

Responsive Materialien auf Basis von Pyren

Dissertation

**zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes**

vorgelegt von

Andreas Peter Kapf, M.Sc.

Saarbrücken, 2019

Tag des Kolloquiums: 13.12.2019
Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick
Berichterstatter: Prof. Dr. Gerhard Wenz
Prof. Dr. Gregor Jung
Vorsitz: Prof. Dr. Johann Jauch
Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis zum April 2019 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerhard Wenz an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Alkoxy-modifizierte 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetra(arylethynyl)pyrene mittels einer einfachen SONOGASHIRA-Kupplungs-Methode synthetisiert und die Kristallstruktur sowie die photophysikalischen Eigenschaften abhängig vom Substitutionsmuster untersucht. Anhand der Einkristallstrukturen wurden eine koplanare Ausrichtung benachbarter Moleküle sowie das Auftreten von π - π -Wechselwirkungen in der molekularen Packung der Pyrene beobachtet. Weiterhin wurde festgestellt, dass die thermischen Eigenschaften und die kristalline Struktur sowie das Aggregationsverhalten maßgeblich vom Substitutionsmuster am Pyrenkern beeinflusst werden. Die Wahl der Substituenten übte ebenfalls Einfluss auf das Emissionsverhalten aus.

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit neue Einkomponenten Sensoren auf Basis von Pyren-modifizierten Polymeren für die selektive Detektion von Proteinen hergestellt. In wässrigen Lösungen wurde aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den DMAEMA- und Pyren-Einheiten die Bildung von Polymeraggregaten beobachtet, welche das Auftreten von zwei Emissionsbanden bei 394 und 488 nm bewirken. Durch Erstellen eines optischen Fingerabdrucks anhand der Intensitätsänderungen der Monomer- und Excimeremission des Pyrens und der Auswertung mittels linearer Diskriminanzanalyse (LDA), konnten verschiedene Metall- und Nichtmetallproteine selektiv differenziert werden.

Abstract

In this work the influence of the substitution pattern on the photophysical properties and the crystalline structure of novel alkyloxy modified 2,7-di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetra(arylethynyl)pyrenes were studied. The pyrene derivatives have been synthesized by a straightforward SONOGASHIRA coupling methodology. A coplanar stacking of chromophores stabilized by π - π -interactions in the crystal structure was revealed by single-crystal X-ray and computational analyses. The aggregation behavior, the thermal properties and the crystalline packing were strongly influenced by the number and chainlength of the attached alkylether substituents in the periphery of the pyrene core. The choice of different substituents also effected the emission properties.

Furthermore, this work presents the synthesis of a novel pyrene-based polymer and its application as an efficient protein sensor. Hydrophobic interactions between the pyrene groups and/or uncharged DMAEMA moieties led to the formation of polymer aggregates in aqueous solution. This aggregation behavior resulted in a dual emissive state with a pyrene monomer emission at 394 nm and the characteristic red-shifted excimer fluorescence at 488 nm. The specific discrimination of various non-metallo- and metallo proteins was realized by using an optical fingerprint approach combined with linear discriminant analysis (LDA) based on the spectral changes of both emission intensities caused by non-specific interactions with the analyte.

1	EINLEITUNG	8
1.1	Eigenschaften und Anwendungen von Pyren	8
1.2	Organische Emitter-Materialien	15
1.3	Spezifische Proteinsensoren	17
2	ZIELSETZUNG	21
3	PYRENFLUOROPHORE MIT EINSTELLBARER KRISTALLSTRUKTUR UND PHOTOPHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN	23
3.1	Emitter-Materialien auf Basis von Pyren	23
3.2	Diskussion der Ergebnisse	29
3.3	Zusammenfassung und Ausblick	50
4	PYRENCOPOLYMERE ALS PROTEINSENSOREN	52
4.1	Unspezifische Proteinsensoren	52
4.2	RAFT-Polymerisation	56
4.3	Diskussion der Ergebnisse	60
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	109
5	EXPERIMENTELLER TEIL	112
5.1	Materialien	112
5.2	Methoden und Geräte	112
5.3	Präparativer Teil	116
6	ANHANG	141
6.1	Kristallstrukturen	141
6.2	Diagramme und Spektren	155
6.3	LDA	166
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	169
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	174
9	TABELLENVERZEICHNIS	180
10	LITERATURVERZEICHNIS	181
	DANKSAGUNGEN	195

