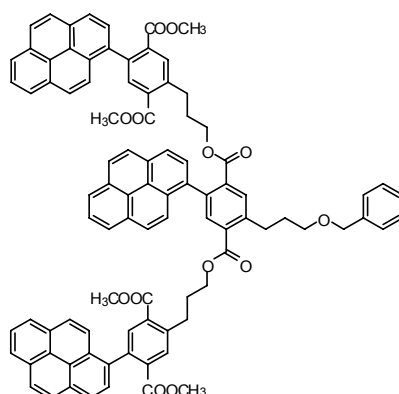
MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1425 [M + K]⁺; 1410 [M + Na]⁺; 1387 [M]⁺.

Elemental analysis calcd for C₉₂H₇₄O₁₃ (1386.51): C, 79.64; H, 5.38. Found: C, 79.39; H, 5.11.

Bis{3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)phenyl]propyl}-2-[3-(benzyloxy)propyl]-5-pyren-1-ylterephthalate (33a)

Alcohol **19** (200.0 mg, 0.44 mmol) and DPTS (129.0 mg, 0.44 mmol) were added to a solution of dicarboxylic acid **8** (75.1 mg, 0.15 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (5 mL) and dry DMF (1 mL) at room temperature. After 15 min EDC (84.0 mg, 0.44 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (3:1 hexane/EtOAc) afforded 158.5 mg (78%) of the product as a colorless oil.

M. Modrakowki synthesized this compound via another approach. The data obtained from spectroscopic and spectrometric methods fitted to those already published.^{46a}

Bis{3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-pyren-1-ylphenyl]propyl}-2-[3-(benzyloxy)propyl]-5-pyren-1-ylterephthalate (34a)

Alcohol **7** (1.00 g, 2.21 mmol) and DPTS (0.65 g, 2.21 mmol) were added to a solution of dicarboxylic acid **8** (0.38 g, 0.74 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (25 mL) and dry DMF (5 mL) at room temperature. After 15 min EDC (0.42 g, 2.21 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation

(1:1 hexane/EtOAc then 50:1 CH₂Cl₂/MeOH then CHCl₃) afforded 0.81 g (79%) of product as a yellowish oil.

$R_f = 0.64$ (1:1 hexane/EtOAc).

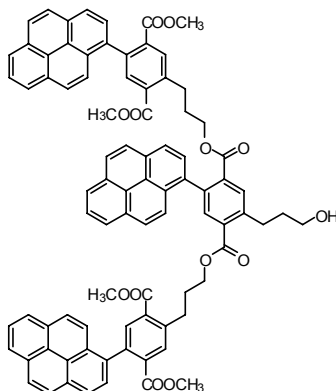
¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (m, 2 H, β'' -CH₂), 2.24 (m, 6 H, β -CH₂ + β' -CH₂ + α'' -CH₂), 3.24 (m, 2 H, α' -CH₂), 3.28 (s, 3 H, CH₃), 3.35 (m, 2 H, α -CH₂), 3.37 (m, 3 H, CH₃), 3.59 (m, 3 H, CH₃), 3.68 - 3.78 (m, 5 H, γ -CH₂ + CH₃), 3.90 (m, 2 H, γ' -CH₂), 4.52 (t, 2 H, ³J(γ' , β') = 6.3 Hz, γ' -CH₂), 4.65 (s, 2 H, OCH₂Ph), 7.30 - 7.49 (m, 6 H, 5 x Ar-H_{Bz} + 1 x Ar-H_{Te}), 7.69 (d, 1 H, ³J(H, H) = 9.3 Hz, Ar-H_{Py}), 7.71 (d, 1 H, ³J(H, H) = 9.0 Hz, Ar-H_{Py}), 7.82 (d, 1 H, ³J(H, H) = 7.8 Hz, Ar-H_{Py}), 7.85 - 7.93 (m, 3 H, 2 x Ar-H_{Py} + 1 x Ar-H_{Te}), 7.93 - 8.32 (m, 26 H, 22 x Ar-H_{Py} + 4 x Ar-H_{Te}).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 29.17$ (CH₂), 29.86 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.80 (CH₂), 30.91 (CH₂), 31.57 (CH₂), 52.05 (2 x CH₃), 52.08 (CH₃), 52.09 (CH₃), 64.90 (CH₂), 65.12 (CH₂), 69.94 (CH₂), 73.00 (OCH₂Ph), 124.34 (Ar-CH), 124.36 (Ar-CH), 124.39 (Ar-CH), 124.47 (Ar-CH), 124.55 (Ar-C), 124.58 (Ar-C), 124.61 (Ar-CH), 124.65 (Ar-CH), 124.71 (Ar-CH), 124.80 (Ar-C), 124.83 (Ar-CH), 124.84 (Ar-C), 125.03 (Ar-CH), 125.05 (Ar-CH), 125.24 (Ar-CH), 125.27 (Ar-CH), 125.29 (Ar-CH), 126.01 (Ar-CH), 126.03 (Ar-CH), 126.06 (Ar-CH), 126.82 (Ar-CH), 127.05 (Ar-CH), 127.31 (Ar-CH), 127.45 (Ar-CH), 127.50 (Ar-CH), 127.53 (Ar-CH), 125.57 (Ar-CH), 127.00 (Ar-CH), 127.74 (Ar-CH), 127.75 (Ar-CH_{Bz}), 127.89 (Ar-CH), 128.43 (Ar-CH_{Bz}), 128.78 (Ar-C), 128.79 (Ar-C), 128.80 (Ar-C), 129.11 (Ar-C), 131.36 (Ar-C), 131.45 (Ar-C), 131.48 (Ar-C), 131.63 (Ar-C), 131.74 (Ar-C), 131.82 (Ar-CH_{Te}), 132.04 (Ar-C), 132.56 (Ar-CH_{Te}), 132.69 (Ar-C), 132.71 (Ar-C), 132.96 (Ar-CH_{Te}), 134.24 (Ar-C), 134.36 (Ar-CH_{Te}), 134.41 (Ar-CH_{Te}), 134.54 (Ar-C), 134.65 (Ar-CH_{Te}), 134.87 (Ar-C), 134.89 (Ar-C), 135.65 (Ar-C), 135.79 (Ar-C), 135.80 (Ar-C), 136.24 (Ar-C), 138.70 (Ar-C), 139.03 (Ar-C), 139.04 (Ar-C), 139.09 (Ar-C), 139.51 (Ar-C), 142.14 (Ar-C), 142.46 (Ar-C), 143.33 (Ar-C), 166.67 (CO), 166.82 (CO), 166.99 (CO), 167.19 (CO), 167.22 (CO), 167.43 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1421 [M + K]⁺; 1405 [M + Na]⁺; 1382 [M]⁺.

Elemental analysis calcd for C₉₂H₇₀O₁₃ (1382.48): C, 79.87; H, 5.10. Found: C, 79.79; H, 5.23.

Dimethyl-2-(3-{[4-(3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-pyren-1-ylphenyl]propoxy}carbonyl)-2-(3-hydroxypropyl)-5-pyren-1-ylbenzoyl]oxy}propyl)-5-pyren-1-ylterephthalate (34b)



According to the general procedure for cleavage of benzyl ether, Method B:

Benzyl protected alcohol **34a** (0.2 g, 0.15 mmol), MeOH (8 mL), THF (8 mL), Formic acid (7 mL, 5%) and Pd/C catalyst (0.4 g, 10% Pd) were used and the mixture stirred at 60 °C for 6 d. Chromatographic separation (1:1 hexane/EtOAc) afforded 114 mg (61%) of product as light yellow oil.

$R_f = 0.23$ (1:1 hexane/EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (m, 2 H, $\beta''\text{-CH}_2$), 1.91 (br, s, OH), 2.09 – 2.40 (m, 6 H, $\beta\text{-CH}_2$ + $\beta'\text{-CH}_2$ + $\alpha''\text{-CH}_2$), 3.25 (m, 2 H, $\alpha'\text{-CH}_2$), 3.28 (s, 3 H, CH_3), 3.36 (m, 5 H, $\alpha\text{-CH}_2$ + CH_3), 3.59 (m, 3 H, CH_3), 3.74 (m, 3 H, CH_3), 3.85 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.0$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 3.91 (m, 2 H, $\gamma'\text{-CH}_2$), 4.54 (t, 2 H, $^3J(\gamma', \beta') = 6.3$ Hz, $\gamma'\text{-CH}_2$), 7.43 (s, 1 H, Ar- H_{Te}), 7.69 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.71 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.7$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.82 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.84 – 7.93 (m, 3 H, 2 x Ar- H_{Py} + 1 x Ar- H_{Te}), 7.93 – 8.32 (m, 26 H, 22 x Ar- H_{Py} + 4 x Ar- H_{Te}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.64$ (CH_2), 29.19 (CH_2), 29.88 (CH_2), 30.37 (CH_2), 30.79 (CH_2), 34.61 (CH_2), 52.06 (CH_3), 52.07 (CH_3), 52.10 (CH_3), 52.11 (CH_3), 61.81 (CH_2), 65.34 (CH_2), 68.00 (CH_2), 124.33 (Ar- CH_{Py}), 124.35 (Ar- CH_{Py}), 124.37 (Ar- CH_{Py}), 124.46 (Ar- CH_{Py}), 124.54 (Ar-C), 124.58 (Ar- CH_{Py}), 124.67 (Ar- CH_{Py}), 124.75 (Ar- CH_{Py}), 124.79 (Ar-C), 124.83 (Ar-C), 125.06 (Ar- CH_{Py}), 125.27 (Ar- CH_{Py}), 125.30 (Ar- CH_{Py}), 126.03 (Ar- CH_{Py}), 126.06 (Ar- CH_{Py}), 126.80 (Ar- CH_{Py}), 127.02 (Ar- CH_{Py}), 127.30 (Ar- CH_{Py}), 127.51 (Ar- CH_{Py}), 127.70 (Ar- CH_{Py}), 127.74 (Ar- CH_{Py}), 127.90 (Ar- CH_{Py}), 128.76 (Ar-C), 129.02 (Ar-C), 129.09 (Ar-C), 129.77 (Ar-C), 130.78 (Ar-C), 130.84 (Ar-C), 130.88 (Ar-C), 130.91 (Ar-C), 131.35 (Ar-C), 131.44 (Ar-C), 131.47 (Ar-C), 131.63 (Ar-C), 131.73 (Ar-C), 131.87 (Ar- CH_{Te}), 132.00 (Ar-C), 132.55 (Ar- CH_{Te}), 132.65 (Ar-C), 132.67 (Ar-C), 132.99 (Ar- CH_{Te}), 134.26 (Ar-C), 134.38 (2 x Ar- CH_{Te}), 134.55 (Ar-C),

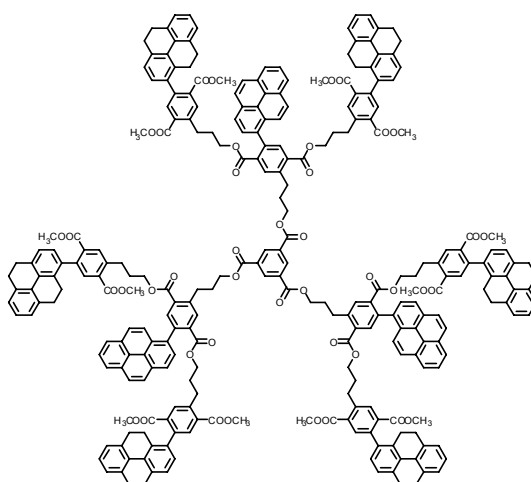
134.65 (Ar-CH_{Te}), 135.61 (Ar-C), 135.75 (Ar-C), 136.08 (Ar-C), 139.06 (Ar-C), 139.09 (Ar-C), 139.51 (Ar-C), 142.13 (Ar-C), 142.42 (Ar-C), 143.25 (Ar-C), 166.74 (CO), 166.85 (CO), 167.28 (CO), 167.29 (CO), 167.33 (CO), 167.36 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1331 [M + K]⁺; 1315 [M + Na]⁺; 1292 [M]⁺.

Elemental analysis calcd for C₈₅H₆₄O₁₃ (1292.44): C, 78.93; H, 4.99. Found: C, 79.12; H, 5.15.

6.2.3.4 Compounds of Chapter 5.1.1.4

G2-tris(PD) benzene-1,3,5-tricarboxylate (**36**)



Alcohol **33b** (933.0 mg, 0.72 mmol) and DPTS (211.0 mg, 0.72 mmol) were added to a solution of tricarboxylic acid **35** (33.5 mg, 0.16 mmol) in a mixture of CH₂Cl₂ (20 mL) and DMF (0.7 mL) at room temperature. After 15 min EDC (137.4 mg, 0.72 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂ and washed twice with brine. The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (1:1 hexane/EtOAc, then 70:1 CH₂Cl₂/MeOH) afforded 181.1 mg (28%) of product as a yellowish oil.

R_f = 0.56 (1:1 hexane/EtOAc).

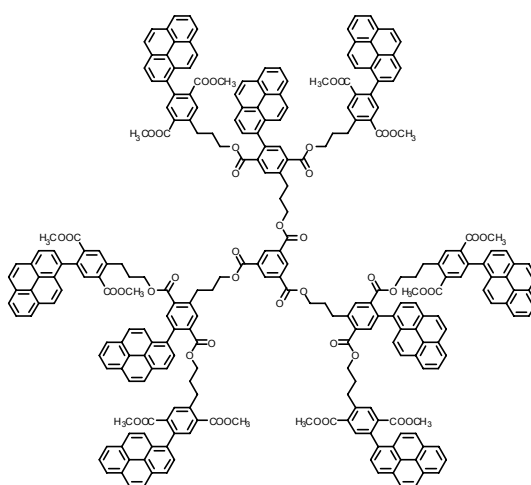
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (m, 6 H, CH₂), 2.12 (m, 12 H, CH₂), 2.35 (m, 6 H, CH₂), 2.46 (m, 12 H, CH₂), 2.67 (m, 6 H, CH₂), 2.74 (m, 6 H, CH₂), 2.82 - 2.96 (m, 24 H, CH₂), 3.10 (m, 6 H, CH₂), 3.37 (m, 6 H, CH₂), 3.50 (m, 18 H, CH₃), 3.60 (m, 9 H, CH₃), 3.65 (m, 9 H, CH₃), 3.79 (m, 6 H, CH₂), 4.43 (m, 6 H, CH₂), 4.59 (m, 6 H, CH₂), 6.84 - 7.11 (m, 30 H, Ar-*H*_{THPy}), 7.12 (m, 3 H, Ar-*H*_{Te}), 7.62 (m, 3 H, Ar-*H*_{Te}), 7.70 (m, 3 H, Ar-*H*_{Te}), 7.74 (m, 3 H, Ar-*H*_{Te}), 7.80 (m, 3 H, Ar-*H*_{Py}), 7.85 - 8.24 (m, 30 H, 24 x Ar-*H*_{Py} + 6 x Ar-*H*_{Te}), 9.01 (s, 3 H, Ar-*H*_{core}).

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 25.66, 26.17, 28.11, 28.51, 29.05, 29.69, 30.46, 30.64, 51.92, 52.08, 64.91, 65.10, 65.49, 124.38, 124.77, 124.99, 125.25, 125.77, 125.92, 126.66, 127.13, 127.37, 127.66, 127.87, 130.42, 130.81, 131.29, 131.63, 132.05, 132.78, 133.00, 133.25, 133.54, 133.74, 134.59, 134.85, 135.38, 135.68, 137.19, 139.27, 140.04, 141.53, 141.89, 142.65, 152.11, 165.13, 166.55, 166.74, 167.11, 167.26.

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 4096 $[\text{M} + \text{K}]^+$; 4080 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 4057 $[\text{M}]^+$;

monoisotopic mass calcd for $\text{C}_{264}\text{H}_{216}\text{O}_{42}\text{Na}^+$: 4080.4664, found 4080.4700.

G2-tris(PP) benzene-1,3,5-tricarboxylate (**37**)



Alcohol **34b** (89.0 mg, 0.07 mmol) and DPTS (20.2 mg, 0.07 mmol) were added to a solution of tricarboxylic acid **35** (3.2 mg, 0.02 mmol) in a mixture of CH_2Cl_2 (2 mL) and DMF (0.07 mL) at room temperature. After 15 min EDC (13.2 mg, 0.07 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (70:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ then CHCl_3) afforded 45 mg (48%) of product as a yellowish oil.

R_f = 0.30 (100:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.21 (m, 6 H, $\beta''\text{-CH}_2$), 2.08 - 2.31 (m, 12 H, 3 x $\beta\text{-CH}_2$ + 3 x $\alpha''\text{-CH}_2$), 2.42 (tt, 6 H, $\beta'\text{-CH}_2$), 3.21 (m, 6 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.24 (s, 9 H, CH_3), 3.34 (m, 9 H, CH_3), 3.42 (m, 6 H, $\alpha'\text{-CH}_2$), 3.52 (m, 9 H, CH_3), 3.68 (m, 9 H, CH_3), 3.87 (m, 6 H, $\gamma'\text{-CH}_2$), 4.52 (m, 6 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 4.65 (m, 6 H, $\gamma'\text{-CH}_2$), 7.63 - 7.72 (m, 6 H, Ar-H), 7.78 (d, 3 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar-H), 7.82 - 8.05 (m, 42 H, Ar-H), 8.06 - 8.28 (m, 48 H, Ar-H), 9.07 (s, 3 H, Ar- H_{core}).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 29.07 (CH_2), 29.80 (CH_2), 30.47 (CH_2), 30.63 (CH_2), 30.73 (CH_2), 30.81 (CH_2), 51.98 (CH_3), 52.01 (CH_3), 52.02 (CH_3), 52.04 (CH_3), 64.95 (CH_2), 65.16

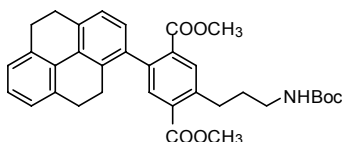
(CH₂), 65.52 (CH₂), 124.30 (Ar-CH), 124.34 (Ar-CH), 124.44 (Ar-CH), 124.50 (Ar-C), 124.56 (Ar-C), 124.63 (Ar-CH), 124.76 (Ar-C), 124.81 (Ar-C), 125.03 (Ar-CH), 125.20 (Ar-CH), 125.98 (Ar-CH), 126.02 (Ar-CH), 126.79 (Ar-CH), 127.02 (Ar-CH), 127.24 (Ar-CH), 127.47 (Ar-CH), 127.50 (Ar-CH), 127.91 (Ar-CH), 128.73 (Ar-C), 128.75 (Ar-C), 129.07 (Ar-C), 130.48 (Ar-C), 130.74 (Ar-C), 130.80 (Ar-C), 130.82 (Ar-C), 130.86 (Ar-C), 130.90 (Ar-C), 131.29 (Ar-C), 131.40 (Ar-C), 131.45 (Ar-C), 131.55 (Ar-C), 131.58 (Ar-C), 131.66 (Ar-C), 131.71 (Ar-CH), 131.98 (Ar-C), 132.41 (Ar-C), 132.52 (Ar-CH), 132.86 (Ar-CH), 134.18 (Ar-C), 134.30 (Ar-CH), 134.49 (Ar-C), 134.60 (Ar-CH), 134.65 (Ar-CH), 134.72 (Ar-CH), 135.13 (Ar-C), 135.64 (Ar-C), 135.78 (Ar-C), 136.13 (Ar-C), 139.00 (Ar-C), 139.29 (Ar-C), 139.44 (Ar-C), 142.09 (Ar-C), 142.47 (Ar-C), 142.71 (Ar-C), 165.15 (CO), 166.59 (CO), 166.62 (CO), 166.72 (CO), 167.12 (CO), 167.15 (CO), 167.32 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 4072 [M + K]⁺; 4056 [M + Na]⁺;

Elemental analysis calcd for C₂₆₄H₁₉₂O₄₂ (4033.28): C, 78.56; H, 4.79. Found: C, 78.29; H, 5.01.