1 Einleitung

1.1 Eigenschaften und Anwendungen von Pyren

Pyren ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff bestehend aus vier annellierten Benzolringen. Aufgrund der drei Spiegelebenen, welche das Molekül in symmetrische Viertel teilen, besitzt die Verbindung drei Positionen die jeweils starke Unterschiede in ihrer Reaktivität aufweisen (Abbildung 1.1). Daher können substituierte Pyrene anhand der chemisch äquivalenten Positionen in die Gruppen „1,3,6,8“, „2,7“ und „4,5,9,10“ unterteilt werden. Hierbei werden die Positionen 4,5,9,10 als „K-Region“ und die Positionen 1,2,3,6,7,8 als „Nicht-K-Region“ bezeichnet. Aufgrund der geringeren Stabilisierung ist die K-Region zugänglicher für Oxidationen und hat maßgeblichen Einfluss auf die kanzerogene Wirkung von Pyren in lebenden Organismen.^[1–3]

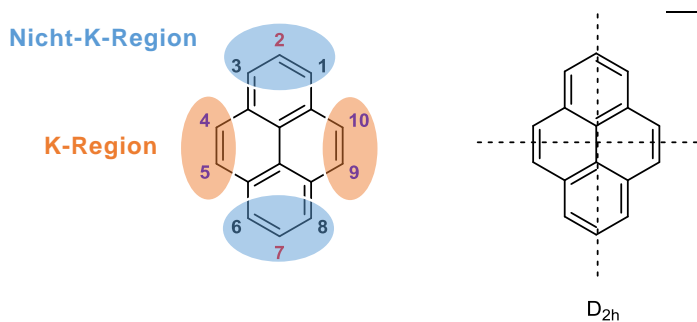


Abbildung 1.1: Struktur, Nomenklatur und Spiegelebenen von Pyren.

Seit der Entdeckung dieser Verbindung durch Laurent im Jahre 1837 bei der Destillation von Steinkohlenteer, ist Pyren Gegenstand einer enormen Anzahl von Publikationen in verschiedenen Forschungsbereichen.^[4] Der Name leitet sich hierbei vom griechischen Wort für „Feuer“ ab, da zur damaligen Zeit angenommen wurde, dass dieser Aromat häufig bei der Verbrennung von organischen Substanzen entsteht. Später, im Jahr 1871, berichtete Gräbe die Isolierung von Pyren durch Extraktion des Teerdestillats mit Schwefelkohlenstoff.^[5] Allgemein entsteht Pyren bei vielen pyrolytischen Prozessen wie der destruktiven Destillation von Steinkohlenteer, der Pyrolyse von Acetylen,^[6] der Zinkstaubdestillation von Thebenol und Thebenin^[7] sowie beim Catarolprozess von Erdöl.^[8] Eine wirksamen Methode zur Synthese von Pyren beschrieb Weitzenböck im Jahr 1913 ausgehend von *o,o'*-Ditolyl.^[8] Bis in die 1950er Jahre wurden zahlreiche Routen zur effektiven Herstellung von Pyren für

die kommerzielle Nutzung vorgestellt.^[9-13] Aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften wie einer langen Fluoreszenzlebensdauer in Lösung von 68 ns und einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute,^[14] wurde Pyren für viele Forscher als Chromophor der Wahl in der photochemischen Wissenschaft angesehen. Daraus folgte, dass diese Verbindung oftmals auch als „Fruchtfliege der Fotochemiker“ bezeichnet wird.^[4] Ursprünglich wurde Pyren zur Herstellung von verschiedenen Derivaten wie Pyranthron und in der synthetischen Farbstoffindustrie eingesetzt.^[15] Im Jahr 1954 berichteten Förster und Kaspar erstmals die Beobachtung von intermolekularen Excimeren in einer Pyrenlösung.^[16] Die Bezeichnung Excimer, hergeleitet von dem englischen Begriff *excited dimer*, wurde von Birks zur Beschreibung von Dimeren mit einem gemeinsamen elektronisch angeregten Zustand und einem dissoziativen Grundzustand eingeführt.^[17] Die Bildung eines Pyren-Excimers (E^*) erfordert die räumliche Annäherung eines elektronisch angeregten Pyrens (M^*) mit einem zweiten Pyren (M) im Grundzustand (Abbildung 1.2). Dieser Zustand ist gegeben, wenn bei der Absorption von Licht beide Pyrene ausreichend voneinander entfernt vorliegen, sodass die Anregung nur in einem Molekül stattfindet.^[18] Dieses angeregte Pyren, oftmals auch als „lokal angeregtes“ Pyren bezeichnet, emittiert die sogenannte Monomeremission mit einer Wellenlänge von 398 nm. Die Bildung von Excimeren ist dabei abhängig von der Diffusion der Chromophore, wodurch die Bezeichnung „dynamische Excimere“ eingeführt wurde.^[18] Hierbei muss die Lebensdauer des angeregten Zustands lang genug sein, damit dieser Prozess stattfinden kann. Weiterhin darf der Abstand der Pyrene maximal 4.0 Å betragen. Der Excimerzustand besteht aus planaren π -Orbitalen flacher aromatischer Verbindungen, welche sich in einer „face-to-face“-Anordnung befinden und relativ zum angeregten Zustand des einzelnen Chromophors durch Excitonenresonanz und durch Ladungsresonanz stabilisiert ist.^[19] Beispielsweise beträgt die Stabilisierungsenergie der Excimere $\Delta H_A = 11 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei einem Pyrenabstand von 3.0 Å.^[20] Aufgrund des dissoziativen Grundzustands ist die Excimeremission bei 488 nm im Vergleich zur Monomerfluoreszenz sehr breit und wegen der Abwesenheit nichtstrahlender Relaxationen strukturlos.

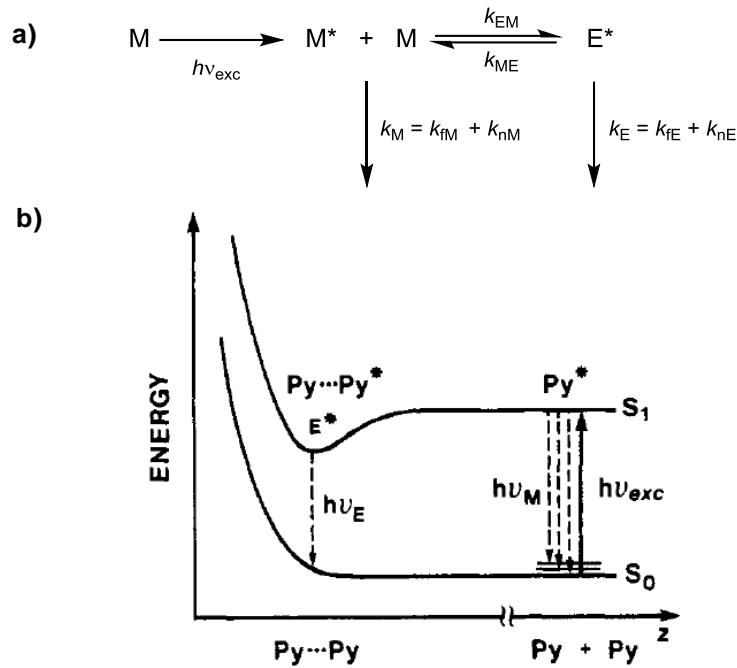


Abbildung 1.2: Mechanismus der Bildung von dynamischen Pyren-Excimeren: a) nach dem Mechanismus von Birks und b) anhand eines schematischen Energiediagramms.^[18]