6.2.3.5 Compounds of Chapter 5.1.2.1

Dimethyl 2-{3-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]propyl}-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalate (41)



Pyrene derivative **39** (1.50 g, 2.72 mmol) was dissolved in methanol (38 mL) and Pd/C catalyst (0.45 g, 10% Pd loading) added. The mixture was then placed in a Parr tube on a hydrogenator and stirred at room temperature under hydrogen pressure of 4.5 bar for 6 d. The solution was filtered through celite and the residue was washed with CHCl₃. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (3:1 hexane/EtOAc) afforded 1.13 g (75%) of the product as a colorless solid.

R_f = 0.24 (3:1 hexane/EtOAc).

m.p. 60 – 62 °C.

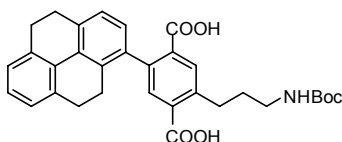
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.92 (tt, 2 H, β -CH₂), 2.56 (m, 2 H, CH₂, THPy-CH₂), 2.78 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.95 (m, 4 H, THPy-CH₂), 3.08 (m, 2 H, α -CH₂), 3.26 (m, 2 H, γ -CH₂), 3.66 (s, 3 H, CH₃), 3.92 (s, 3 H, CH₃), 4.82 (br, s, 1H, NH), 7.00 (d, 1 H, ³J(H, H) = 7.5 Hz, Ar-H_{THPy}), 7.03 - 7.20 (m, 4 H, Ar-H_{THPy}), 7.84 (s, 2 H, Ar-H_{Te}).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 25.69$ (THPy- CH_2), 28.08 (THPy- CH_2), 28.15 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.38 (THPy- CH_2), 28.48 (THPy- CH_2), 31.06 (α - CH_2), 31.86 (β - CH_2), 40.30 (γ - CH_2), 52.01 (CH_3), 52.14 (CH_3), 78.73 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.18 (Ar- CH_{THPy}), 125.71 (Ar- CH_{THPy}), 125.88 (Ar- CH_{THPy}), 127.13 (Ar- CH_{THPy}), 127.73 (Ar- CH_{THPy}), 130.33 (Ar-C), 130.67 (Ar-C), 132.03 (Ar- CH_{Te}), 132.08 (Ar-C), 133.19 (Ar-C), 133.43 (Ar- CH_{Te}), 133.77 (Ar-C), 134.93 (Ar-C), 135.45 (Ar-C), 135.77 (Ar-C), 137.41 (Ar-C), 139.76 (Ar-C), 142.42 (Ar-C), 155.85 (CONH), 167.07 (COOCH_3), 167.19 (COOCH_3).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 594 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$; 578 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 556 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$,.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}_6$ (555.26): C, 73.49; H, 6.71 ; N, 2.52. Found: C, 73.20; H, 6.85 ; N, 2.58.

2-{3-[(*tert*-Butoxycarbonyl)amino]propyl}-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalic acid (**42**)



According to the general procedure for saponification:

Diester **41** (0.57 g, 1.03 mmol), THF (8 mL), methanol (8 mL), aqueous solution of KOH (8 mL, 1 M) and solid KOH (0.7 g, 12.48 mmol) were used. Yield 0.40 g (74%) of the product as a colorless solid.

m.p. 189 °C (decomposed).

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.89 (tt, 2 H, β - CH_2), 2.57 (m, 2 H, CH_2 , THPy- CH_2), 2.74 (m, 2 H, THPy- CH_2), 2.91 (m, 4 H, CH_2 , THPy- CH_2), 3.08 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.8$ Hz, α - CH_2), 3.22 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 5.7$ Hz, γ - CH_2), 5.89 (br, s, 1 H, NH), 6.98 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.5$ Hz, Ar- H_{THPy}), $7.00 - 7.19$ (m, 4 H, Ar- H_{THPy}), 7.91 (s, 1 H, Ar- H_{Ta}), 7.93 (s, 1 H, Ar- H_{Ta}).

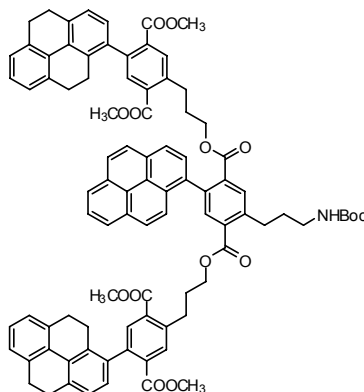
^{13}C -NMR (DMSO): $\delta = 25.79$ (THPy- CH_2), 27.82 (THPy- CH_2), 28.17 (THPy- CH_2), 28.26 (THPy- CH_2), 28.76 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.92 (α - CH_2), 31.84 (β - CH_2), 40.37 (γ - CH_2), 77.91 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.75 (Ar- CH_{THPy}), 126.25 (Ar- CH_{THPy}), 126.44 (Ar- CH_{THPy}), 127.69 (Ar- CH_{THPy}), 128.33 (Ar- CH_{THPy}), 130.09 (Ar-C), 130.55 (Ar-C), 131.84 (Ar- CH_{Ta}), 132.92 (Ar- CH_{Ta}), 133.14 (Ar-C), 133.33 (Ar-C), 134.65 (Ar-C), 135.13 (Ar-C), 135.35 (Ar-C), 135.65 (Ar-C), 137.91 (Ar-C), 138.73 (Ar-C), 142.14 (Ar-C), 156.08 (CONH), 168.56 (COOH), 168.59 (COOH).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 566 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$; 550 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$;

monoisotopic mass calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_6\text{Na}^+$: 550.2206 , found 550.2191 .

6.2.3.6 Compounds of Chapter 5.1.2.2

Dimethyl-2- $\{3-[(4-((3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)phenyl]propoxy)carbonyl)-2-\{3-[(tert-butoxycarbonyl)amino]propyl\}-5-pyren-1-ylbenzoyl)oxy]propyl\}-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalate (43a)$



A solution of DCC (0.51 g, 2.48 mmol) in dry CH_2Cl_2 (3 mL) was added to a mixture containing dicarboxylic acid **40** (0.50 g, 0.96 mmol), alcohol **19** (1.05 g, 2.29 mmol) and DMAP (0.10 g, 0.82 mmol) dissolved in a mixture of dry CH_2Cl_2 (20 mL) and dry DMF (2.5 mL). Then the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The precipitate was filtered off and the solution washed twice with saturated NaHCO_3 and once with brine. The combined aqueous phases were extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic phases were dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (2:1 hexane/EtOAc then CHCl_3) afforded 0.91 g (68%) of the product as a yellowish oil.

$R_f = 0.11$ (CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 1.32$ (m, 2 H, $\beta''\text{-CH}_2$), 1.47 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.02 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.15 (tt, 2 H, $\beta'\text{-CH}_2$), 2.34 (m, 2 H, $\alpha''\text{-CH}_2$), 2.44 - 2.56 (m, 4 H, THPy- CH_2), 2.71 (m, 2 H, THPy- CH_2), 2.77 (m, 2 H, THPy- CH_2), 2.87 - 3.01 (m, 8 H, THPy- CH_2), 3.12 (m, 2 H, $\alpha'\text{-CH}_2$), 3.21 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.31 (m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 3.57 (m, 3 H, CH_3), 3.65 (m, 6 H, CH_3), 3.75 (m, 3 H, CH_3), 3.88 (m, 2 H, $\gamma''\text{-CH}_2$), 4.45 (m, 2 H, $\gamma'\text{-CH}_2$), 4.97 (t, 1 H, NH), 6.91 - 7.18 (m, 10 H, Ar- H_{THPy}), 7.31 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 7.70 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 7.76 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 7.77 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 7.82 (m, 1 H, Ar- H_{Py}), 7.95 - 8.09 (m, 6 H, Ar- H_{Py}), 8.11 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 8.14 (m, 1 H, Ar- H_{Py}), 8.17 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 8.25 (m, 1 H, Ar- H_{Py}).

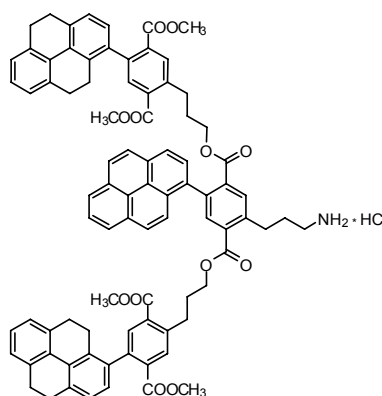
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.66$ (2 x THPy- CH_2), 28.11 (THPy- CH_2), 28.17 (THPy- CH_2), 28.39 (THPy- CH_2), 28.41 (THPy- CH_2), 28.50 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.51 (2 x THPy- CH_2), 29.13 (CH_2), 29.72 (CH_2), 30.36 (CH_2), 30.66 (CH_2), 31.35 (CH_2), 31.89

(CH₂), 40.46 (CH₂), 51.97 (CH₃), 51.99 (CH₃), 52.01 (CH₃), 52.16 (CH₃), 64.86 (CH₂), 65.11 (CH₂), 79.05 (C(CH₃)₃), 124.41 (Ar-CH), 124.57 (Ar-C), 124.66 (Ar-C), 124.75 (Ar-CH), 124.99 (Ar-CH), 125.21 (Ar-CH), 125.29 (Ar-CH), 125.78 (Ar-CH), 125.96 (Ar-CH), 126.98 (Ar-CH), 127.16 (Ar-CH), 127.25 (Ar-CH), 127.41 (Ar-CH), 127.65 (Ar-CH), 127.85 (Ar-CH), 128.34, (Ar-CH), 129.04 (Ar-C), 130.42 (Ar-C), 130.44 (Ar-C), 130.79 (Ar-C), 130.84 (Ar-C), 131.32 (Ar-C), 131.42 (Ar-CH_{Te}), 131.47 (Ar-C), 131.58 (Ar-C), 131.82 (Ar-C), 132.10 (Ar-CH_{Te}), 132.37 (Ar-C), 132.39 (Ar-C), 132.78 (Ar-CH_{Te}), 132.99 (Ar-C), 133.04 (Ar-C), 133.32 (Ar-CH_{Te}), 133.45 (Ar-C), 133.61 (Ar-CH_{Te}), 133.74 (Ar-C), 134.44 (Ar-CH_{Te}), 134.89 (Ar-C), 135.00 (Ar-C), 135.37 (Ar-C), 135.69 (Ar-C), 135.73 (Ar-C), 136.07 (Ar-C), 137.17 (Ar-C), 137.29 (Ar-C), 139.13 (Ar-C), 139.64 (Ar-C), 139.69 (Ar-C), 140.08 (Ar-C), 141.58 (Ar-C), 141.88 (Ar-C), 143.09 (Ar-C), 156.14 (CONH), 166.70 (CO), 166.74 (CO), 166.82 (CO), 167.15 (CO), 167.21 (CO), 167.23 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1438 [M + K]⁺; 1423 [M + Na]⁺.

Elemental analysis calcd for C₉₀H₈₁NO₁₄ (1399.57): C, 77.18; H, 5.83, N, 1.00. Found: C, 77.01; H, 6.10, N, 0.99.

Bis{3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)phenyl]propyl}-2-(3-aminopropyl)-5-pyren-1-ylterephthalate hydrochloride (43b)



Concentrated HCl (4 mL, 37%) was added to a solution of the protected amine **43a** (0.42 g, 0.30 mmol) in THF (15 mL) at 0 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. Evaporation of the solvent *in vacuo* afforded 0.39 g (96%) of the product as a brown oil.

¹H-NMR (500 MHz, DMF): δ = 1.10 - 1.35 (m, 2 H, β''-CH₂), 2.16 (m, 2 H, β'-CH₂), 2.21 - 2.39 (m, 4 H, β-CH₂ + α''-CH₂), 2.42 - 2.52 (m, 4 H, THPy-CH₂), 2.70 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.77 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.84 - 2.97 (m, 8 H, THPy-CH₂), 3.19 (m, 2 H, α'-CH₂), 3.26 (m, 2 H, α-CH₂), 3.37 (m, 2 H, γ-CH₂), 3.58 (s, 3 H, CH₃), 3.59 (s, 3 H, CH₃), 3.69 (s, 3 H, CH₃), 3.78 (s, 3 H, CH₃), 3.86 (m, 2 H, γ'-CH₂), 4.51 (m, 2 H, γ-CH₂),

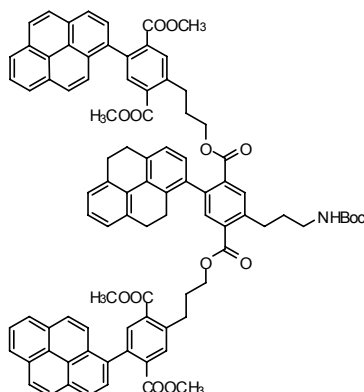
6.88 - 7.22 (m, 10 H, Ar- H_{THPy}), 7.33 (m, 1 H, Ar- H_{Te}), 7.58 - 7.70 (m, 2 H, Ar- H_{Te}), 7.83 (m, 1 H, Ar- H_{Py}), 7.90 (s, 1 H, Ar- H_{Te}), 8.00 - 8.42 (m, 10 H, 8 x Ar- H_{Py} + 2 x Ar- H_{Te}), 8.81 (s, br, 3 H, NH).

^{13}C -NMR (DMF): δ = 25.67 (CH₂), 25.70 (CH₂), 27.79 (CH₂), 27.84 (CH₂), 28.18 (CH₂), 28.27 (CH₂), 29.34 (CH₂), 29.54 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.89 (CH₂), 39.66 (CH₂), 52.00 (CH₃), 52.04 (CH₃), 52.10 (CH₃), 52.14 (CH₃), 64.81 (CH₂), 65.35 (CH₂), 124.44 (Ar-C), 124.56 (Ar-CH), 124.79 (Ar-CH), 125.32 (Ar-CH), 125.53 (Ar-CH), 125.58 (Ar-CH), 125.65 (Ar-CH), 125.97 (Ar-CH), 126.01 (Ar-CH), 126.17 (Ar-CH), 126.46 (Ar-CH), 127.37 (Ar-CH), 127.42 (Ar-CH), 127.47 (Ar-CH), 127.66 (Ar-CH), 127.97 (Ar-CH), 128.07 (Ar-CH), 128.47 (Ar-CH), 128.92 (Ar-C), 130.24 (Ar-C), 130.46 (Ar-C), 130.51 (Ar-C), 130.85 (Ar-C), 130.94 (Ar-C), 131.32 (Ar-CH_{Te}), 131.39 (Ar-C), 131.85 (Ar-C), 131.95 (Ar-C), 132.02 (Ar-CH_{Te}), 132.26 (Ar-C), 132.61 (Ar-CH_{Te}), 132.80 (Ar-C), 132.91 (Ar-CH_{Te}), 132.99 (Ar-CH_{Te}), 133.03 (Ar-C), 133.85 (Ar-C), 134.15 (Ar-C), 134.27 (Ar-CH_{Te}), 134.89 (Ar-C), 135.27 (Ar-C), 135.31 (Ar-C), 135.38 (Ar-C), 135.40 (Ar-C), 135.63 (Ar-C), 135.66 (Ar-C), 136.08 (Ar-C), 137.29 (Ar-C), 137.38 (Ar-C), 139.05 (Ar-C), 139.35 (Ar-C), 139.39 (Ar-C), 139.54 (Ar-C), 141.66 (Ar-C), 142.14 (Ar-C), 142.48 (Ar-C), 166.52 (Ar-CO), 166.55 (Ar-CO), 166.76 (Ar-CO), 166.84 (Ar-CO), 166.86 (Ar-CO), 166.92 (Ar-CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1340 [M + K]⁺, 1322 [M + Na]⁺; 1300 [M + H]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₈₅H₇₄NO₁₂⁺: 1300.5211, found 1300.5231.

Dimethyl-2-(3-{[4-({3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-pyren-1-ylphenyl]propoxy}carbonyl)-2-{3-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]propyl}-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)benzoyl]oxy}propyl)-5-pyren-1-ylterephthalate (44a)



A solution of DCC (0.38 g, 1.46 mmol) in dry CH₂Cl₂ (2 mL) was added to a mixture containing dicarboxylic acid **42** (0.30 g, 0.56 mmol), alcohol **7** (0.61 g, 1.34 mmol) and DMAP (60 mg, 0.49 mmol) dissolved in a mixture of dry CH₂Cl₂ (15 mL) and dry DMF (1 mL). Then the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The

precipitate was filtered off and the solution washed twice with saturated NaHCO_3 and once with brine. The combined aqueous phases were extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic phases were dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (2:1 hexane/EtOAc then 3:1 hexane/EtOAc) afforded 0.53 g (68%) of the product as a yellowish oil.

$R_f = 0.15$ (2:1 hexane/EtOAc).

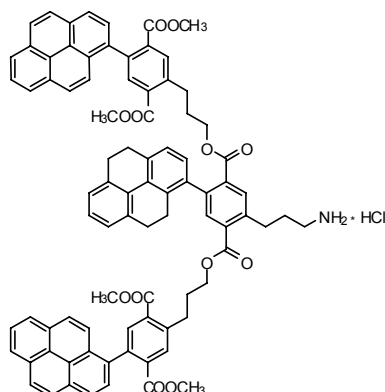
$^1\text{H-NMR}$ (700 Mz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 1.46$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.86 (m, 2 H, $\beta''\text{-CH}_2$), 1.98 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.28 (tt, 2 H, $\beta'\text{-CH}_2$), 2.67 (m, 2 H, THPy-CH_2), 2.79 (m, 2 H, THPy-CH_2), 2.84 - 2.97 (m, 6 H, 2 x THPy-CH_2) + $\alpha''\text{-CH}_2$), 3.15 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.25 (m, 2 H, $\alpha'\text{-CH}_2$), 3.28 (m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 3.38 (m, 3 H, CH_3), 3.41 (m, 3 H, CH_3), 3.77 (m, 3 H, CH_3), 3.81 (m, 3 H, CH_3), 4.19 (m, 2 H, $\gamma''\text{-CH}_2$), 4.51 (m, 2 H, $\gamma'\text{-CH}_2$), 4.95 (br, s, 1 H, NH), 7.03 - 7.21 (m, 5 H, $\text{Ar-H}_{\text{THPy}}$), 7.73 (d, 2 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.1$ Hz, Ar-H_{Pyr}), 7.82 (m, 1 H, Ar-H_{Te}), 7.87 (m, 2 H, Ar-H_{Py}), 7.93 - 8.09 (m, 9 H, 4 x Ar-H_{Pyr} + 5 x Ar-H_{Te}), 8.14 (m, 4 H, Ar-H_{Py}), 8.20 (m, 2 H, Ar-H_{Py}), 8.25 (m, 4 H, Ar-H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.73$ (CH_2), 28.14 (CH_2), 28.32 (CH_2), 28.45 (CH_2), 28.47 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.90 (CH_2), 30.37 (CH_2), 30.43 (CH_2), 30.77 (CH_2), 31.26 (CH_2), 31.83 (CH_2), 40.39 (CH_2), 52.05 (CH_3), 52.07 (CH_3), 52.18 (CH_3), 52.20 (CH_3), 65.05 (CH_2), 65.06 (CH_2), 124.32 (Ar-CH), 124.34 (Ar-CH), 124.53 (Ar-C), 124.55 (Ar-C), 124.59 (Ar-CH), 124.64 (Ar-CH), 124.77 (Ar-C), 124.79 (Ar-C), 125.03 (Ar-CH), 125.25 (Ar-CH), 125.48 (Ar-CH), 125.79 (Ar-CH), 125.92 (Ar-CH), 126.01 (Ar-CH), 126.03 (Ar-CH), 126.77 (Ar-CH), 126.79 (Ar-CH), 127.18 (Ar-CH), 127.47 (Ar-CH), 127.70 (Ar-CH), 127.72 (Ar-CH), 127.92 (Ar-CH), 128.33 (Ar-CH), 128.76 (Ar-C), 130.59 (Ar-C), 130.64 (Ar-C), 130.77 (Ar-C), 130.87 (Ar-C), 131.42 (Ar-C), 131.43 (Ar-C), 131.92 (Ar-C), 131.98 (Ar-C), 132.03 (Ar-C), 132.19 (Ar-C), 132.43 (Ar- CH_{Te}), 132.49 (Ar- CH_{Te}), 132.55 (Ar- CH_{Te}), 133.19 (Ar-C), 133.47 (Ar- CH_{Te}), 134.23 (Ar-C), 134.38 (Ar-C), 134.41 (Ar-C), 134.58 (Ar- CH_{Te}), 134.68 (Ar- CH_{Te}), 134.95 (Ar-C), 135.36 (Ar-C), 135.61 (Ar-C), 135.69 (Ar-C), 137.72 (Ar-C), 139.37 (Ar-C), 139.54 (Ar-C), 139.66 (Ar-C), 142.45 (Ar-C), 142.49 (Ar-C), 142.58 (Ar-C), 156.11 (CONH), 166.84 (CO), 166.88 (CO), 167.18 (CO), 167.22 (CO), 167.44 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1435 $[\text{M} + \text{K}]^+$; 1418 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{77}\text{NO}_{14}$ (1395.53): C, 77.40; H, 5.56; N, 1.00. Found: C, 77.15; H, 5.86; N, 0.97.