Weiterhin können Excimer-ähnliche Emissionen beobachtet werden, bei der keine räumliche Trennung der Pyrene während des Absorptionsvorgangs vorliegt. Diese werden als „statische Excimere“ bezeichnet. Dieser Zustand erlaubt die Bildung eines Dimers mit stabilem Grundzustand (D) sowie die Bildung eines angeregten Dimers D* (Abbildung 1.3). Im Vergleich sind die beiden Chromophore bei der Bildung von dynamischen Excimeren frei beweglich und können daher vollständig überlappen, während statische Excimere durch andere Wechselwirkungen (z.B. durch kovalente Bindung) zusammengehalten werden, wobei keine maximale Überlappung und damit eine geringere Stabilisierungsenergie im Vergleich zum Ersteren vorliegen kann. Folglich und aufgrund der Tatsache, dass es zu einem assoziativen Zustand führt, tritt die Emission bei Relaxation aus dem Zustand D* ebenfalls strukturlos und bei einer höheren Energie als die von dynamischen Excimeren auf. Das Auftreten von statischen Excimeren kann hierbei anhand einer Rotverschiebung der Anregungsspektren erkannt werden. Weiterhin erfolgt eine Unterscheidung zwischen statischen und dynamischen Excimeren durch zeitaufgelöste Experimente, da hier üblicherweise ein Anstieg der dynamischen Excimeremission festgestellt wird, wohingegen die statische Excimeremission über den gesamten Zeitraum konstant ist.^[18]

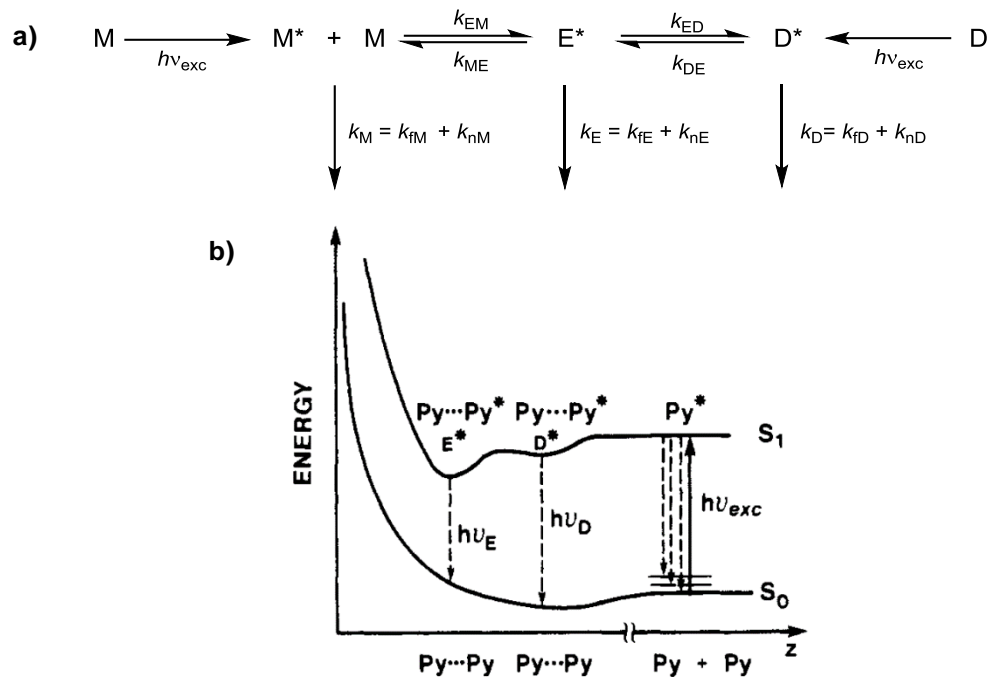


Abbildung 1.3: Mechanismus der Bildung von statischen Pyren-Excimeren: a) nach dem Mechanismus von Birks und b) anhand eines schematischen Energiediagramms.^[18]

Die Unterscheidbarkeit zwischen dynamischen und statischen Excimeren von Pyren wurde beispielsweise von Das *et al.* bei der selektiven Detektion von Lysin beobachtet (Abbildung 1.4).^[21] In Abwesenheit der Aminosäure zeigte das Emissionsspektrum sowohl eine Monomerfluoreszenz bei 400 nm als auch eine Excimeremission bei 505 nm. Die Zugabe des Analyten führte zur Abnahme der Monomerintensität bei gleichzeitig starker Zunahme der Excimerfluoreszenz. Die Anregungsspektren beider Emissionen sind in Abwesenheit von Lysin nahezu deckungsgleich was auf das Vorkommen von dynamischen Excimeren hindeutet, wohingegen in Anwesenheit der Aminosäure eine Rotverschiebung des Anregungsspektrums der Fluoreszenz bei 505 nm in Relation zum Spektrum der Fluoreszenz bei 400 nm vorliegt. Die Verschiebung des Maximums resultiert aus der simultanen Anregung beider Pyrene im Dimerenpaar, welche in der Bildung von statischen Excimeren resultiert.