Bis{3-[2,5-bis(methoxycarbonyl)-4-pyren-1-ylphenyl]propyl}-2-(3-aminopropyl)-5-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)terephthalate hydrochloride (44b)



Concentrated HCl (4 mL, 37%) was added to a solution of the protected amine **44a** (0.41 g, 0.29 mmol) in THF (15 mL) at 0 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. Evaporation of the solvent *in vacuo* afforded 0.39 g (99 %) of the product as a yellowish oil.

¹H-NMR (DMF): δ = 1.78 (m, 2 H, β'' -CH₂), 2.28 (tt, 4 H, β -CH₂ + β' -CH₂), 2.65 (m, 2 H, THPy-CH₂), 2.69 - 2.89 (m, 8 H, 3 x THPy-CH₂ + α'' -CH₂), 3.22 (m, 2 H, α -CH₂), 3.26 - 3.35 (m, 4 H, α' -CH₂ + γ -CH₂), 3.36 (m, 3 H, CH₃), 3.40 (m, 3 H, CH₃), 3.74 (m, 3 H, CH₃), 3.83 (m, 3 H, CH₃), 4.20 (m, 2 H, γ'' -CH₂), 4.56 (t, 2 H, γ' -CH₂), 7.02 - 7.25 (m, 5 H, Ar-H_{THPy}), 7.73 (m, 2 H, Ar-H_{Py}), 7.82 - 8.22 (m, 12 H, 6 x Ar-H_{Py} + 6 x Ar-H_{Te}), 8.23 - 8.44 (m, 10 H, Ar-H_{Py}), 8.78 (br, s, 3 H, NH).

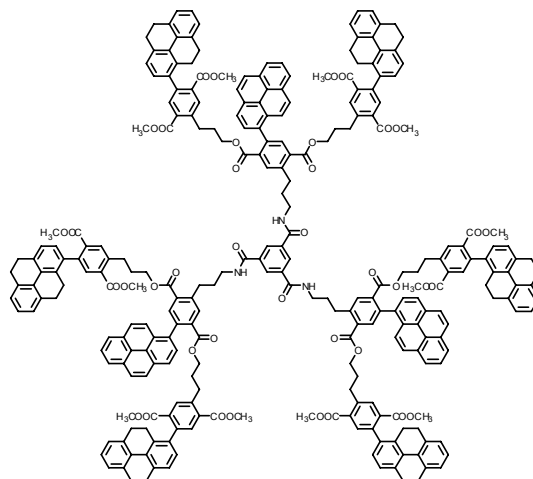
¹³C-NMR (126 MHz, DMF): δ = 26.32 (CH₂), 28.37 (CH₂), 28.62 (CH₂), 28.77 (CH₂), 30.77 (CH₂), 31.03 (CH₂), 31.30 (CH₂), 40.17 (CH₂), 52.32 (CH₃), 52.35 (CH₃), 52.63 (CH₃), 52.71 (CH₃), 65.58 (CH₂), 65.83 (CH₂), 124.91 (Ar-C), 124.93 (Ar-C), 125.01 (Ar-CH), 125.07 (Ar-C), 125.09 (Ar-C), 125.28 (Ar-CH), 125.30 (Ar-CH), 125.93 (Ar-CH), 125.94 (Ar-CH), 126.23 (Ar-CH), 126.49 (Ar-CH), 126.66 (Ar-CH), 127.05 (Ar-CH), 127.07 (Ar-CH), 127.86 (Ar-CH), 128.03 (Ar-CH), 128.15 (Ar-CH), 128.16 (Ar-CH), 128.24 (Ar-CH), 128.48 (Ar-CH), 128.67 (Ar-CH), 130.92 (Ar-C), 131.09 (Ar-C), 131.46 (Ar-C), 131.48 (Ar-C), 132.06 (Ar-C), 132.08 (Ar-C), 132.83 (Ar-CH_{Te}), 132.95 (Ar-C), 133.02 (Ar-C), 133.07 (Ar-CH_{Te}), 133.13 (Ar-C), 133.14 (Ar-C), 133.67 (Ar-C), 133.82 (Ar-CH_{Te}), 134.64 (Ar-CH_{Te}), 135.24 (Ar-C), 135.28 (Ar-C), 135.38 (Ar-C), 135.45 (Ar-C), 135.62 (Ar-C), 135.79 (Ar-C), 136.17 (Ar-C), 136.35 (Ar-C), 136.42 (Ar-C), 138.36 (Ar-C), 139.58 (Ar-C), 140.14 (Ar-C), 142.55 (Ar-C), 143.17 (Ar-C), 143.31 (Ar-C), 167.15 (CO), 167.28 (CO), 167.33 (CO), 167.41 (CO), 167.43 (CO), 167.83 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1318 [M + Na]⁺; 1296 [M + H]⁺.

monoisotopic mass calcd for $C_{85}H_{69}NO_{12}Na^+$: 1318.4717, found 1318.4736.

6.2.3.7 Compounds of Chapter 5.1.2.4

G2-*N,N',N''*-tris(PD) benzene-1,3,5-tricarboxamide (**46**)



A solution of active ester **45** (41.6 mg, 0.08 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (6 mL) and dry DMF (1 mL) was added to a mixture of amine **43b** (500.0 mg, 0.38 mmol) and dry TEA (0.21 mL, 1.50 mmol) in dry CH_2Cl_2 (30 mL) at $-20\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction mixture was kept at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h, and then at room temperature for 2 d. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (40:1 $CH_2Cl_2/MeOH$ then 70:1 $CH_2Cl_2/MeOH$) afforded 166 mg (49%) of the product as a yellowish oil.

$R_f = 0.58$ (30:1 $CH_2Cl_2/MeOH$).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.11$ (m, 6 H, $\beta''\text{-}CH_2$), 2.04 - 2.24 (m, 18 H, 3 x $\beta\text{-}CH_2$ + 3 x $\beta'\text{-}CH_2$ + 3 x $\alpha''\text{-}CH_2$), 2.45 (m, 6 H, THPy- CH_2), 2.48 (m, 6 H, THPy- CH_2), 2.67 (m, 6 H, THPy- CH_2), 2.74 (m, 6 H, THPy- CH_2), 2.82 - 2.97 (m, 24 H, THPy- CH_2), 3.13 (m, 6 H, $\alpha'\text{-}CH_2$), 3.29 (m, 6 H, $\alpha\text{-}CH_2$), 3.41 (m, 9 H, CH_3), 3.49 (m, 9 H, CH_3), 3.61 (m, 9 H, CH_3), 3.64 - 3.68 (m, 15 H, 3 x $\gamma\text{-}CH_2$ + 3 x CH_3), 3.79 (m, 6 H, $\gamma''\text{-}CH_2$), 4.55 (m, 6 H, $\gamma'\text{-}CH_2$), 6.83 (d, 3 H, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, Ar- H_{THPy}), 6.91 - 7.15 (m, 27 H, Ar- H_{THPy}), 7.16 (s, 3 H, Ar- H_{Te}), 7.59 - 7.66 (m, 6 H, 3 x NH + 3 x Ar- H_{Te}), 7.68 (m, 3 H, Ar- H_{Te}), 7.73 - 7.83 (m, 6 H, 3 x Ar- H_{Py} + 3 x Ar- H_{Te}), 7.87 - 8.01 (m, 15 H, Ar- H_{Py}), 8.02 - 8.13 (m, 9 H, 6 x Ar- H_{Py} + 3 x Ar- H_{Te}), 8.14 - 8.22 (m, 6 H, 3 x Ar- H_{Py} + 3 x Ar- H_{Te}), 8.79 (s, 3 H, Ar- H_{core}).

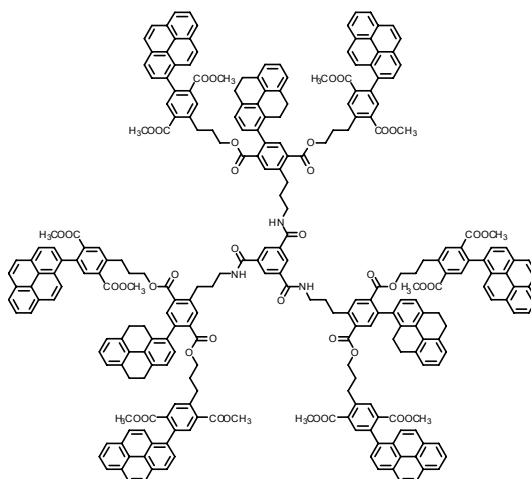
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 25.63$ (2 x THPy- CH_2), 28.09 (THPy- CH_2), 28.16 (THPy- CH_2), 28.39 (THPy- CH_2), 28.41 (THPy- CH_2), 28.48 (THPy- CH_2), 28.52 (THPy- CH_2), 29.04 ($\beta''\text{-}CH_2$), 29.70 ($\alpha''\text{-}CH_2$), 30.46 ($\beta'\text{-}CH_2$), 30.71 ($\alpha'\text{-}CH_2$), 31.16 ($\beta\text{-}CH_2$), 31.33 ($\alpha\text{-}CH_2$), 39.85 ($\gamma\text{-}CH_2$), 51.84 (CH_3), 51.97 (CH_3), 52.14 (2 x CH_3), 64.92 ($\gamma'\text{-}CH_2$), 65.61 ($\gamma''\text{-}CH_2$), 124.40 (Ar-CH), 124.55 (Ar-C), 124.62 (Ar-C), 124.68 (Ar-CH), 125.00

(Ar-CH), 125.26 (Ar-CH), 125.79 (Ar-CH), 125.95 (Ar-CH), 126.98 (Ar-CH), 127.15 (Ar-CH), 127.42 (Ar-CH), 127.67 (Ar-CH), 127.89 (Ar-CH), 128.51 (Ar-CH_{core}), 129.03 (Ar-C), 130.38 (Ar-C), 130.43 (Ar-C), 130.80 (Ar-C), 131.28 (Ar-C), 131.32 (Ar-CH_{Te}), 131.41 (Ar-C), 131.53 (Ar-C), 131.82 (Ar-C), 132.00 (Ar-C), 132.13 (Ar-CH_{Te}), 132.88 (Ar-CH_{Te}), 132.99 (Ar-C), 133.29(Ar-CH_{Te}), 133.42 (Ar-C), 133.51 (Ar-CH_{Te}), 133.68 (Ar-C), 134.69 (Ar-CH_{Te}), 134.83 (Ar-C), 134.87 (Ar-C), 135.27 (Ar-C), 135.37 (Ar-C), 135.48 (Ar-C), 135.67 (Ar-C), 135.72 (Ar-C), 136.00 (Ar-C), 137.19 (Ar-C), 137.28 (Ar-C), 139.22 (Ar-C), 139.59 (Ar-C), 139.65 (Ar-C), 139.95 (Ar-C), 141.53 (Ar-C), 142.06 (Ar-C), 143.29 (Ar-C), 165.99 (CONH), 166.65 (CO), 166.69 (CO), 166.79 (CO), 166.97 (CO), 167.15 (CO), 167.19 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 4077 [M + Na]⁺.

monoisotopic mass calcd for C₂₆₄H₂₁₉N₃O₃₉⁺: 4077.5143, found 4077.4494.

G2-*N,N',N''*-tris(DP) benzene-1,3,5-tricarboxamide (**47**)



A solution of active ester **45** (25.1 mg, 0.05 mmol) in a mixture of dry CH₂Cl₂ (3 mL) and dry DMF (0.6 mL) was added to a solution of amine **44b** (300.0 mg, 0.23 mmol) and dry TEA (0.13 mL, 0.90 mmol) in dry CH₂Cl₂ (16 mL) at -20 °C. The reaction mixture was kept at -20 °C for 3 h, and then at room temperature for 2 d. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (40:1 CH₂Cl₂/MeOH then 70:1 CH₂Cl₂/MeOH) afforded 87 mg (43%) of the product as a yellowish oil.

R_f = 0.49 (30:1 CH₂Cl₂/MeOH).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (m, 6 H, β'' -CH₂), 2.09 (tt, 6 H, β -CH₂), 2.24 (tt, 6 H, β' -CH₂), 2.63 (m, 6 H, THPy-CH₂), 2.69 – 2.91 (m, 24 H, 9 x THPy-CH₂ + 3 x α'' -CH₂), 3.22 (m, 6 H, α -CH₂), 3.24 (m, 9 H, CH₃), 3.27 (m, 6 H, α' -CH₂), 3.29 (m, 9 H, CH₃), 3.58 (m, 6 H, γ -CH₂), 3.64 (m, 9 H, CH₃), 3.74 (m, 9 H, CH₃), 4.15 (m, 6 H, γ' -CH₂), 4.60 (m, 6 H, γ -CH₂), 6.98 – 7.17 (m, 15 H, Ar-*H*_{THPy}), 7.58 (t, 3 H, NH),

7.63 - 7.70 (m, 6 H, Ar- H_{Py}), 7.73 - 7.78 (m, 6 H, 3 x Ar- H_{Py} + 3 x Ar- H_{Te}), 7.82 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 7.91 (d, 3 H, $^3J(H, H) = 9.0$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.93 - 8.01 (m, 21 H, 9 x Ar- H_{Py} + 12 x Ar- H_{Te}), 8.02 (m, 3 H, Ar- H_{Te}), 8.03 - 8.23 (m, 30 H, Ar- H_{Py}), 8.74 (s, 3 H, Ar- H_{core}).

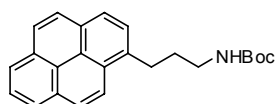
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 25.74$ (THPy- CH_2), 28.13 (THPy- CH_2), 28.33 (THPy- CH_2), 28.44 (THPy- CH_2), 29.88 (β'' - CH_2), 30.35 (α'' - CH_2), 30.54 (β' - CH_2), 30.80 (α' - CH_2), 31.09 (β - CH_2), 31.23 (α - CH_2), 39.81 (γ - CH_2), 52.03 (2 x CH_3), 52.10 (CH_3), 52.17 (CH_3), 65.09 (γ' - CH_2), 65.55 (γ' - CH_2), 124.30 (Ar-CH), 124.34 (Ar-C), 124.51 (Ar-C), 124.56 (Ar-CH), 124.62 (Ar-CH), 124.76 (Ar-C), 124.79 (Ar-C), 125.01 (Ar-CH), 125.03 (Ar-CH), 125.19 (Ar-CH), 125.26 (Ar-CH), 125.49 (Ar-CH), 125.81 (Ar-CH), 125.91 (Ar-CH), 125.97 (Ar-CH), 126.02 (Ar-CH), 126.83 (Ar-CH), 127.19 (Ar-CH), 127.48 (Ar-CH), 127.69 (Ar-CH), 127.95 (Ar-CH), 128.34 (Ar-CH), 128.47 (Ar- CH_{core}), 128.75 (Ar-C), 128.78 (Ar-C), 130.62 (Ar-C), 130.73 (Ar-C), 130.77 (Ar-C), 130.87 (Ar-C), 131.40 (Ar-C), 131.44 (Ar-C), 131.83 (Ar-C), 131.92 (Ar-C), 131.99 (Ar-C), 132.09 (Ar-C), 132.37 (Ar- CH_{Te}), 132.58 (2 x Ar- CH_{Te}), 133.20 (Ar-C), 133.69 (Ar- CH_{Te}), 134.39 (Ar-C), 134.42 (Ar-C), 134.51 (Ar-C), 134.59 (2 x Ar- CH_{Te}), 134.96 (Ar-C), 135.35 (Ar-C), 135.39 (Ar-C), 135.58 (Ar-C), 135.69 (Ar-C), 137.69 (Ar-C), 139.35 (Ar-C), 139.42 (Ar-C), 139.77 (Ar-C), 142.47 (Ar-C), 142.61 (Ar-C), 142.79 (Ar-C), 165.95 (CONH), 166.81 (CO), 166.90 (CO), 167.01 (CO), 167.16 (CO), 167.23 (CO), 167.45 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 4084 [M + K] $^+$, 4067 [M + Na] $^+$, 4045 [M] $^+$.

Elemental analysis calcd for $C_{264}H_{207}N_3O_{39}$ (4045.46): C, 78.38; H, 5.16; N, 1.04. Found: C, 78.11; H, 5.28; N, 1.04.

6.2.3.8 Compounds of Chapter 5.2.1.1

tert-Butyl-3-pyren-1-ylpropylcarbamate (49a)



According to the general procedure for *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Boc protected allylamine **38** (8.9 g, 56.9 mmol) was added at 0 °C to a solution of 9-BBN (8.7 g, 71.4 mmol) in dry toluene (200 mL). Halogen compound **48** (8.0 g, 28.5 mmol), aqueous solution of KOH (120 mL), $Pd(PPh_3)_4$ (1.7 g, 1.4 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 80 °C for 3 d. Chromatographic separation (20:1 and then 10:1 hexane/EtOAc) afforded 8.3 g (80%) of product as a colorless solid.

$R_f = 0.05$ (10:1 hexane/EtOAc).

m.p. 118 °C.

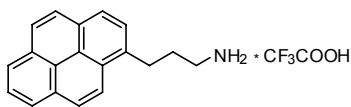
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.49 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.09 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.32 (dt, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 3.41 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.62 (br s, 1 H, NH), 7.89 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.98 - 8.07 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 8.10 - 8.23 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.28 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 28.44 ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 30.79 ($\alpha\text{-CH}_2$), 32.08 ($\beta\text{-CH}_2$), 40.59 ($\gamma\text{-CH}_2$), 79.24 ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 123.19 (Ar- CH_{Py}), 124.78 (Ar- CH_{Py}), 124.88 (Ar- CH_{Py}), 124.95 (Ar- CH_{Py}), 125.02 (Ar- C_{Py}), 125.13 (Ar- C_{Py}), 125.87 (Ar- CH_{Py}), 126.70 (Ar- CH_{Py}), 127.17 (Ar- CH_{Py}), 127.40 (Ar- CH_{Py}), 127.51 (Ar- CH_{Py}), 128.59 (Ar- C_{Py}), 129.95 (Ar- C_{Py}), 130.89 (Ar- C_{Py}), 131.44 (Ar- C_{Py}), 135.85 (Ar- C_{Py}), 156.05 ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$).

MALDI-FT-MS (DCTB mix): m/z (%) = 359 [M] $^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (359.19): C, 80.19; H, 7.01; N, 3.90. Found: C, 80.10; H, 7.08; N, 3.86.

3-Pyren-1-ylpropan-1-amine trifluoroacetate (49b)



Boc protected amine **49a** (5.0 g, 13.9 mmol) was dissolved in chloroform (70 mL), then TFA (35 mL) was added, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 20 min. Completion of the reaction was monitored by TLC. The solvent was removed *in vacuo* affording 5.2 g (100%) of the product as a brown oil which was lyophilized from benzene.

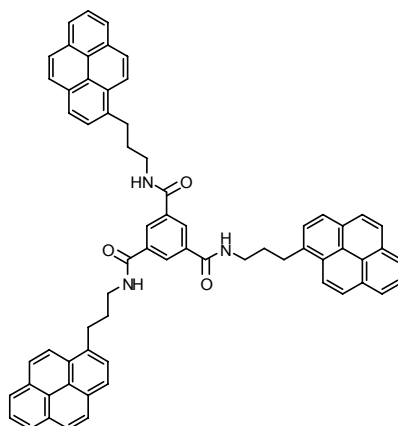
m.p. 178 - 179 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ = 2.23 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.03 - 3.18 (m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 3.48 (t, 2H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.8$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.93 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.98 - 8.11 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 8.13 - 8.26 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.34 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): δ = 29.09 ($\beta\text{-CH}_2$), 30.00 ($\gamma\text{-CH}_2$), 39.29 ($\alpha\text{-CH}_2$) 122.59 (Ar- CH_{Py}), 124.85 (Ar- CH_{Py}), 124.90 (Ar- CH_{Py}), 125.03 (Ar- C_{Py}), 125.09 (Ar- CH_{Py}), 125.93 (Ar- CH_{Py}), 126.87 (Ar- CH_{Py}), 126.92 (Ar- CH_{Py}), 127.34 (Ar- CH_{Py}), 127.66 (Ar- CH_{Py}), 128.51 (Ar- C_{Py}), 130.19 (Ar- C_{Py}), 130.74 (Ar- C_{Py}), 131.32 (Ar- C_{Py}), 133.91 (Ar- C_{Py}).

ESI-MS: m/z (%) = 260.2 [M - CF_3COO] $^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_2$ (373.13): C, 67.55; H, 4.86; N, 3.75. Found: C, 67.28; H, 4.96; N, 3.78.

***N,N',N''*-tris(3-pyren-1-ylpropyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide (50)**

HOBt (14.1 mg, 0.11 mmol) was added to a suspension of tricarboxylic acid **35** (5.7 mg, 0.03 mmol) in dry CH₂Cl₂ (0.5 mL) at room temperature. The resulting mixture was stirred for 15 min. Then, it was cooled to -20 °C and EDC (21.6 mg, 0.11 mmol) was added. The solution was then stirred for 1 h at this temperature and afterwards allowed to warm to room temperature. After complete formation of the active ester (TLC), the mixture was cooled to -40 °C. A mixture of ammonium salt **49b** (30 mg, 0.08 mmol) in dry MeOH (0.6 mL) and dry NEt₃ (0.25 mL, 1.79 mmol) was added dropwise under vigorous stirring. The resulting mixture was stirred at -40 °C for 1 h, then allowed to warm to room temperature and stirred over night. After diluting with CH₂Cl₂ (5 mL) and saturated NaHCO₃ (5 mL), the phases were separated. The organic phase was washed with saturated NaHCO₃ (2 x 3 mL) and brine (1 x 3 mL) and then dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation of the crude product (40:1 CH₂Cl₂/MeOH) afforded 4.0 mg (16%) of product as an orange solid.

$R_f = 0.31$ (40:1 CH₂Cl₂/MeOH).

m.p. decomposition at 195 °C.

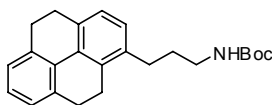
¹H-NMR (THF): $\delta = 2.22$ (tt, 6 H, β -CH₂), 3.50 (t, 6 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.8$ Hz, α -CH₂), 3.66 (t, 6 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, γ -CH₂), 7.96 - 8.02 (d, $^3J(H, H) = 8.1$ Hz, 6 H, Ar-*H*_{Py}), 8.02 - 8.11 (m, 6 H, Ar-*H*_{Py}), 8.12 - 8.21 (m, 12 H, Ar-*H*_{Py}), 8.25 (t, 1H, $^3J(H, H) = 6.0$ Hz, NH), 8.40 (d, 3 H, $^3J(H, H) = 9.6$ Hz, Ar-*H*_{Py}), 8.58 (s, 3 H, Ar-*H*).

¹³C-NMR (THF): $\delta = 30.70$ (β -CH₂), 31.92 (α -CH₂), 39.60 (γ -CH₂), 123.19 (Ar-CH_{Py}), 124.51 (Ar-CH_{Py}), 124.62 (Ar-CH_{Py}), 124.66 (Ar-CH_{Py}), 124.95 (Ar-C), 125.05 (Ar-C), 125.58 (Ar-CH_{Py}), 126.34 (Ar-CH_{Py}), 127.07 (Ar-CH_{Py}), 127.29 (Ar-CH_{Py}), 128.04 (Ar-C), 128.60 (Ar-C), 129.96 (Ar-C), 131.01 (Ar-C), 131.50 (Ar-C), 135.67 (Ar-CH_{core}), 136.41 (Ar-C), 165.47 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z : 972 [M + K]⁺; 956 [M + Na]⁺; 934 [M + H]⁺;

monoisotopic mass calcd for $C_{66}H_{51}N_3O_3^+$: 933.3930, found: 933.3956 $[M]^+$.

tert-Butyl-3-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)propylcarbamate (51a)



Boc protected allylamin **49a** (0.30 g, 0.84 mmol) was dissolved in methanol (18 mL), and Pd/C (264.6 mg, 10% Pd loading) added. The mixture was then placed in a Parr tube on a hydrogenator and stirred at room temperature under hydrogen pressure of 3.65 bar for 4 d. The solution was filtered through celite and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (10:1 hexane/EtOAc) afforded 260.7 mg (86%) of the product as a colorless solid.

$R_f = 0.05$ (10:1 hexane/EtOAc).

m.p. 81 °C.

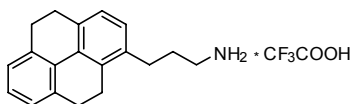
1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.50$ (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.80 (tt, 2 H, β - CH_2), 2.73 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.5$ Hz, α - CH_2), 2.89 (s, 8 H, THPy- CH_2), 3.23 (m, 2 H, γ - CH_2), 4.67 (br s, 1 H, NH), 7.08 (s, 2 H, Ar- H_{THPy}), 7.11 - 7.19 (m, 3 H, Ar- H_{THPy}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 24.23$ (CH_2), 28.28 (CH_2), 28.48 ($C(CH_3)_3$), 28.50 (CH_2), 28.53 (CH_2), 30.56 (α - CH_2), 31.10 (β - CH_2), 40.53 (γ - CH_2), 79.10 ($C(CH_3)_3$), 125.67 (Ar- CH_{THPy}), 125.73 (Ar- CH_{THPy}), 125.97 (Ar- CH_{THPy}), 127.03 (Ar- CH_{THPy}), 128.20 (Ar- CH_{THPy}), 130.89 (Ar- C_{THPy}), 130.94 (Ar- C_{THPy}), 133.38 (Ar- C_{THPy}), 133.60 (Ar- C_{THPy}), 135.28 (Ar- C_{THPy}), 135.73 (Ar- C_{THPy}), 136.74 (Ar- C_{THPy}), 156.05(CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 401 $[M + K]^+$; 385 $[M + Na]^+$.

Elemental analysis calcd for $C_{24}H_{28}NO_2$ (362.21): C, 79.52; H, 7.79; N, 3.86. Found: C, 79.29; H, 7.84; N, 3.81.

3-(4,5,9,10-Tetrahydropyren-1-yl)propylamine trifluoroacetate (51b)



Boc protected amine **51a** (0.25 g, 0.67 mmol) was dissolved in chloroform (10 mL), then TFA (4 mL) was added, and the reaction mixture was stirred for 20 min at room temperature. Completion of the reaction was monitored by TLC. The solvent was removed *in vacuo* affording 0.23 g (91%) of the product as a brown oil which was lyophilized from benzene.

m.p. 167 – 169 °C.

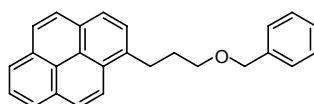
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): δ = 1.89 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.76 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.7$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.78 - 2.86 (m, 8 H, 4 x THPy-CH_2), 2.96 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 7.7$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 6.98 - 7.15 (m, 5 H, $\text{Ar-H}_{\text{THPy}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD): δ = 25.32 (CH_2), 29.25 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.68 (CH_2), 30.88 (CH_2), 40.40 (CH_2), 126.70 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 126.78 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 126.95 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 128.23 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 129.30 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 131.83 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$), 132.17 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$), 134.50 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$), 135.22 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$), 136.42 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$), 136.78 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$), 136.85 ($\text{Ar-C}_{\text{THPy}}$).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 264 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Elemental analysis calcd $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{F}_3$ (377.16): C, 66.83; H, 5.88, N, 3.71. Found: C, 66.56; H, 5.96, N, 3.64.

1-[3-(Benzyloxy)propyl]pyrene (53)



According to the general procedure for *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Allyl benzyl ether (**5**) (10.5 mL, 67.9 mmol) and 9-BBN (11.0 g, 90.0 mmol), dry toluene (160 mL), halogen compound **48** (10.0 g, 35.6 mmol), aqueous solution of KOH (120 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.1 g, 1.78 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 80 °C for 5 d. Chromatographic separation (20:1 hexane/EtOAc) afforded 11.0 g (95%) of product as a colorless solid

R_f = 0.20 (20:1 hexane/EtOAc).

m.p. 63 °C.

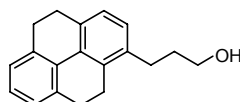
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.22 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.51 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.62 (t, 2H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.0$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 4.59 (s, 2 H, CH_2), 7.31 - 7.54 (m, 5 H, Ar-H_{Bz}), 7.90 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar-H_{Py}), 7.98 - 8.09 (m, 3 H, Ar-H_{Py}), 8.10 - 8.27 (m, 4 H, Ar-H_{Py}), 8.36 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar-H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 29.94 ($\alpha\text{-CH}_2$), 31.79 ($\beta\text{-CH}_2$), 69.54 ($\gamma\text{-CH}_2$), 73.06 (CH_2), 123.51 (Ar-CH_{Py}), 124.70 (Ar-CH_{Py}), 124.83 (Ar-CH_{Py}), 124.85 (Ar-CH_{Py}), 125.04 (Ar-C_{Py}), 125.10 (Ar-C_{Py}), 125.81 (Ar-CH_{Py}), 126.61 (Ar-CH_{Py}), 127.23 (Ar-CH_{Py}), 127.41 (Ar-CH_{Py}), 127.53 (Ar-CH_{Py}), 127.60 (Ar-CH_{Bz}), 127.74 (Ar-CH_{Bz}), 128.44 (Ar-CH_{Bz}), 128.80 (Ar-C_{Py}), 129.84 (Ar-C_{Py}), 130.95 (Ar-C_{Py}), 131.46 (Ar-C_{Py}), 136.41 (Ar-C_{Py}), 138.64 (Ar-C_{Bz}).

EI-MS (80 eV, 160 °C): m/z (%) = 350.0 (63) $[M]^{+•}$; 258.9 (31) $[M - Bz]^+$; 229.0 (40) $[M - CH_2OBz]^+$; 214.9 (100) $[M - C_2H_4OBz]^+$.

Elemental analysis calcd for $C_{26}H_{22}O$ (350.17): C, 89.11; H, 6.33. Found: C, 89.10; H, 6.08.

3-(4,5,9,10-Tetrahydropyren-1-yl)propan-1-ol (**54**)



Benzyl protected alcohol **53** (2.00 g, 5.71 mmol) was dissolved in methanol (70 mL) and Pd/C catalyst (0.82 g, 10% Pd loading) added. The mixture was then placed in a Parr tube on a hydrogenator and stirred at room temperature under hydrogen pressure of 3.2 bar for 4 d. The solution was filtered through celite and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) to afford 0.91 g (60%) of the product as a colorless solid.

R_f = 0.12 (3:1 hexane/EtOAc).

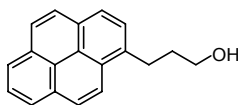
m.p. 59 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.90 (tt, 2 H, β - CH_2), 2.80 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.8$ Hz, α - CH_2), 2.85 - 2.97 (m, 8 H, THPy- CH_2), 3.76 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.3$ Hz, γ - CH_2), 7.03 - 7.22 (m, 5 H, Ar- H_{THPy}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 24.23 (THPy- CH_2), 28.28 (THPy- CH_2), 28.49 (THPy- CH_2), 28.54 (THPy- CH_2), 29.50 (α - CH_2), 33.64 (β - CH_2), 62.57 (γ - CH_2), 125.63 (Ar- CH_{THPy}), 125.72 (Ar- CH_{THPy}), 125.95 (Ar- CH_{THPy}), 127.01 (Ar- CH_{THPy}), 128.25 (Ar- CH_{THPy}), 130.89 (Ar- C_{THPy}), 130.96 (Ar- C_{THPy}), 133.50 (Ar- C_{THPy}), 133.58 (Ar- C_{THPy}), 135.33 (Ar- C_{THPy}), 135.76 (Ar- C_{THPy}), 136.92 (Ar- C_{THPy}).

EI-MS (80 eV, 100 °C): m/z (%) = 263.8 (100) $[M]^{+•}$; 219.9 (20), $[M - C_2H_5O]^+$; 204.8 (56) $[M - C_3H_7O]^+$.

Elemental analysis calcd for $C_{19}H_{20}O$ (264.15): C, 86.32; H, 7.63. Found: C, 86.33; H, 7.65.

3-Pyren-1-ylpropan-1-ol (55)

According to the general procedure for cleavage of benzyl ether, Method A:

Benzyl protected alcohol **53** (1.00 g, 2.85 mmol), dry MeOH (45 mL), Pd/C catalyst (0.59 g, 10% Pd), 1,4-cyclohexadiene (5.4 mL, 57.1 mmol) were used and the mixture refluxed for 3 d. Chromatographic separation (1:1 hexane/EtOAc) afforded 0.65 g (88 %) of product as a brownish solid.

$R_f = 0.29$ (1:1 hexane/EtOAc).

m.p. 98 – 99 °C.

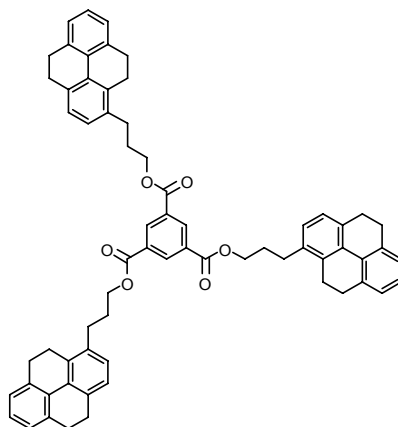
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.15$ (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.49 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.8$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.82 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.3$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 7.92 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.98 - 8.08 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 8.10 - 8.24 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.34 (d, 1H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.67$ ($\alpha\text{-CH}_2$), 34.57 ($\beta\text{-CH}_2$), 62.43 ($\gamma\text{-CH}_2$), 123.35 (Ar- CH_{Py}), 124.76 (Ar- CH_{Py}), 124.87 (Ar- CH_{Py}), 124.92 (Ar- CH_{Py}), 125.03 (Ar- C_{Py}), 125.13 (Ar- C_{Py}), 125.86 (Ar- CH_{Py}), 126.68 (Ar- CH_{Py}), 127.28 (Ar- CH_{Py}), 127.34 (Ar- CH_{Py}), 127.52 (Ar- CH_{Py}), 128.71 (Ar- C_{Py}), 129.91 (Ar- C_{Py}), 130.93 (Ar- C_{Py}), 131.45 (Ar- C_{Py}), 136.16 (Ar- C_{Py}).

EI-MS (80 eV, 115 °C): m/z (%) = 259.8 (61) $[\text{M}]^{+*}$; 214.8 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260.12): C, 87.66; H, 6.19. Found: C, 87.53; H, 6.23.

Tris[3-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)propyl] benzene-1,3,5-tricarboxylate (57)



Method A: Alcohol **54** (321.6 mg, 1.22 mmol) and DPTS (358.0 mg, 1.22 mmol) were added to a solution of tricarboxylic acid **35** (56.8 mg, 0.27 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (10 mL) and dry DMF (1.5 mL) at room temperature. After 15 min EDC (233.2 mg, 1.22 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase was separated and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH_2Cl_2) afforded 61.0 mg (89%) of product as a colorless oil.

Method B: A solution of tricarboxylic acidchloride **56** (20.1 mg, 0.08 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (1.8 mL) and dry DMF (0.1 mL) was added to a mixture containing of alcohol **54** (100.0 mg, 0.38 mmol), DMAP (1.8 mg, 0.02 mmol), and dry TEA (0.05 mL, 0.36 mmol) dissolved in dry CH_2Cl_2 (2.0 mL) at 0 °C. After stirring for 1 h at 0 °C, the mixture allowed to warm to room temperature within 1 h. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH_2Cl_2) afforded 61.0 mg (85%) of product as a colorless oil.

$R_f = 0.34$ (CH_2Cl_2).

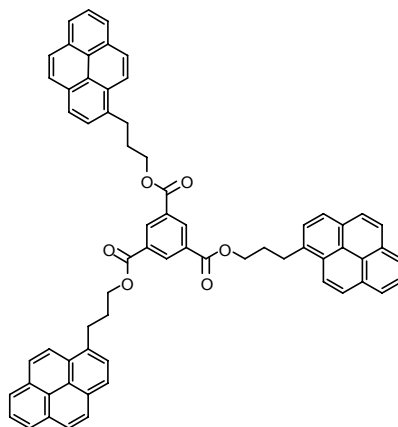
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (tt, 6 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.77 - 3.11 (m, 30 H, $\alpha\text{-CH}_2 + \text{THPy-CH}_2$), 4.47 (t, 6 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 6.99 - 7.21 (m, 15 H, $\text{Ar-H}_{\text{THPy}}$), 8.92 (s, 3 H, $\text{Ar-H}_{\text{core}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.27$ (THPy-CH_2), 28.24 (THPy-CH_2), 28.47 (THPy-CH_2), 29.56 ($\alpha\text{-CH}_2$), 29.60 ($\beta\text{-CH}_2$), 65.22 ($\gamma\text{-CH}_2$), 125.70 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 125.72 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 125.95 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 127.04 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 128.25 ($\text{Ar-CH}_{\text{THPy}}$), 130.86 (Ar-C), 130.97 (Ar-C), 131.47 (Ar-C), 133.42 (Ar-C), 133.80 (Ar-C), 134.49 ($\text{Ar-CH}_{\text{core}}$), 135.24 (Ar-C), 135.73 (Ar-C), 136.00 (Ar-C), 164.96 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z : 987 [M + K]⁺; 971 [M + Na]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₆₆H₆₀O₆Na⁺: 971.4288, found: 971.4264 [M + Na]⁺.