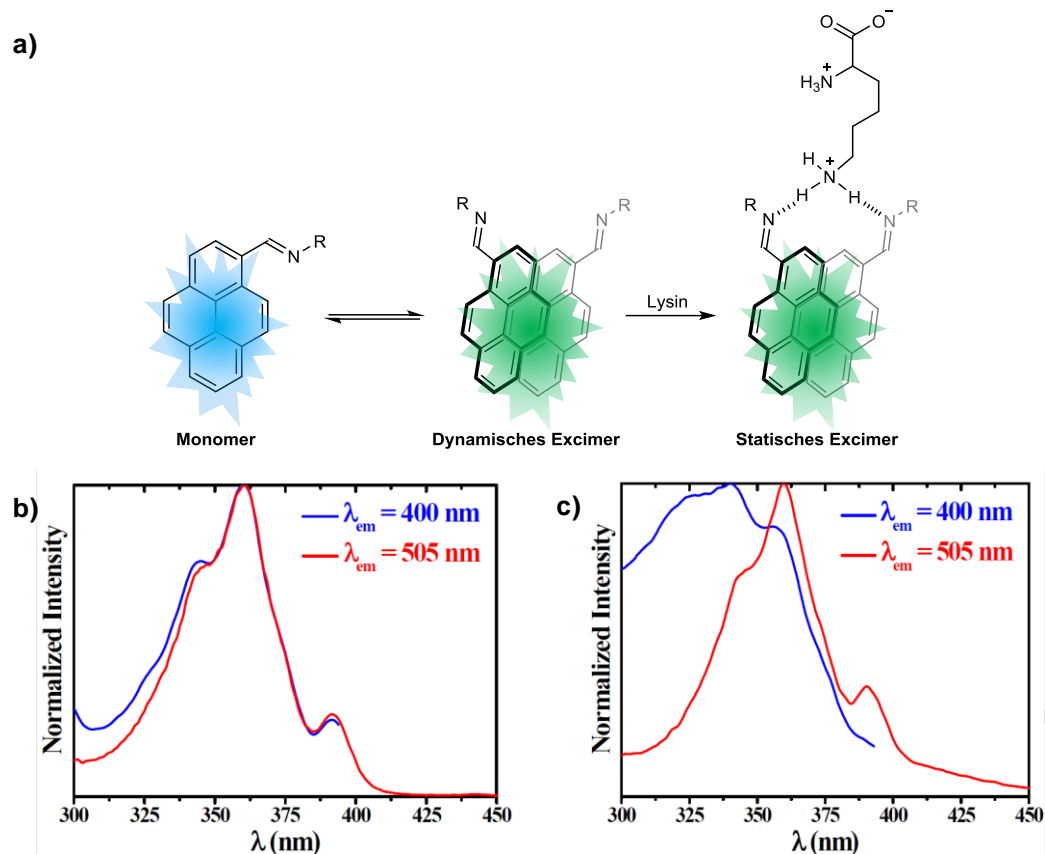


Abbildung 1.4: a) Prinzip des Sensorsystems b) Normalisiertes Anregungsspektrum des Sensors ohne Lysin und c) Normalisiertes Anregungsspektrum des Sensors in Anwesenheit von Lysin.^[21]

Das Auftreten der Excimeremission in einer Lösung hängt allgemein von der molaren Konzentration des Monomers im Grundzustand $[M]$ sowie von den Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{FE} und Φ_{FM} der angeregten Singluettzustände ${}^1E^*$ und ${}^1M^*$ ab (Gl. 1).^[17] Pyren besitzt hierbei unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen den höchsten Wert für K_1 wodurch diese Verbindung in zahlreichen Anwendungen als Excimer-bildener Fluorophor eingesetzt wurde.^[19] Ein weiterer Vorteil von Pyren gegenüber anderen Aromaten wie Anthracen und höheren Polyacenen ist die hohe Photostabilität, wodurch die Bildung von Photodimeren vermieden wird.^[19]