Tris(3-pyren-1-ylpropyl) benzene-1,3,5-tricarboxylate (**58**)



Method A: Alcohol **55** (500.0 mg, 1.92 mmol) and DPTS (565.3 mg, 1.92 mmol) were added to a solution of tricarboxylic acid **35** (89.7 mg, 0.43 mmol) in a mixture of dry CH₂Cl₂ (10 mL) and dry DMF (2 mL) at room temperature. After 15 min EDC (368.1 mg, 1.92 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂ and washed twice with brine. The organic phase was separated and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH₂Cl₂) afforded 372 mg (93%) of product as a colorless solid.

Method B: A solution of tricarboxylic acidchloride **56** (20.4 mg, 0.08 mmol) in a mixture of dry CH₂Cl₂ (2.0 mL) and dry DMF (0.1 mL) was added to a mixture containing of alcohol **55** (100.0 mg, 0.38 mmol), DMAP (2.0 mg, 0.02 mmol), and dry TEA (0.05 mL, 0.36 mmol) dissolved in dry CH₂Cl₂ (2.0 mL) at 0 °C. After stirring for 1 h at 0 °C, the mixture allowed to warm to room temperature within 1 h. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH₂Cl₂) afforded 56.9 mg (79%) of product as a colorless solid.

$R_f = 0.26$ (CH₂Cl₂).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.42$ (tt, 6 H, β -CH₂), 3.55 (t, 6 H, ³J(α , β) = 7.2 Hz, α -CH₂), 4.53 (t, 6 H, ³J(γ , β) = 6.3 Hz, γ -CH₂), 7.86 (d, 3 H, ³J(H, H) = 7.8 Hz, Ar-*H*_{Py}), 7.92 - 8.02 (m, 9 H, Ar-*H*_{Py}), 8.03 - 8.17 (m, 12 H, Ar-*H*_{Py}), 8.29 (d, 3 H, ³J(H, H) = 9.3 Hz, Ar-*H*_{Py}), 8.64 (s, 3 H, Ar-*H*_{core}).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 30.03$ (α -CH₂), 30.43 (β -CH₂), 65.22 (γ -CH₂), 122.99 (Ar-CH_{Py}), 124.79 (Ar-CH_{Py}), 124.87 (Ar-CH_{Py}), 124.88 (Ar-C), 124.96 (Ar-CH_{Py}), 125.06 (Ar-C), 125.81 (Ar-CH_{Py}), 126.71 (Ar-CH_{Py}), 127.17 (Ar-CH_{Py}), 127.42 (Ar-CH_{Py}), 127.53

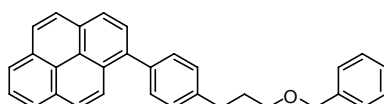
(Ar-CH_{Py}), 128.62 (Ar-C), 129.97 (Ar-C), 130.81 (Ar-C), 130.88 (Ar-C), 131.36 (Ar-C), 134.10 (Ar-CH_{core}), 135.13 (Ar-C), 164.78 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): *m/z*: 975 [M + K]⁺; 959 [M + Na]⁺; 936 [M]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₆₆H₄₈O₆⁺: 936.3451, found: 936.3465 [M]⁺.

Elemental analysis calcd C₆₆H₄₈O₆ (936.35): C, 84.59; H, 5.16. found: C, 84.15; H, 5.39.

1-{4-[3-(Benzyloxy)propyl]phenyl}pyrene (61a)



According to the general procedure for *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Allyl benzyl ether **5** (1.72 mL, 11.14 mmol), 9-BBN (1.70 g, 13.91 mmol), dry toluene (36 mL), halogen compound **60** (2.00 g, 5.60 mmol), aqueous solution of KOH (18 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.32 g, 0.28 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 80 °C for 3d. Chromatographic separation (50:1 hexane/EtOAc) afforded 1.76 g (74%) of the product as a yellow oil which was lyophilized from dioxane.

R_f = 0.13 (50:1 hexane/EtOAc).

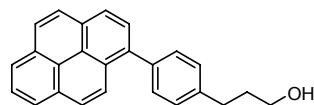
m.p. 44 - 46 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (tt, 2 H, β-CH₂), 2.95 (t, 2 H, ³J(α, β) = 7.5 Hz, α-CH₂), 3.67 (t, 2 H, ³J(γ, β) = 6.0 Hz, γ-CH₂), 4.65 (s, 2 H, CH₂), 7.31 - 7.71 (m, 9 H, 5 x Ar-H_{Bz} + 4 x Ar-H_{Ph}), 7.95 - 8.18 (m, 5 H, Ar-H_{Py}), 8.19 - 8.38 (m, 4 H, Ar-H_{Py}).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.49 (β-CH₂), 32.29 (α-CH₂), 69.64 (γ-CH₂), 73.06 (CH₂), 124.75 (Ar-CH_{Py}), 124.84 (Ar-CH_{Py}), 125.05 (Ar-C), 125.08 (Ar-C), 125.12 (Ar-CH_{Py}), 125.50 (Ar-CH_{Py}), 126.05 (Ar-CH_{Py}), 127.40 (Ar-CH_{Py}), 127.44 (Ar-CH_{Py}), 127.52 (Ar-CH_{Py}), 127.68 (Ar-CH_{Py}), 127.75 (Ar-CH), 127.82 (Ar-CH), 128.51 (Ar-CH), 128.60 (Ar-C), 128.61 (Ar-CH), 130.54 (Ar-C), 130.64 (Ar-CH), 131.09 (Ar-C), 131.60 (Ar-C), 137.83 (Ar-C), 138.71 (Ar-C), 138.72 (Ar-C), 141.13 (Ar-C).

EI-MS (80 eV, 180 °C): *m/z* (%) = 426.0 (100) [M]⁺; 305.0 [M - CH₂OBz]⁺; 291.0 (30) [M - C₂H₄OBz]⁺.

Elemental analysis calcd for C₃₂H₂₆O (426.20): C, 90.11; H, 6.14. Found: C, 89.89; H, 5.99.

3-(4-Pyren-1-ylphenyl)propan-1-ol (61b)

According to the general procedure for cleavage of benzyl ether, Method B:

Benzyl protected alcohol **61a** (1.70 g, 3.98 mmol), MeOH (25 mL), THF (25 mL), Formic acid (17 mL, 10%) and Pd/C catalyst (1.80 g, 10% Pd) were used and the mixture stirred at 60 °C for 2 d. Chromatographic separation (1:1 hexane/EtOAc) afforded 1.05 g (79%) of the product as a yellow solid

$R_f = 0.34$ (1:1 hexane/EtOAc).

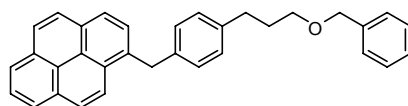
m.p. 99 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76$ (s, 1 H, OH), 2.07 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.90 (t, 2 H, 3J (α, β) = 7.2 Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.82 (t, 2 H, 3J (γ, β) = 6.3 Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 7.40 - 7.50 (m, 2 H, Ar- H_{Ph}), 7.58 - 7.69 (m, 2 H, Ar- H_{Ph}), 7.99 - 8.17 (m, 5 H, Ar- H_{Py}), 8.17 - 8.33 (m, 4 H, Ar- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.92$ ($\alpha\text{-CH}_2$), 34.29 ($\beta\text{-CH}_2$), 62.40 ($\gamma\text{-CH}_2$), 124.72 (Ar- CH_{Py}), 124.83 (Ar- CH_{Py}), 124.99 (Ar-C), 125.04 (Ar-C), 125.11 (Ar- CH_{Py}), 125.42 (Ar- CH_{Py}), 126.03 (Ar- CH_{Py}), 127.39 (Ar- CH_{Py}), 127.44 (Ar- CH_{Py}), 127.48 (Ar- CH_{Py}), 127.70 (Ar- CH_{Py}), 128.52 (2 x Ar- CH_{Ph}), 128.58 (Ar-C), 130.52 (Ar-C), 130.69 (2 x Ar- CH_{Ph}), 131.04 (Ar-C), 131.55 (Ar-C), 137.71 (Ar-C), 138.80 (Ar-C), 140.92 (Ar-C).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 336.1 (100) $[\text{M}]^{+*}$; 291.1 (53) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}$ (336.15): C, 89.25; H, 5.99. Found: C, 89.34; H, 5.97.

1-{4-[3-(Benzyloxy)propyl]benzyl}pyrene (62a)

According to the general procedure for *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura cross coupling reaction:

Allyl benzyl ether **5** (2.5 mL, 16.18 mmol), 9-BBN (2.50 g, 20.46 mmol), dry toluene (90 mL), halogen compound **26a** (3.00 g, 8.08 mmol), aqueous solution of KOH (50 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.47 g, 0.40 mmol, 5 mol%) were used and the mixture kept at 80 C for 3 d. Chromatographic separation (20:1 hexane/EtOAc) afforded 3.40 g (96%) of the product as a colorless solid.

$R_f = 0.16$ (10:1 hexane/EtOAc).

m.p. 97 - 99 °C.

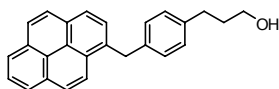
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.94 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.70 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.50 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.3$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 4.52 (s, 2 H, OCH_2Ph), 4.74 (s, 2 H, CH_2Py), 7.04 - 7.22 (m, 4 H, Ar-H), 7.29 - 7.46 (m, 5 H, Ar- H_{Bz}), 7.91 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.97 - 8.14 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.14 - 8.25 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 8.30 (d, 1H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 31.38 ($\beta\text{-CH}_2$), 31.96 ($\alpha\text{-CH}_2$), 38.91 (CH_2Pyr), 69.55 ($\gamma\text{-CH}_2$), 72.92 (OCH_2Ph), 123.84 (Ar- CH_{Py}), 124.88 (Ar- CH_{Py}), 124.91 (Ar- CH_{Py}), 124.93 (Ar-C), 125.02 (Ar- CH_{Py}), 125.18 (Ar-C), 125.89 (Ar- CH_{Py}), 126.86 (Ar- CH_{Py}), 127.50 (Ar- CH_{Py}), 127.53 (Ar- CH_{Py}), 127.68 (Ar- CH_{Bz}), 128.26 (Ar- CH_{Py}), 128.38 (Ar- CH_{Bz}), 128.63 (Ar-CH), 128.64 (Ar-CH), 129.19 (Ar-C), 130.19 (Ar-C), 130.90 (Ar-C), 131.42 (Ar-C), 134.76 (Ar-C), 138.56 (Ar-C), 138.60 (Ar-C), 139.72 (Ar-C).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 440.2 (100) [M] $^{+\bullet}$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}$ (440.21): C, 89.96; H, 6.41. Found: C, 89.82; H, 6.53.

3-[4-(Pyren-1-ylmethyl)phenyl]propan-1-ol (**62b**)



According to the general procedure for cleavage of benzyl ether, Method B:

Benzyl protected alcohol **62a** (3.40 g, 7.72 mmol), MeOH (155 mL), THF (155 mL), Formic acid (67 mL, 5%) and Pd/C catalyst (4.41 g, 10% Pd) were used and the mixture stirred at 60 °C for 5 d. Chromatographic separation (3:1 hexane/EtOAc) afforded 1.18 g (44%) of the product as a colorless solid.

R_f = 0.11 (3:1 hexane/EtOAc).

m.p. 126 - 127 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.88 (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.69 (t, 2 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.68 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.3$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 4.74 (s, 2 H, CH_2Py), 7.04 - 7.22 (m, 4 H, Ar- H_{Ph}), 7.91 (d, 1 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.5$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.97 - 8.12 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.14 - 8.23 (m, 3 H, Ar- H_{Py}), 8.29 (d, 1H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}).

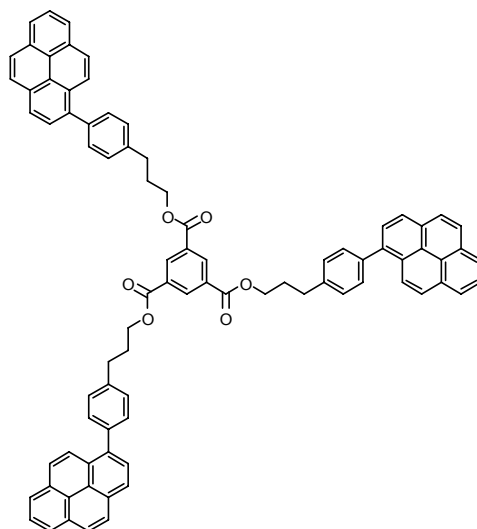
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 31.63 ($\alpha\text{-CH}_2$), 36.23 ($\beta\text{-CH}_2$), 38.90 (CH_2Py), 62.35 ($\gamma\text{-CH}_2$), 123.80 (Ar- CH_{Py}), 124.87 (Ar- CH_{Py}), 124.90 (Ar- CH_{Py}), 124.95 (Ar-C), 125.02 (Ar- CH_{Py}), 125.18 (Ar-C), 125.88 (Ar- CH_{Py}), 126.86 (Ar- CH_{Py}), 127.50 (Ar- CH_{Py}), 127.52 (Ar- CH_{Py}),

128.24 (Ar-CH_{Py}), 128.57 (Ar-CH_{Ph}), 128.61 (Ar-C), 128.70 (Ar-CH_{Ph}), 130.20 (Ar-C), 130.89 (Ar-C), 131.41 (Ar-C), 134.68 (Ar-C), 138.71 (Ar-C), 139.51 (Ar-C).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 350.1 (100) [M]⁺⁺; 291.1 (23) [M - C₃H₇O]⁺.

Elemental analysis calcd for C₂₆H₂₂O (350.17): C, 89.11; H, 6.33. Found: C, 88.84; H, 6.36.

Tris[3-(4-pyren-1-ylphenyl)propyl] benzene-1,3,5-tricarboxylate (**63**)



Method A: Alcohol **61b** (200.0 mg, 0.60 mmol) and DPTS (175.0 mg, 0.60 mmol) were added to a solution of tricarboxylic acid **35** (27.8 mg, 0.13 mmol) in a mixture of dry CH₂Cl₂ (5 mL) and dry DMF (0.7 mL) at room temperature. After 15 min EDC (114.0 mg, 0.60 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂ and washed twice with brine. The organic phase was separated and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH₂Cl₂) afforded 139 mg (90%) of product as a colorless oil.

Method B: A solution of tricarboxylic acidchloride **56** (20.8 mg, 0.08 mmol) in a mixture of dry CH₂Cl₂ (5 mL) and dry DMF (0.1 mL) was added to a mixture containing of alcohol **61b** (132.0 mg, 0.39 mmol), DMAP (1.4 mg, 0.01 mmol), and dry TEA (0.05 mL, 0.36 mmol) dissolved in dry CH₂Cl₂ (3.0 mL) at 0 °C. After stirring for 1 h at 0 °C, the mixture allowed to warm to room temperature within 1 h. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH₂Cl₂) afforded 46.3 mg (51%) of product as a colorless oil.

$R_f = 0.37$ (CH₂Cl₂).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.30$ (tt, 6 H, β -CH₂), 2.97 (t, 6 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.5$ Hz, α -CH₂), 4.53 (t, 6 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, γ -CH₂), 7.43 (d, 6 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$ Hz, Ar-H_{Ph}), 7.56 (d, 6 H,

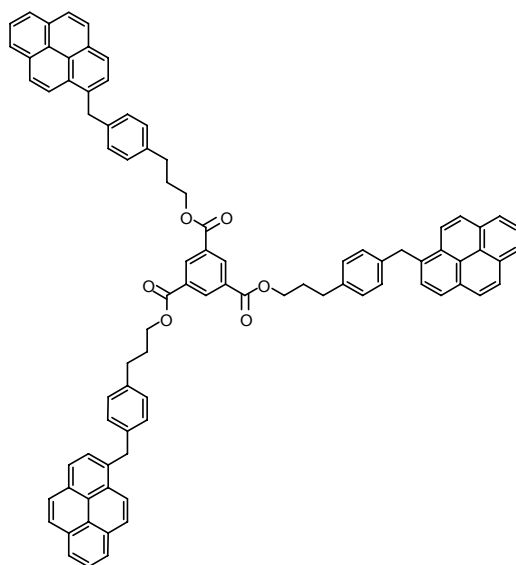
$^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$, Ar- H_{Ph}), 7.90 (d, 3 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$, Ar- H_{Py}), 7.93 - 8.09 (m, 12 H, Ar- H_{Py}), 8.09 - 8.18 (m, 9 H, Ar- H_{Py}), 8.20 (d, 3H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$, Ar- H_{Py}) 8.98 (s, 3 H, Ar- H_{core}).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 30.23$ ($\beta\text{-CH}_2$), 32.12 ($\alpha\text{-CH}_2$), 65.18 ($\gamma\text{-CH}_2$), 124.61 (Ar- CH_{Py}), 124.76 (Ar- CH_{Py}), 124.89 (Ar-C), 124.93 (Ar-C), 125.03 (Ar- CH_{Py}), 125.26 (Ar- CH_{Py}), 125.95 (Ar- CH_{Py}), 127.33 (Ar- CH_{Py}), 127.36 (Ar- CH_{Py}), 127.39 (Ar- CH_{Py}), 127.58 (Ar- CH_{Py}), 128.43 (Ar-C), 128.44 (Ar- CH_{Ph}), 130.46 (Ar-C), 130.75 (Ar- CH_{Ph}), 130.95 (Ar-C), 131.47 (Ar-C), 131.51 (Ar-C), 134.62 (Ar- CH_{core}), 137.48 (Ar-C), 139.03 (Ar-C), 139.97 (Ar-C), 165.04 (CO).

MALDI-TOF-MS (dithranol): m/z (%) = 1187 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$; 1164 [M] $^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (1164.44): C, 86.57; H, 5.19. Found: C, 86.36; H, 5.09.

Tris{3-[4-(pyren-1-ylmethyl)phenyl]propyl} benzene-1,3,5-tricarboxylate (**64**)



Method A: Alcohol **62b** (400.0 mg, 1.14 mmol) and DPTS (336.0 mg, 1.14 mmol) were added to a solution of tricarboxylic acid **35** (53.3 mg, 0.26 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (10.0 mL) and dry DMF (1.5 mL) at room temperature. After 15 min EDC (218.80 mg, 1.14 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase was separated and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH_2Cl_2) afforded 263 mg (86%) of product as a colorless solid.

Method B: A solution of tricarboxylic acidchloride **56** (3.9 mg, 14.5 μmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (0.5 mL) and dry DMF (0.01 mL) was added to a mixture containing of

alcohol **62b** (25.4 mg, 72.5 μmol), DMAP (0.3 mg, 2.5 μmol), and dry TEA (0.02 mL, 142.3 μmol) dissolved in dry CH_2Cl_2 (0.5 mL) at 0 $^\circ\text{C}$. After stirring for 1 h at 0 $^\circ\text{C}$, the mixture allowed to warm to room temperature within 1 h. The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (1:1 hexane/EtOAc) afforded 5.3 mg (30%) of product as a colorless solid.

$R_f = 0.78$ (CH_2Cl_2).

m.p. 143 -145 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (tt, 6 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.73 (t, 6 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.37 (t, 6 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 4.67 (s, 6 H, CH_2), 7.04 - 7.22 (m, 12 H, Ar-H_{Ph}), 7.85 (d, 3 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$ Hz, Ar-H_{Py}), 7.94 - 8.09 (m, 12 H, Ar-H_{Pyr}), 8.10 - 8.20 (m, 9 H, Ar-H_{Pyr}), 8.23 (d, 3 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar-H_{Pyr}), 8.82 (s, 3 H, $\text{Ar-H}_{\text{core}}$).

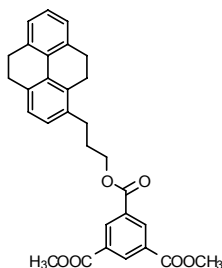
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.10$ ($\beta\text{-CH}_2$), 31.73 ($\alpha\text{-CH}_2$), 38.84 (CH_2), 64.98 ($\gamma\text{-CH}_2$), 123.74 (Ar-CH_{Py}), 124.86 (Ar-CH_{Py}), 124.88 (Ar-CH_{Py}), 124.89 (Ar-C), 124.99 (Ar-CH_{Py}), 125.15 (Ar-C), 125.86 (Ar-CH_{Py}), 126.84 (Ar-CH_{Py}), 127.49 (Ar-CH_{Py}), 128.19 (Ar-CH_{Py}), 128.53 (Ar-CH_{Ph}), 128.78 (Ar-CH_{Ph}), 129.14 (Ar-C), 130.18 (Ar-C), 130.86 (Ar-C), 131.35 (Ar-C), 131.38 (Ar-C), 134.43 ($\text{Ar-CH}_{\text{core}}$), 134.58 (Ar-C), 138.58 (Ar-C), 138.93 (Ar-C), 164.93 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 1245 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$; 1229 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$; 1206 [M] $^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{87}\text{H}_{66}\text{O}_6$ (1206.48): C, 86.54; H, 5.51. Found: C, 86.65; H, 5.60.

6.2.3.9 Compounds of Chapter 5.2.2

1,3-Dimethyl-5-[3-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)propyl] benzene-1,3,5-tricarboxylate (**66**)



Alcohol **54** (60.0 mg, 0.23 mmol) and DPTS (73.0 mg, 0.25 mmol) were added to a solution of monocarboxylic acid **65** (49.0 mg, 0.21 mmol) in a mixture of dry CH_2Cl_2 (5 mL) and dry DMF (0.6 mL) at room temperature. After 15 min EDC (47.5 mg, 0.25 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase

was separated and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH_2Cl_2) afforded 36.4 mg (36%) of the product as a colorless oil.

$R_f = 0.34$ (CH_2Cl_2).

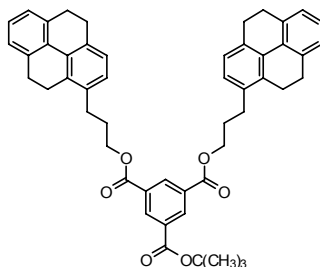
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (tt, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.82 - 2.98 (m, 10 H, 8 THPy- CH_2 + 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 4.01 (s, 6 H, CH_3), 4.47 (t, 2 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 7.01 - 7.19 (m, (m, 5 H, Ar- H_{THPy}), 8.89 (s, 3 H, Ar- H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.26$ (THPy- CH_2), 28.25 (THPy- CH_2), 28.47 (2 THPy- CH_2), 29.56 ($\alpha\text{-CH}_2$), 29.58 ($\beta\text{-CH}_2$), 52.64 (CH_3), 65.24 ($\gamma\text{-CH}_2$), 125.69 (Ar- CH_{THPy}), 125.71 (Ar- CH_{THPy}), 125.96 (Ar- CH_{THPy}), 127.04 (Ar- CH_{THPy}), 128.22 (Ar- CH_{THPy}), 130.87 (Ar-C), 130.97 (Ar-C), 131.24 (Ar-C), 131.45 (Ar-C), 133.42 (Ar-C), 133.79 (Ar-C), 134.54 (Ar-CH), 134.60 (Ar-CH), 135.25 (Ar-C), 135.74 (Ar-C), 136.05 (Ar-C), 164.94 ($\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{THPy}$), 165.43 (COOCH_3).

EI-MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 484 (10) $[\text{M}]^{+\bullet}$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (484.19): C, 74.36; H, 5.82. Found: C, 74.46; H, 5.88.

1-*tert*-Butyl-3,5-bis[3-(4,5,9,10-tetrahydropyren-1-yl)propyl] benzene-1,3,5-tricarboxylate (**68**)



Alcohol **54** (152.0 mg, 0.57 mmol) and DPTS (167.0 mg, 0.57 mmol) were added to a solution of dicarboxylic acid **67** (42.4 mg, 0.17 mmol) in a mixture of CH_2Cl_2 (6 mL) and DMF (1 mL) at room temperature. After 15 min EDC (108.8 mg, 0.57 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. Then the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 and washed twice with brine. The organic phase was separated and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (CH_2Cl_2) afforded 93.8 mg (74%) of the product as a colorless oil.

$R_f = 0.48$ (CH_2Cl_2).

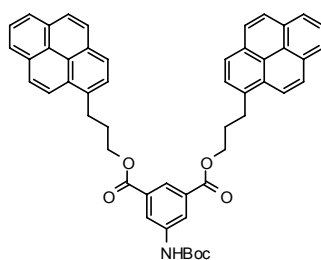
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.12 (tt, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.81 - 2.98 (m, 20 H, 16 THPy- CH_2 + 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 4.44 (t, 4 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.6$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 7.01 - 7.20 (m, 10 H, Ar- H_{THPy}), 8.84 - 8.90 (m, 3 H, Ar- H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.26$ (THPy- CH_2), 28.19 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.24 (THPy- CH_2), 28.47 (2 x THPy- CH_2), 29.54 ($\alpha\text{-CH}_2$), 29.61 ($\beta\text{-CH}_2$), 65.12 ($\gamma\text{-CH}_2$), 82.31 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.70 (Ar- CH_{THPy}), 125.95 (Ar- CH_{THPy}), 127.03 (Ar- CH_{THPy}), 128.26 (Ar- CH_{THPy}), 128.35 (Ar- CH_{THPy}) 130.87 (Ar-C), 130.97 (Ar-C), 131.25 (Ar-C), 133.12 (Ar-C), 133.43 (Ar-C), 133.79 (Ar-C), 134.04 (Ar-CH), 134.42 (Ar-CH), 135.25 (Ar-C), 135.73 (Ar-C), 136.04 (Ar-C), 164.08 ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 165.15 ($\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{THPy}$).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 797 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$; 781 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{O}_6$ (758.36): C, 80.71; H, 6.64. Found: C, 80.64; H, 6.82.

Bis(3-pyren-1-ylpropyl)-5-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]isophthalate (70a)



A solution of DCC (2.2 g, 10.4 mmol) in dry CH_2Cl_2 (9 mL) was added to a mixture containing dicarboxylic acid **69** (1.1 g, 3.9 mmol), alcohol **55** (2.5 g, 9.6 mmol) and DMAP (100 mg, 0.8 mmol) dissolved in a mixture of dry CH_2Cl_2 (25 mL) and dry DMF (10 mL). Then the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The precipitate was filtered off and the solution was washed twice with saturated NaHCO_3 and once with brine. The combined aqueous phases were extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic phases were dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation (5:1 hexane/EtOAc then CHCl_3) afforded 0.9 g (31%) of the product as a colorless oil.

$R_f = 0.39$ (CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.40 (tt, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.55 (t, 4 H, $^3J(\alpha, \beta) = 7.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.51 (t, 4 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.3$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 6.57 (br, s, 1 H, NHBoc), 7.91 (d, 2 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$ Hz, Ar- H_{Py}), 7.95 - 8.05 (m, 6 H, Ar- H_{Py}), 8.06 - 8.21 (m, 10 H, 8 x Ar- H_{Py} + 2 x Ar- H), 8.32 (d, 2 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}), 8.39 (m, 1 H, Ar- H).

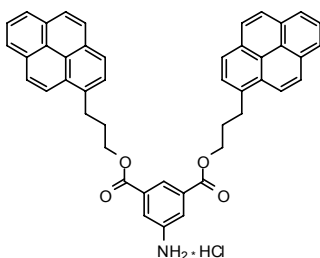
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.35$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.02 ($\alpha\text{-CH}_2$), 30.54 ($\beta\text{-CH}_2$), 64.97 ($\gamma\text{-CH}_2$), 123.12 (Ar-CH), 123.30 (Ar-CH), 124.77 (Ar-CH), 124.88 (Ar-CH), 124.89 (Ar-C),

124.94 (Ar-CH), 125.09 (Ar-C), 125.83 (Ar-CH), 126.72 (Ar-CH), 127.27 (Ar-CH), 127.45 (Ar-CH), 127.52 (Ar-CH), 128.67 (Ar-C), 129.98 (Ar-C), 130.86 (Ar-C), 131.39 (Ar-C), 131.41 (Ar-C), 135.33 (Ar-C), 138.95 (Ar-C), 152.32 (CONH), 165.53 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 804 [M + K]⁺; 788 [M + Na]⁺; 765 [M]⁺.

Elemental analysis calcd for C₅₁H₄₃NO₆ (765.31): C, 79.98; H, 5.66; N, 1.83. Found: C, 79.73; H, 5.72; N, 1.83.

Bis(3-pyren-1-ylpropyl)-5-aminoisophthalate hydrochloride (70b)



Concentrated HCl (8 mL, 37%) was added to a solution of the protected amine **70a** (0.62 g, 0.81 mmol) in THF (30 mL) at 0 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. Evaporation of the solvent *in vacuo* afforded 0.57 g (100%) of the product as a brown solid.

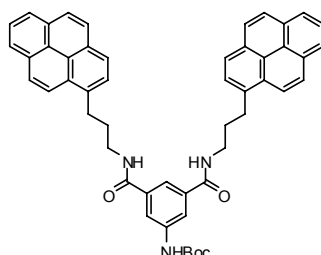
¹H-NMR (DMF): δ = 2.37 (tt, 4 H, β -CH₂), 3.62 (t, 4 H, ³J(α , β) = 7.2 Hz, α -CH₂), 4.52 t, 4 H, ³J(γ , β) = 6.3 Hz, γ -CH₂), 4.99 (br, s, NH), 7.88 (m, 2 H, Ar-H), 7.99 - 8.14 (m, 5 H, Ar-H), 8.16 (m, 4 H, Ar-H), 8.20 - 8.36 (m, 8 H, Ar-H), 8.50 (d, 2 H, ³J(H, H) = 9.3 Hz, Ar-H).

¹³C-NMR (DMF): δ = 29.45 (α -CH₂), 30.79 (β -CH₂), 64.63 (γ -CH₂), 119.93 (Ar-CH), 123.49 (Ar-CH), 124.71 (Ar-C), 124.85 (Ar-C), 124.99 (Ar-CH), 125.14 (Ar-CH), 25.15 (Ar-CH), 126.21 (Ar-CH), 126.77 (Ar-CH), 127.55 (Ar-CH), 127.62 (Ar-CH), 128.65 (Ar-C), 130.01 (Ar-C), 130.97 (Ar-C), 131.47 (Ar-C), 131.65 (Ar-C), 136.14 (Ar-C), 165.81 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 704 [M + K]⁺; 688 [M + Na]⁺; 665 [M]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₄₆H₃₅NO₄⁺: 665.2566, found 665.2549.

***tert*-Butyl-3,5-bis{[(3-pyren-1-ylpropyl)amino]carbonyl}phenylcarbamate (71a)**



HOBt (135.1 mg, 1.00 mmol) was added to a suspension of dicarboxylic acid **69** (100.5 mg, 0.36 mmol) in a mixture of dry CH₂Cl₂ (5 mL) and dry DMF (2.5 mL) at room temperature. The resulting mixture was stirred for 20 min then cooled to -30 °C and EDC (204.0 mg, 1.07 mmol) added. The resulting solution was stirred for 1 h at -30 °C and then allowed to warm to room temperature. After complete formation of the active ester (TLC), the mixture was again cooled to -30 °C. A mixture of ammonium salt **49b** (400.0 mg, 1.03 mmol) and dry NEt₃ (2 mL, 14.3 mmol) in dry MeOH (12 mL) was added dropwise to the active ester under vigorous stirring. The resulting mixture was stirred at -30 °C for 1 h, then allowed to warm to room temperature. The solution was washed twice with saturated NaHCO₃ and once with brine. The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. Chromatographic separation of the crude product (1:1 hexane/EtOAc) afforded 171.9 mg (63%) of a colorless solid.

$R_f = 0.11$ (hexane/EtOAc).

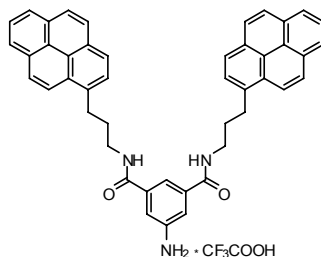
m.p. 142 - 145 °C.

¹H-NMR (DMF): $\delta = 1.54$ (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.22 (tt, 4 H, β -CH₂), 3.53 (t, 4 H, ³J(α , β) = 7.2 Hz, α -CH₂), 3.63 (m, 4 H, γ -CH₂), 8.06 - 8.12 (m, 4 H, Ar-H_{Py}), 8.15 (m, 1 H, Ar-H), 8.18 (m, 4 H, Ar-H_{Py}), 8.22 - 8.38 (m, 10 H, 8 x Ar-H_{Py} + 2 x Ar-H), 8.47 (d, 2 H, ³J(H, H) = 9.3 Hz, Ar-H_{Py}), 8.72 (t, 2H, ³J(H, H) = 5.1 Hz, NHCO), 9.71 (s, 1H, NHBoc).

¹³C-NMR (DMF): $\delta = 27.80$ (C(CH₃)₃), 30.63 (α -CH₂), 31.73 (β -CH₂), 39.73 (γ -CH₂), 79.47 (C(CH₃)₃), 119.57 (Ar-CH), 119.76 (Ar-CH), 123.62 (Ar-CH_{Py}), 124.74 (Ar-C), 124.85 (Ar-C), 124.92 (Ar-CH_{Py}), 125.07 (Ar-CH_{Py}), 125.12 (Ar-CH_{Py}), 126.18 (Ar-CH_{Py}), 126.68 (Ar-CH_{Py}), 127.42 (Ar-CH_{Py}), 127.61 (Ar-CH_{Py}), 127.65 (Ar-CH_{Py}), 128.58 (Ar-C), 129.90 (Ar-C), 130.99 (Ar-C), 131.48 (Ar-C), 136.46 (Ar-C), 136.88 (Ar-C), 140.41 (Ar-C), 153.29 (NHCOO), 166.74 (NHCO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z : 801 [M + K]⁺; 786 [M + Na]⁺; 763 [M]⁺;

monoisotopic mass calcd for C₅₁H₄₅N₃O₄⁺: 763.3410, found: 763.3390.

5-Amino-*N,N'*-bis(3-pyren-1-ylpropyl)isophthalamide trifluoroacetate (71b)

Boc protected amine **71a** (0.41 g, 0.54 mmol) was dissolved in CHCl_3 (8 mL), then TFA (4 mL) was added, and the reaction mixture stirred at room temperature for 20 min. Completion of the reaction was monitored by TLC. The solvent was removed *in vacuo* to afford 0.42 g (100%) of the product as a brown oil.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{DMF}$): δ = 2.21 (tt, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.50 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.62 (t, 4 H, $^3J(\gamma, \beta) = 6.9$ Hz, $\gamma\text{-CH}_2$), 7.59 - 7.65 (m, 2 H, Ar-H), 7.93 (m, 1 H, Ar-H), 7.97 - 8.08 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.11 (m, 4 H, Ar- H_{Py}), 8.14 - 8.28 (m, 8 H, Ar- H_{Py}), 8.40 (d, 2 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.3$ Hz, Ar- H_{Py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{DMF}$): δ = 31.67 ($\alpha\text{-CH}_2$), 32.59 ($\beta\text{-CH}_2$), 40.77 ($\gamma\text{-CH}_2$), 115.80 (Ar-CH), 117.32 (Ar-CH), 124.38 (Ar- CH_{Py}), 125.80 (Ar- CH_{Py}), 125.83 (Ar-C), 125.94 (Ar- CH_{Py}), 125.95 (Ar-C), 125.97 (Ar- CH_{Py}), 127.03 (Ar- CH_{Py}), 127.60 (Ar- CH_{Py}), 128.32 (Ar- CH_{Py}), 128.43 (Ar- CH_{Py}), 128.51 (Ar- CH_{Py}), 129.61 (Ar-C), 131.03 (Ar-C), 132.05 (Ar-C), 132.56 (Ar-C), 137.30 (Ar-C), 137.56 (Ar-C), 169.40 (CO).

MALDI-FT-MS (3-HPA): m/z (%) = 686 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$;

monoisotopic mass calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}^+$: 686.2784, found 686.2766.

7 Literatur

- ¹ a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*; VCH, Weinheim, **2001**.
b) J. M. J. Fréchet, D. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, VCH, Weinheim, **2001**.
c) C. A. Schalley, F. Vögtle, "Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Application in Materials and Life Sciences", *Top. Curr. Chem.* **2003**, 228.
e) S. Hecht, "Functionalizing the Interior of Dendrimers: Synthetic Challenges and Applications" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1047 - 1058.
- ² E. Buhlheimer, W. Wehner, F. Vögtle, "'Cascade"- and "nonskid-chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies", *Synthesis*, **1978**, 155 - 158.
- ³ D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules", *Polym. J.* **1985**, 17, 117 - 132.
- ⁴ P. G. de Gennes, H. Hervet, "Statistics of Starburst Polymers", *Phys. Lett. (Paris)* **1983**, 44, 351 - 360.
- ⁵ M. L. Lartigue, B. Donnadieu, C. Galliot, A. M. Caminade, and J. P. Majoral, "Large Dipole Moments of Phosphorus-Containing Dendrimers", *Macromolecules* **1997**, 30, 7335 - 7337.
- ⁶ J. P. Majoral, A. M. Caminade, "Divergent Approaches to Phosphorus-Containing Dendrimers and their Functionalization", *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 79 - 124.
- ⁷ a) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules", *Polym. J. (Tokyo)* **1985**, 17, 117 - 132.
b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "Dendritic Macromolecules: Synthesis of Starburst Dendrimers", *Macromolecules* **1986**, 19, 2466 - 2468.
- ⁸ a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, "Alkane Cascade Polymers Possessing Micellar Topology: Micellanoic Acid Derivatives", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 1176 - 1178.
b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, "Unimolecular Micelles", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 1178 - 1180.
- ⁹ C. Wörner, R. Mühlhaupt, "Polynitrile- and Polyamine-Functional Poly(trimethylene) imine Dendrimers", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1306 - 1308.
- ¹⁰ E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, "Poly(propylene imine) Dendrimers: Large-Scale Synthesis by Heterogeneously Catalyzed Hydrogenations", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1308 - 1311.
- ¹¹ U. M. Wiesler, K. Müllen, "Polyphenylene Dendrimers via Diels–Alder Reactions: The Convergent Approach", *Chem. Commun.* **1999**, 2293 - 2294.
- ¹² a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, "Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638 - 7647.
b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, "A New Convergent Approach to Monodisperse Dendritic Macromolecules", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010 - 1013.
- ¹³ a) Z. Xu, J. S. Moore, "Synthesis and Characterization of a High Molecular Weight Stiff Dendrimer", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 246 - 248.