$$K_1 = \frac{\Phi_{FE}}{\Phi_{FM}} [M] \quad (\text{Gl. 1})$$

Aufgrund der Excimerbildung sowie der eindeutigen Unterscheidbarkeit zwischen Monomer- und Excimeremission, kombiniert mit den hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften und der Empfindlichkeit der Spektren gegenüber Umgebungsveränderungen,^[22] besitzt Pyren eine zentrale Position in

der aktuellen Forschung und zählt zu den meist studierten organischen Molekülen.^[4] Beispielsweise wurde die Kettendynamik von verschiedenen Polymeren sowie die Struktureigenschaften von aggregierenden Systemen wie Tensidmizellen, Phospholipidvesikeln und Tensid-/Polymeraggregaten anhand der lokalen Excimerbildung durch Pyrene untersucht.^[4,23–25] Im Gegensatz zu den meisten anderen Techniken wie der NMR- und ESR-Spektroskopie, welche Informationen über die innere Dynamik von Makromolekülen anhand der Rotationsdiffusion ausgewählter Bereiche geben, ermöglicht die Verwendung von kovalent gebundenen Pyrenen die Untersuchung der translationalen Diffusionsbewegung der markierten Einheiten.^[26] Das allgemeine Prinzip der Excimerbildung von gebundenen Pyrenen ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

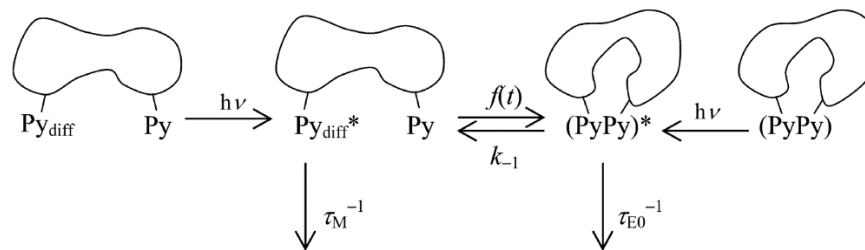


Abbildung 1.5: Excimerbildung von Pyrenen, gebunden an einem Makromolekül.

τ_M : Lebenszeit des Grundzustand, $f(t)$: Funktion der Excimerbildung, τ_{E0} : Lebenszeit des Excimerzustands und k_{-1} : Ratenkonstante der Excimerdissoziation.^[26]

Anhand des Verhältnisses zwischen der Excimer- und Monomeremission (I_E/I_M) können mittels stationärer Fluoreszenzspektren der Verknäulungsgrad ermittelt und so die Flexibilität bestimmt werden.^[27] Die quantitative Analyse der zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfälle der Monomere und Excimere ergeben die Geschwindigkeitskonstante der Excimerbildung, welches ein direktes Maß für die innere Dynamik des Makromoleküls ist. Zur Berechnung dieser Daten kann beispielsweise das von Duhamel *et al.* entwickelte *fluorescence blob model* (FBM) verwendet werden (Abbildung 1.6).^[28]

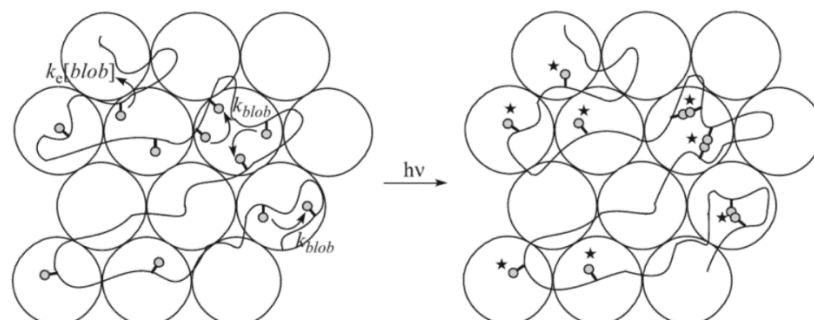


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Blob-Modells.^[28]