- b) J. S. Moore, "Shape- Persistent Molecular Architecture of Nanoscale Dimension", *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402 - 413.
- ¹⁴ T. M. Miller, T. X. Neenan, "Convergent Synthesis of Monodisperse Dendrimers Based upon 1,3,5-Trisubstituted Benzenes", *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346 - 349.
- ¹⁵ a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, "Hyperbranched Macromolecules via a Novel Double-Stage Convergent Growth Approach", *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252 - 4261.
- b) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, "Phenylacetylene Dendrimers by the Divergent, Convergent, and Double-Stage Convergent Methods", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537 - 4550.
- c) H. Ihre, A. Hult, J. M. J., Fréchet, I. Gitsov, "Double-Stage Convergent Approach for the Synthesis of Functionalized Dendritic Aliphatic Polyesters Based on 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid", *Macromolecules* **1998**, *31*, 4061 - 4068.
- ¹⁶ M. Jikei, M.-A. Kakimoto, "Dendritic Aromatic Polyamides and Polyimides", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1293 - 1309.
- ¹⁷ a) R. B. Merrifield; "Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide", *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149 - 2154.
- b) R. B. Merrifield; "Solid Phase Synthesis", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 799 - 810.
- ¹⁸ V. Swali, N. J. Wells, G. J. Langley, M. Bradley, "Solid-Phase Dendrimer Synthesis and the Generation of Super-High-Loading Resin Beads for Combinatorial Chemistry", *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4902 - 4903.
- ¹⁹ I. R. Marsh, H. Smith M. Bradley, "Solid Phase Polyamine Linkers - Their Utility in Synthesis and the Preparation of Directed Libraries Against Trypanothione Reductase", *Chem. Commun.* **1996**, 941 - 942.
- ²⁰ Frontier Scientific Inc.
- ²¹ a) R. Haag, F. Kratz, "Polymer Therapeutics: Concepts and Applications", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1198 - 1215.
- b) M. J. Cloninger, "Biological Applications of Dendrimers", *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 742 - 748.
- b) P. Niederhafner, J. Šebstik, J. Ježek, "Peptide Dendrimers", *J. Peptide Sci.* **2005**, *11*, 757 - 788.
- ²² a) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, "Transition Metal Catalysis Using Functionalized Dendrimers", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828 - 1849.
- b) Y.-M. Chung, H.-K. Rhee, "Internal/External Use of Dendrimer in Catalysis", *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, *21*, 81 - 97.
- c) C. Douat-Casassus, T. Darbre, J.-L. Reymond, "Selective Catalysis with Peptide Dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7817 - 7826.
- ²³ a) E. R. Gillies, J. M. J. Fréchet, "Dendrimers and Dendritic Polymers in Drug Delivery", *Drug Discov. Today* **2005**, *10*, 35 - 44.
- b) T. Sakthivel, A. T. Florence, "Dendrimers & Dendrons: Facets of Pharmaceutical Nanotechnology", *Drug Deliv. Technol.* **2003**, *3*, 52 - 56.
- c) U. Boas, P. M. H. Heegaard, "Dendrimers in Drug Research", *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43 - 63.
- d) D. V. McGrath, "Dendrimer Disassembly as a New Paradigm for the Application of Dendritic Structures", *Mol. Pharm.* **2005**, *2*, 253 - 263.
- e) S. Fuchs, H. Otto, S. Jehle, P. Henklein, A. D. Schlüter, "Fluorescent Dendrimers with a Peptide Cathepsin B Cleavage Site for Drug Delivery Applications", *Chem. Commun.* **2005**, 1830 - 1832.

- ²⁴ H. Stephan, H. Spies, B. Johannsen, K. Gloe, U. Hahn, F. Vögtle, "Ein weit verzweigtes Transportsystem: Radiomarkierte intelligente Nanomoleküle für die Krebstherapie", *Wissenschaftlich-Technische Berichte, Mensch und Umwelt*, **2001/2002**, 29 - 34.
- ²⁵ a) H. Baigude, K. Katsuraya, K. Okuyama, T. Uryu, "Synthesis of Structurally-Controlled AIDS Vaccine Model with Glyco-Peptide Dendrimer Scaffolds", *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 684 - 691.
b) J. Bryan, "What role will dendrimer-based drug technology have in the future?", *Parm. J.* **2004**, *273*, 793 - 794.
- ²⁶ B. Misselwitz, H. Schmitt-Willich, W. Ebert, T. Frenzel, H.-J. Weinmann, "Pharmacokinetics of Gadomer-17: a new dendritic magnetic resonance contrast agent", *MAGMA* **2001**, *12*, 128 - 134.
- ²⁷ N. R. Luman, M. W. Grinstaff, "Synthesis and Aqueous Aggregation Properties of Amphiphilic Surface-Block Dendrimers", *Org. Lett* **2005**, *7*, 4863 - 4866.
- ²⁸ a) N. I. Boiko, A. I. Lysachkov, S. A. Ponomarenko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, "Synthesis and Comparative Studies of Carbosilane Liquid Crystalline Dendrimers with Chiral Terminal Mesogenic Groups", *Colloid Polym Sci.* **2005**, *283*, 1155 - 1162.
b) L. Gehringer, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, "Main-Chain Liquid-Crystalline Dendrimers Based on Amido-Core Moieties - Effect of the Core Structure", *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1696 - 1703.
c) M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, "Liquid-Crystalline Properties of Poly(propylene imine) Dendrimers Functionalized with Cyanobiphenyl Mesogens at the Periphery", *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456 - 2466.
- ²⁹ a) F. Loiseau, S. Campagna, A. Hameurlaine, W. Dehaen, "Dendrimers Made of Porphyrin Cores and Carbazole Chromophores as Peripheral Units. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Oxidation Behavior", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11352 - 11363.
b) F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, "Functional Dendrimers", *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987 - 1041.
- ³⁰ a) Astruc, Didier; Blais, Jean-Claude; Cloutet, Eric; Djakovitch, Laurent; Rigaut, Stephane; Ruiz, Jaime; Sartor, Valerie; Valerio, Christine. "The First Organometallic Dendrimers: Design and Redox Functions", *Top. Curr. Chem.* **2000**, *210*, 229 - 259.
b) A. J. Ruiz; B. Colette; A. Didier, "Assembly of Dendrimers with Redox-Active [$\text{CpFe}(\mu(3)\text{-CO})_4$] Clusters at the Periphery and their Application to Oxo-Anion and Adenosine-5'-triphosphate Sensing", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *45*, 132 - 136.
- ³¹ a) W. R. Dichtel, S. Hecht, J. M. J. Fréchet, "Functionally Layered Dendrimers: A New Building Block and Its Application to the Synthesis of Multichromophoric Light-Harvesting Systems", *Org. Lett* **2005**, *7*, 4451 - 4454.
b) O. Flomenbom, R. J. Amir, D. Shabat, J. Klafter, "Some New Aspects of Dendrimer Applications", *J. Lumin* **2005**, *111*, 315 - 325.
c) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, "Dendritic Encapsulation of Function: Applying Nature's Site Isolation Principle from Biomimetics to Materials Science", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 74 - 91.
- ³² M. Fischer, F. Vögtle, "Dendrimers: from Design to Application - a Progress Report", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 885 - 905.
- ³³ P. G. de Gennes, H. Hervet, "Statistics of "Starburst" Polymers", *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 351 - 360.
- ³⁴ A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, A. D. Tomalia, "Starburst Dendrimers. 5. Molecular Shape Control", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2339 - 2341.
- ³⁵ R. L. Lescanec, M. Muthukumar, "Configurational Characteristics and Scaling Behavior of Starburst, Molecules: A Computational Study", *Macromolecules* **1990**, *23*, 2280 - 2288.

- ³⁶ I. O. Götze, C. N. Likos, "Conformations of Flexible Dendrimers: A Simulation Study", *Macromolecules* **2003**, *36*, 8189 - 8197.
- ³⁷ M. Ballauff, C. N. Likos, "Dendrimers in Solution: Insight from Theory and Simulation", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2998 - 3020.
- ³⁸ D. Boris, M. Rubinstein, "A Self-Consistent Mean Field Model of a Starburst Dendrimer: Dense Core vs Dense Shell", *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251 - 7260.
- ³⁹ A. V. Lyulin, G. R. Davies, D. B. Adolf, "Brownian Dynamics Simulations of Dendrimers under Shear Flow", *Macromolecules* **2000**, *33*, 3294 - 3304.
- ⁴⁰ a) S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, "Distribution of End Groups within a Dendritic Structure: A SANS Study Including Contrast Variation", *Macromolecules* **2002**, *35*, 8098 - 8105.
b) B. J. Bauer, B. Hammouda, R. Briber, D. A. Tomalia, "Small-Angle Neutron Scattering from Solutions of Dendrimer Molecules: Intermolecular Interactions", *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, *67*, 340 - 341.
- ⁴¹ T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, "A SAXS Study of the Internal Structure of Dendritic Polymer Systems" *J. Polym. Sci. Part B* **1997**, *35*, 2913 - 2924.
- ⁴² U. Boas, P. M. H. Heegaard, "Dendrimers in Drug Research", *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43 - 63.
- ⁴³ P. Welch, M. Muthukumar, "Tuning the Density Profile of Dendritic Polyelectrolytes", *Macromolecules* **1998**, *31*, 5892 - 5897.
- ⁴⁴ S. De Backer, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. De Schryver, "Solvent Dependence of the Hydrodynamical Volume of Dendrimers with a Rubicene Core", *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5451 - 5455.
- ⁴⁵ a) M. Beinhoff, W. Weigel, W. Rettig, I. Bruedgam, H. Hartl, A. D. Schlüter, "Phenylene Alkylene Dendrons with Site-Specific Incorporated Fluorescent Pyrene Probes", *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6583 - 6591.
b) M. Beinhoff, W. Weigel, M. Jurczok, W. Rettig, C. Modrakowski, I. Brudgam, H. Hartl, A. D. Schlueter, "Synthesis and Spectroscopic Properties of Arene-Substituted Pyrene Derivatives as Model Compounds for Fluorescent Polarity Probes", *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *20*, 3819 - 3829.
c) C. Modrakowski, S. C. Flores, M. Beinhoff, A. D. Schlueter, "Synthesis of Pyrene Containing Building Blocks for Dendrimer Synthesis", *Synthesis* **2001**, *14*, 2143 - 2155.
d) W. Weigel, W. Rettig, M. Dekhtyar, C. Modrakowski, M. Beinhoff, A. D. Schlüter, "Dual Fluorescence of Phenyl and Biphenyl Substituted Pyrene Derivatives", *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5941 - 5947.
e) D. von Seggern, C. Modrakowski, C. Spitz, A. D. Schlüter, R. Menzel, "Charge Transfer Initiated by Optical Excitation in Diester Substituted Biphenylpyrene as a Function of the Solvent Characterized by Excited State Absorption Spectroscopy", *Chem. Phys.* **2004**, *302*, 193 - 202.
d) P. Milosevic, S. Hecht, "Design of Branched and Chiral Solvatochromic Probes: Toward Quantifying Polarity Gradients in Dendritic Macromolecules", *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5023 - 5026.
- ⁴⁶ a) C. Modrakowski, "Synthese von Dendrimeren mit generationsspezifisch eingebauten solvatochromen Fluoreszenzsonden", *Dissertation*, Freie Universität Berlin **2002**.
b) M. Beinhoff, "Grundlegende Arbeiten zu spärlichen Phenyl-alkylen-Dendrimeren mit generationsspezifisch eingebauten fluoreszierenden Solvatationssonden auf Pyrenbasis", *Dissertation*, Freie Universität Berlin Berlin **2002**.
- ⁴⁷ M. R. Wasielewski, "Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis", *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435 - 461.
- ⁴⁸ H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, "Long-Range Photoinduced Through-Bond Electron Transfer and Radiative Recombination

- via Rigid Nonconjugated Bridges: Distance and Solvent Dependence'', *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258 - 3269.
- ⁴⁹ S. Delmond, J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, ''Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in Planar vs. Twisted Donor-Acceptor Terphenyls'', *J. Photochem. Photobiol A: Chem* **1997**, *105*, 135 - 148.
- ⁵⁰ All photophysical measurements were done by AG Prof. Dr. W. Rettig and Dr. W. Weigel at Humboldt Universität Berlin.
- ⁵¹ a) F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, V. Balzani, ''Coordination of Co²⁺ Ions in the Interior of Poly(propylene amine) Dendrimers Containing Fluorescent Dansyl Units in the Periphery'', *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10398 - 10404.
- b) S. Fuchs, T. Kapp, H. Otto, T. Schöneberg, P. Franke, R. Gust, A. D. Schlüter, ''A Surface-Modified Dendrimer Set for Potential Application as Drug Delivery Vehicles: Synthesis, In Vitro Toxicity, and Intracellular Localization'', *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1167 - 1192.
- c) S. Fuchs, H. Otto, S. Jehle, P. Henklein, A. D. Schlüter, ''Fluorescent dendrimers with a peptide cathepsin B cleavage site for drug delivery applications'', *Chem. Commun.* **2005**, 1830 - 1832.
- ⁵² a) I. Akai, H. Nakao, K. Kanemot, T. Karasawa, H. Hashimoto, M. Kimura, ''Rapid energy transfer in Light-Harvesting Small Dendrimers'', *J. Lumin.* **2005**, *112*, 449 - 453.
- b) T. Imaoka, R. Tanaka, S. Arimoto, M. Sakai, M. Fujii, K. Yamamoto, ''Probing Stepwise Complexation in Phenylazomethine Dendrimers by a Metallo-Porphyrin Core'', *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13896 - 13905.
- ⁵³ F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, ''Dendrimers with a Photoactive and Redox-Active [Ru(bpy)₃]²⁺-Type Core: Photophysical Properties, Electrochemical Behavior, and Excited-State Electron-Transfer Reactions'', *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6290 - 6298.
- ⁵⁴ a) T. D. M. Bell, S. Habuchi, S. Masuo, I. Österling, K. Müllen, P. Tinnefeld, M. Sauer, M. van der Auweraer, J. Hofkens, F. C. De Schyver, ''Single Photon Emission from a dendrimer Containing Eight Perylene Diimide Chromophores'', *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1169 - 1173.
- b) J. Pan, W. Zhu, S. Li, W. Zeng, Y. Cao, H. Tian, ''Dendron-Functionalized Perylene Diimides with Carrier-Transporting Ability for Red Luminescent Materials'', *Polymer* **2005**, *46*, 7658 - 7669.
- ⁵⁵ A. Momotake, T. Arai, ''Water-Soluble Azobenzene Dendrimers'', *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4131 - 4134.
- ⁵⁶ D. M. Domański, B. Klajnert, M. Bryszewska, ''Incorporation of Fluorescent Probes into PAMAM Dendrimers'', *Bioelectrochemistry* **2004**, *63*, 193 - 197.
- ⁵⁷ C. Hawker, K. L. Wooley, J. M. Fréchet, ''Solvatochromism as a Probe of the Microenvironment in Dendritic Polyethers: Transition from an Extended to a Globular Structure'', *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375 - 4376.
- ⁵⁸ J. M. Riley, S. Alkan, A. Chen, M. Shapiro, W. A. Khan, W. R. Murphy, Jr., J. E. Hanson, ''Pyrene-Labeled Poly(aryl ether) Monodendrons: Synthesis, Characterization, Diffusion Coefficients, and Photophysical Studies'', *Macromolecules* **2001**, *34*, 1797 - 1809.
- ⁵⁹ M. Ogawa, A. Momotake, T. Arai, ''Water-soluble Poly(aryl ether) Dendrimers as a Potential Fluorescent Detergent to Form Micelles at Very Low CMCV, Tetrahedron Lett. **2004**, *45*, 8515 - 8518.
- ⁶⁰ D. K. Smith, L. Müller, ''Dendritic Biomimicry: Microenvironmental Effects on Tryptophan Fluorescence'', *Chem. Commun.* **1999**, 1915 - 1916.
- ⁶¹ C. M. Cardona, T. Wilkes, W. Ong, A. E. Kaifer, T. D. McCarley, S. Pandey, G. A. Baker, M. N. Kane, S. N. Baker, F. V. Bright, ''Dendrimers Functionalized with a Single Pyrene Label: Synthesis, Photophysics, and Fluorescence Quenching'', *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8649 - 8656.

- 62 S. Pandey, R. A. Redden, K. A. Fletcher, D. Y. Sasaki, E. A. Kaifer, G. A. Baker, "Generation and pH Dependent Superquenching of Poly(amido) carboxylate Dendrons Hosting a Single "focal point" Pyrene", *Chem. Commun.* **2004**, 11, 1318 - 1319.
- 63 C. M. Cardona, J. Alvarez, A. E. Kaifer, T. D. McCarley, S. Pandey, G. A. Baker, N. J. Bonzagni, F. V. Bright, "Dendrimers Functionalized with a Single Fluorescent Dansyl Group Attached "Off Center": Synthesis and Photophysical Studies", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6139 - 6144.
- 64 S. K. Mohanty, S. Thirunavukarasu, S. Baskaran, A. K. Mishra, "Self-Association of Protected Newkome-Type Second-Generation Dendrimers at Nanomolar Level Concentrations in Aqueous Solution", *Macromolecules* **2004**, 37, 5364 - 5369.
- 65 S. V. Aathimanikandan, B. S. Sandanaraj, C. G. Arges, C. J. Bardeen, S. Thayumanavan, "Effect of Guest Molecule Flexibility on Access to Dendritic Interiors", *Org. Lett.* **2005**, 7, 2809 - 2812.
- 66 R. Wilken, J. Adams, "End-Group Dynamics of Fluorescently Labeled dendrimers", *Macrom. Rapid Commun.* **1997**, 18, 659 - 665.
- 67 L. A. Baker, R. M. Crooks, "Photophysical Properties of Pyrene-Functionalized Poly(propylene imine) Dendrimers", *Macromolecules* **2000**, 33, 9034 - 9039.
- 68 T. D. James, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, "A Saccharide 'Sponge'. Synthesis and Properties of a Dendritic Boronic Acid", *Chem. Commun.* **1996**, 705 - 706.
- 69 G. M. Stewart, M. A. Fox, "Chromophore-Labeled Dendrons as Light Harvesting Antennae", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4354 - 4360.
- 70 M. Aydinli, M. Tuta, B. Atasoy, Ö. A. Bozdemir, "Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether) Dendritic Structures Functionalized with Coumarin Derivatives", *React. Funct. Polym.* **2005**, 65, 317 - 327.
- 71 S. Hecht, "Functionalizing the Interior of Dendrimers: Synthetic Challenges and Applications", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1047 - 1058.
- 72 K. Sivanandan, S. V. Aathimanikandan, C. G. Arges, C. J. Bardeen, S. Thayumanavan, "Probing Every Layer in Dendrons", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2020 - 2021.
- 73 M. Séverac, J. Leclaire, P. Sutra, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, "A New Way for the Internal Functionalization of Dendrimers", *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3019 - 3022.
- 74 T. Polivka, V. Sundström, "Ultrafast Dynamics of Carotenoid Excited States-From Solution to Natural and Artificial Systems", *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2021 - 2071.
- 75 V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, "Designing Dendrimers Based on Transition-Metal Complexes. Light-Harvesting Properties and Predetermined Redox Patterns", *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 26 - 34.
- 76 Z. Xu, J.S. Moore, "Design and synthesis of a convergent and directional molecular antenna", *Acta Polymer* **1994**, 45, 83 - 87.
- 77 J. S. Melinger, Y. Pan, V. D. Kleiman, Z. Peng, B. L. Davis, D. McMorrow, M. Lu, "Optical and Photophysical Properties of Light-Harvesting Phenylacetylene Monodendrons Based on Unsymmetrical Branching", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12002 - 12012.
- 78 E. Atas, Z. Peng, V. D. Kleiman, "Energy Transfer in Unsymmetrical Phenylene Ethynylene Dendrimers", *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13553 - 13560.
- 79 J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Fréchet, "Cascade Energy Transfer in a Conformationally Mobile Multichromophoric Dendrimer", *Chem. Commun.* **2002**, 2605 - 2607.
- 80 W. R. Dichtel, S. Hecht, J. M. J. Fréchet, "Functionally Layered Dendrimers: A New Building Block and Its Application to the Synthesis of Multichromophoric Light-Harvesting Systems", *Org. Lett.* **2005**, 7, 4451 - 4454.
- 81 a) T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, "Shape-Persistent, Fluorescent Polyphenylene Dyads and a Triad for Efficient Vectorial Transduction of Excitation Energy", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1900 - 1904.

- b) T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, "Synthesis and Characterization of Dendritic Multichromophores Based on Rylene Dyes for Vectorial Transduction of Excitation Energy", *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1398 - 1414.
- c) R. Métivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basche, Energy Transfer Rates and Pathways of Single Donor Chromophores in a Multichromophoric Dendrimer Built around a Central Acceptor Core, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14364 - 14365.
- d) E. V. Andreitchenko, C. G. Clark, Jr., R. E. Bauer, G. Lieser, K. Müllen, "Pushing the Synthetic Limit: Polyphenylene Dendrimers with "Exploded" Branching Units-22-nm-Diameter, Monodisperse, Stiff Macromolecules", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6348 - 6354.
- e) M. Cotlet, T. Vosch, S. Habuchi, T. Weil, K. Müllen, J. Hofkens, F. De Schryver, "Probing Intramolecular Förster Resonance Energy Transfer in a Naphthaleneimide-Peryleneimide-Terrylenediimide-Based Dendrimer by Ensemble and Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9760 - 9768.
- ⁸² U. Hahn, M. Gorka, F. Vögtle, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, "Light-Harvesting Dendrimers: Efficient Intra and Intermolecular Energy-Transfer Processes in a Species Containing 65 Chromophoric Groups of Four Different Types", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3595 - 3598.
- ⁸³ N. D. McClenaghan, F. Loiseau, F. Puntoriero, S. Serroni, S. Campagna, "Light-Harvesting Metal Dendrimers Appended with Additional Organic Chromophores: a Tetranuclear Heterometallic First-Generation Dendrimer Exhibiting Unusual Absorption Features", *Chem. Commun.* **2001**, 2634 - 2635.
- ⁸⁴ M. R. Wasielewski, "Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis", *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435 - 461.
- ⁸⁵ a) A. Hamiman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, "Multistep Electron Transfer between Porphyrin Modules Assembled around a Ruthenium Center", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9461 - 9472.
b) I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, "Porphyrinic Dyads and Triads Assembled around Iridium(III) Bis-terpyridine: Photoinduced Electron Transfer Processes", *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5507 - 5517.
c) K. Moon, J. Grinstaff, D. Sobransingh, A. E. Kaifer, "Cucurbit[8]uril-Mediated Redox-Controlled Self-Assembly of Viologen-Containing Dendrimers", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *41*, 5496 - 5499.
- ⁸⁶ M. Ratner, "Photochemistry: Electronic Motion in DNA", *Nature* **1999**, *397*, 480 - 481.
- ⁸⁷ a) M. D. Newton, N. Sutin, "Electron Transfer Reactions in Condensed Phases", *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437 - 480.
b) M. D. Newton, "Quantum Chemical Probes of Electron-Transfer Kinetics: The Nature of Donor-Acceptor Interactions", *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767 - 792.
c) D. Rana, G. Gangopadhyay, "Theoretical Studies of Electron Transfer Through Dendrimeric Architecture", *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044909-1 - 044909-14.
- ⁸⁸ a) S. S. Isied, M. Y. Ogawa, J. F. Wishart, "Peptide-Mediated Intramolecular Electron Transfer: Long-Range Distance Dependence", *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 381 - 394.
b) P. Chen, T. J. Meyer, "Medium Effects on Charge Transfer in Metal Complexes", *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439 - 1477.
- ⁸⁹ M. Lor, J. Thielemans, L. Viaene, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, C. Hampel, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, "Photoinduced Electron Transfer in a Rigid First Generation Triphenylamine Core Dendrimer Substituted with a Peryleneimide Acceptor", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9918 - 9925.
- ⁹⁰ F.C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaerea, E. Herman, P. A. Onkelinx, J.W. Verhoeven, J. Gelan, "Photophysics of Linked Donor-Acceptor Systems: Through-Space and Through-Bond Interactions", *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *82*, 171 - 179.

- ⁹¹ a) M. Lor, J. Thielemans, L. Viaene, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, C. Hampel, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, "Photoinduced Electron Transfer in a Rigid First Generation Triphenylamine Core Dendrimer Substituted with a Peryleneimide Acceptor", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9918 - 9925.
- b) M. Lor, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, E. Fron, L. Viaene, M. Cotlet, T. Weil, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, "Direct Proof of Electron Transfer in a Rigid First Generation Triphenyl Amine Core Dendrimer Substituted with a Peryleneimide Acceptor", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 501 - 510.
- ⁹² C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, "Anomalous Shift in the Fluorescence Spectra of a High-Generation Dendrimer in Nonpolar Solvents", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1633 - 1635.
- ⁹³ G. M. Stewart, M. A. Fox, "Chromophore-Labeled Dendrons as Light Harvesting Antennae", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354 - 4360.
- ⁹⁴ T. H. Ghaddar, J. F. Wishart, D. W. Thompson, J. K. Whitesell, M. A. Fox, "A Dendrimer-Based Electron Antenna: Paired Electron-Transfer Reactions in Dendrimers with a 4,4'-Bipyridine Core and Naphthalene Peripheral Groups", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8285 - 8289.
- ⁹⁵ a) P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, W. M. Müller, U. Müller, U. Hahn, F. Osswald, F. Vögtle, "Dendrimers with a 4, 4'-Bipyridinium Core and Electron-Donor Branches. Electrochemical and Spectroscopic Properties", *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 989 - 993.
- ⁹⁶ W. Ong, J. Grindstaff, D. Sobransingh, R. Toba, J. M. Quintela, C. Peinador, A. E. Kaifer, "Electrochemical and Guest Binding Properties of Fréchet- and Newkome-Type Dendrimers with a Single Viologen Unit Located at Their Apical Positions", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3353 - 3361.
- ⁹⁷ R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, "Photoinduced Electron Transfer Reactions through Dendrimer Architecture", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3978 - 3979.
- ⁹⁸ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 564.
- ⁹⁹ a) N. S. Hush, "Adiabatic Theory of Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions in Solutions", *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 557 - 580.
- b) R. A. Marcus, "Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155 - 196.
- c) J. Mattay, "Charge Transfer and Radical Ions in Photochemistry", *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 825 - 845.
- ¹⁰⁰ D. Rehm, A. Weller, "Bindungszustand und Fluoreszenzspektren von Hetero-Excimeren", *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1970**, *69*, 183 - 200.
- ¹⁰¹ D. Rehm, A. Weller, "Kinetik und Mechanismen der Elektronübertragung bei der Fluoreszenzlöschung in Acetonitril", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834 - 839.
- ¹⁰² D. Rehm, A. Weller, "Bindungszustand und Fluoreszenzspektren von Hetero-Excimeren", *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1970**, *69*, 183 - 200.
- ¹⁰³ G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim, **1993**.
- ¹⁰⁴ W. Weigel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁰⁵ a) E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, "Convergent Synthesis of Monodisperse Aryl Ester Dendrimers", *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 775 - 777.
- b) T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, "Synthesis of Four Generations of Monodisperse Aryl Ester Dendrimers Based on 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid", *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143 - 3148.
- ¹⁰⁶ J. Otera, *Esterfication*, VCH, Weinheim, **2003**.
- ¹⁰⁷ a) H. A. Dieck, R. F. Heck, "Organophosphinepalladium Complexes as Catalysts for Vinyllic Hydrogen Substitution Reactions", *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133 - 1136.

- b) G. T. Crisp, "Variations on a Theme-Recent Developments on the Mechanism of the Heck Reaction and their Implications for Synthesis, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427 - 436.
- ¹⁰⁸ J. K. Stille, "The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)]", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508 - 52.
- ¹⁰⁹ a) N. Miura, A. Suzuki, "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Organoboron Compounds", *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457 - 2483.
- b) A. Suzuki, "Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998", *J. Organom. Chem.* **1999**, 576, 147 - 168.
- c) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, "Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis", *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633 - 9695.
- ¹¹⁰ S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, "The B-Alkyl Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4544 - 4568.
- ¹¹¹ a) M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, "Soluble Poly(para-phenylene)s. 2. Improved Synthesis of Poly(para-2,5-di-n-hexylphenylene) via Pd-Catalysed Coupling of 4-Bromo-2,5-di-n-hexylbenzeneboronic acid", *Polymer* **1989**, 30, 1060 - 1062.
- b) S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A. Dieter Schlüter, "Improved Suzuki Polycondensation: A Diiodo Versus a Dibromo Monomer", *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 139 - 142.
- c) A. D. Schlüter, "The Tenth Anniversary of Suzuki Polycondensation (SPC)", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1533 - 1556.
- d) R. M. Kandre, F. Kutzner, H. Schlaad, A. D. Schlüter, "Synthesis of High Molecular Weight Amphiphilic Polyphenylenes by Suzuki Polycondensation", *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1610 - 1618.
- ¹¹² N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, "Palladium-Catalyzed Inter- and Intramolecular Cross-Coupling Reactions of B-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane Derivatives with 1 Halo-1-alkenes or Haloarenes. Syntheses of Functionalized Alkenes, Arenes, and Cycloalkenes via a Hydroboration-Coupling Sequence", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 314 - 321.
- ¹¹³ K. Matos, J. A. Soderquist, "Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies", *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 461 - 470.
- ¹¹⁴ J. Otera, *Esterfication*, VCH, Weinheim, **2003**.
- ¹¹⁵ Makrolide sind eine relativ neue Gruppe von Antibiotika. Sie wirken bakteriostatisch durch Hemmung des Enzyms Translokase damit durch Proteinbiosynthese von Bakterien.
- ¹¹⁶ B. Neises, W. Steglich, "Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 522 - 524.
- ¹¹⁷ J. C. Sheehan, G. P. Hess, "A New Method of Forming Peptide Bonds", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 77, 1067 - 1068.
- ¹¹⁸ J. S. Moore, S. I. Stupp, "Room Temperature Polyesterification", *Macromolecules* **1990**, 23, 65 - 70.
- ¹¹⁹ Y. Hirayama, Y. Sakamoto, K. Yamaguchi, S. Sakamoto, M. Iwamura, "Synthesis of Polyester Dendrimers and Dendrons Starting from Michael Reaction of Acrylates with 3-Hydroxyacetophenone", *Tetrahedron. Lett.*, **2005**, 46, 1027 - 1030.
- ¹²⁰ M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, "Recent Developments in the Carbodiimide Chemistry", *Tetrahedron*, **1981**, 37, 233 - 284.
- ¹²¹ M. Bodansky, *Principles of Peptide Synthesis*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, **1993**.
- ¹²² C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, "Amide bond formation and peptide coupling", *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10827 - 10852.

- ¹²³ M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, "Recent Developments in the Carbodiimide Chemistry", *Tetrahedron*, **1981**, 37, 233 - 284.
- ¹²⁴ J. C. Sheehan, G. P. Hess, "A New Method of Forming Peptide Bonds", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 77, 1067 - 1068.
- ¹²⁵ F. Sweet, N. K. Adair, "Synthesis of an Affinity Chromatography Column Designd for Recovery of Labile Proteins", *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1975**, 63, 99 - 105.
- ¹²⁶ W. König, R. Geiger, "Eine neue Methode zur Synthese von Peptiden: Aktivierung der Carboxylgruppe mit Dicyclohexylcarbodiimid unter Zusatz von 1-Hydroxy-benzotriazol", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1970**, 103, 788 - 798.
- ¹²⁷ R. Chinchilla, D. J. Dodsworth, C. Nájera, J. M. Soriano, "Ammonium salts from polymer-bound *N*-hydroxysuccinimide as solid-supported reagents for EDC-mediated amidations", *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 463 - 466.
- ¹²⁸ J. Coste, D. Le-Nguyen, B. Castro, "A New Peptide Coupling Reagent Devoid of Toxic By-Product", *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 205 - 208.
- ¹²⁹ L. A. Carpino, "1-Hydroxy-7-azabenzotriazole. An Efficient Peptide Coupling Additive", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4397 - 4398.
- ¹³⁰ V Hensel, A. D. Schlüter, "A Cyclotetraicosaphenylene", *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 421 - 429.
- ¹³¹ A. Kamatani, L. E. Overman, "A Suzuki Coupling Method for Directly Introducing a Protected α -Aminoethyl Group into Arenes and Alkenes. Convenient Synthesis of Phenethyl and Homoallylic Amines", *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8743 - 8744.
- ¹³² A. M. Felix, E. P. Heimer, T. J. Lambros, C. Tzougraki, J. Meienhofer, "Rapid Removal of Protecting Groups from Peptides by Catalytic Transfer Hydrogenation with 1,4-Cyclohexadiene", *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4194 - 4196.
- ¹³³ S. Friedrich-Bochnitschek, H. Waldmann, H. Kunz, "Allyl Esters as Carboxy Protecting Groups in the Synthesis of *O*-Glycopeptides", *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 751 - 756.
- ¹³⁴ R. Deziel, "Mild Palladium (0)-Catalyzed Deprotection of Allyl Esters. A Useful Application in the Synthesis of Carbapenems and other β -Lactam Derivatives", *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4371 - 4372.
- ¹³⁵ H. X.Zhang, F. Guibé, G. Balavolne, "Selective Palladium-Catalyzed Deprotection of the Allyl and Allyloxycarbonyl Groups in Phosphate Chemistry and in the Presence of Propargyl and Propargyloxycarbonyl Groups", *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 623 - 626.
- ¹³⁶ As an example for various allyl protection groups, see: F. Guibé, "Allylic Protecting Groups and Their Use in a Complex Environment Part II: Allylic Protecting Groups and their Removal through Catalytic Palladium π -Allyl Methodology", *Tetrahedron* **1998**, 54, 2967 - 3042.
- ¹³⁷ M. Honda, H. Morita, I. Nagakura, "Deprotection of Allyl Groups with Sulfinic Acids and Palladium Catalyst", *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8932 - 8936.
- ¹³⁸ B. G. de la Torre, J. L. Torres, E. Bardají, P. Clapés, N. Xaus, X. Jorba, S. Calvet, F. Albericio, G. Valencia, "Improved Method for the Synthesis of *O*-Glycosylated Fmoc Amino Acids to be Used in Solid-Phase Glycopeptide Synthesis (Fmoc = Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl)", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 965 - 967.
- ¹³⁹ S. Müller, "Surface-Functionalized Dendrimers with Potential Application for Anticancer-Therapy: Synthesis and in vitro Cytotoxicity", *Dissertation*, Freie Universität Berlin **2004**.
- ¹⁴⁰ J. J. S. Lamba, J. M. Tour, "Imine-Bridged Planar Poly(*p*-phenylene) Derivatives for Maximization of Extended π -Conjugation. The Common Intermediate Approach", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11723 - 11736.
- ¹⁴¹ T. Matsuda, M. Sugimoto, H. Yoshiara, "Hydrogenation of 1,3-Butadiene over CaO Catalyst Treated with Methanol", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 552 - 558.

- ¹⁴² Markush structure: (generic structure) structure formula to describe a complete class of compounds with diverse, general defined structure elements or residues.
- ¹⁴³ T. Nakada, M. Yoshinobu, N. Takagaki, Y. Shimizu, S. Takeda, T. Kitamura (Daisow Co Ltd, Japan) JP 1992-91342, **1993**.
- ¹⁴⁴ P. J. Kocięński, *Protecting Groups*, 3rd Ed. Thieme, Stuttgart, 2004.
- ¹⁴⁵ E. R. Zubarev, M. U. Pralle, E. D. Sone, S. I. Stupp, "Self-Assembly of Dendron Rodcoil Molecules into Nanoribbons", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4105 - 4106.
- ¹⁴⁶ N. R. Luman, K. A. Smeds, M. W. Grinstaff, "The Convergent Synthesis of Poly(glycerol-succinic acid) Dendritic Macromolecules", *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5618 - 5626.
- ¹⁴⁷ T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd Ed. Wiley, New York, 1999.
- ¹⁴⁸ A. A. Denholm, L. Jennens, S. V. Ley, A. Wood, "Chemistry of Insect Antifeedants from *Azadirachta Indica* (Part 19): A Potential Relay Route for the Synthesis of Azadirachtin", *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6591 - 6604.
- ¹⁴⁹ M. Yamashita, "A Convenient Synthesis of Ethers from Alcohols and Alkyl Halides Catalysed by Bis[acetylacetonato]nickel", *Communications*, **1977**, 803.
- ¹⁵⁰ V. S. Rao, S. Perlin, "Removal of O-Benzyl Protecting-groups of Carbohydrate Derivatives by Catalytic, Transfer Hydrogenation", *Carbohydr. Res.* 1980, *83*, 175 - 177.
- ¹⁵¹ a) T. Förster, K. Kasper, "Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens", *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **1955**, *59*, 976 - 980.
b) T. Förster, "Excimers", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 333 - 343.
- ¹⁵² Simulation was done with the program Insight II (2000) by Dr. O. Lukin, ETH Zürich **2006**.
- ¹⁵³ F. Hirayama, "Intramolecular Excimer Formation. I. Diphenyl and Triphenyl Alkanes", *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3163 - 3171.
- ¹⁵⁴ H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie* 3. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, S. 307 - 312.
- ¹⁵⁵ J. B. Corbell, J. J. Lundquist, E. J. Toone, "A Comparison of Biological and Calorimetric Analyses of Multivalent Glycodendrimer Ligands for Concanavalin A", *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 95 - 111.
- ¹⁵⁶ H. Volkmann, H. Becker, M. Corel, H. Streeck, "Pyrene and its Derivatives", *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1 - 159.
- ¹⁵⁷ S. M. Dimick, S. C. Powell, S. A. McMahon, D. N. Moothoo, J. H. Naismith, E. J. Toone, "On the Meaning of Affinity: Cluster Glycoside Effects and Concanavalin A", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10286 - 10296.
- ¹⁵⁸ H. M. P. Chen, D. Katsis, S. H. Chen, "Deterministic Synthesis and Optical Properties of Glassy Chiral-Nematic Liquid Crystals", *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2534 - 2542.
- ¹⁵⁹ T. Förster, "Excimers", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 333 - 343.
- ¹⁶⁰ J. M. Robertson, J. G. White, "The Crystal Structure of Pyrene. A Quantitative X-Ray Investigation", *J. Chem. Soc.* **1947**, 358 - 368.
- ¹⁶¹ J. B. Birks, A. A. Kazzaz, "Experimental determination of the Pyrene Crystal Excimer Interaction Potential", *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 307 - 308.
- ¹⁶² a) N. Mataga, Y. Murata, "Electron Donor-Acceptor Interactions in the Fluorescent State of Tetracyanobenzene-Aromatic Hydrocarbon Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3144 - 3152.

-
- b) W. Schuddeboom, T. Scherer, J. M. Warman, J. W. Verboeven, "Formation of Extended and Folded Charge Separated States of Donor-Spacer-Acceptor Molecules with Flexible and Semirigid α -Bond Spacers", *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13092 - 13098.
- ¹⁶³ M. Gordon, W. R. Ware, *The Exciplex*, Academic Press, New York, **1975**.
- ¹⁶⁴ J. Bitta, S. Kubik, "Cyclic Hexapeptides with Free Carboxylate Groups as New Receptors for Monosaccharides", *Org. Lett.* **2001**; *3*, 2637 - 2640.
- ¹⁶⁵ S. R. Meech, D. Philipps, "Photophysics of Some Common Fluorescence Standards", *J. Photochem.* **1983**, *23*, 193 - 217.
- ¹⁶⁶ D. R. Coulson, "Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)", *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121 - 124.