Unter der Annahme, dass die Fluorophore gemäß einer Poisson-Verteilung auf die Blobs verteilt sind, ermöglicht das Modell quantitative Informationen über das von einem angeregten Fluorophor während seiner Lebensdauer beanspruchte Volumen, die Dynamik der Polymerkette und den Assoziationsgrad der Pyreneinheiten. Die Größe des Blobs wird durch das Volumen bestimmt, das von den Pyrenguppen im angeregten Zustand beansprucht wird. Diese stehen zusätzlich in Beziehung zu verschiedenen Stadien des Fluorophors, welches die Bestimmung der Excimer-Bildungsgeschwindigkeitskonstante innerhalb des Blobs, die durchschnittliche Anzahl von Grundzuständen pro Blob und die Geschwindigkeitskonstante mit der Pyren von Blob zu Blob ausgetauscht wird, ermöglicht.

Neben dieser Anwendung werden Pyren und seine Derivate eingesetzt, um responsive Systeme herzustellen, welche auf Änderung verschiedener Umgebungsparameter wie Temperatur,^[29] Druck^[30] und pH-Wert^[31] einen Wechsel zwischen Monomer- und Excimeremission aufweisen. Eines der größten Einsatzgebiete dieser Duallumineszenz ist die Anwendung als fluorogener Chemosensor. Im Idealfall zeigt der Sensor eine Monomer- (λ_M) oder Excimeremission (λ_E) in Abwesenheit und die entgegengesetzte Fluoreszenz in Gegenwart des jeweiligen Analyten. Dieser Schaltmechanismus zwischen den zwei fluoreszierenden Zuständen ist durch die spektrale Umlagerung mit einem isoemissiven Punkt bei einer Wellenlänge zwischen λ_M und λ_E gekennzeichnet. Dadurch besitzt ein Sensor auf Basis von Pyren im Vergleich zu Intensitätsbasierten Fluoreszenzsonden keinen „Ein/Aus-Mechanismus“.^[32] Dieser Dualmechanismus macht die entsprechenden Sensoren ratiometrisch, da eine eingebaute Korrektur für experimentelle Faktoren wie kleine Schwankungen der Temperatur, der Ionenstärke und der Sensorkonzentration vorliegt.^[33] Weiterhin kann die Signalgebung über komplexere Prozesse wie dem photoinduzierten Elektronentransfer (PET), dem photoinduzierten Ladungstransfer (PCT), dem FÖRSTER-Resonanzenergie-transfer (FRET) oder der Chelat-verstärkender Fluoreszenz (CHEF) erfolgen.^[34]

Neben den photophysikalischen Charakteristika wurde Pyren weiterhin wegen besonderer Bindungseigenschaften vielseitig eingesetzt. Aufgrund der großen aromatischen Oberfläche und der planaren Struktur ist dieses Molekül in der Lage π -Stapelungen und C \cdots H-Wechselwirkungen einzugehen.^[35,36] Diese wurden beispielsweise genutzt, um eine nicht-kovalente Funktionalisierung ausgedehnter planarer π -Systeme wie Kohlenstoffnanoröhren^[37–39] und Graphen^[40–42] zu erzielen. Anhand der wenigen genannten Beispiele ist bereits erkennbar, dass

Pyren eine einzigartige Stellung in zahlreichen Forschungsgebieten besitzt, wobei das vollständige Potenzial dieser Verbindung bisher noch nicht ausgeschöpft wurde.

1.2 Organische Emitter-Materialien

Polyaromatische Verbindungen mit einem erweiterten π -System haben in den vergangenen Jahrzehnten in zahlreichen wissenschaftlichen Gebieten wie der organischen Chemie und den Materialwissenschaften einen immer größer werdenden Stellenwert eingenommen. Diese Substanzklasse besitzt ein großes Potenzial für Anwendungen als elektrophosphoreszierende Emitter,^[43] photolumineszente Feststoffe,^[44] organische Feldeffekttransistoren^[45] und organische Leuchtdioden (OLEDs).^[46–51] Basierend auf ihren einzigartigen optischen Eigenschaften, wie einer hohen photochemischen Stabilität, einer hohen Quantenausbeute und intensiven Emissionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums, werden vor allem hochkonjugierte organische Moleküle als vielseitige Ausgangsverbindungen für die Herstellung von neuen funktionellen Materialien verwendet.^[52] Weiterhin können sie im Vergleich zu anorganischen Werkstoffen leichter modifiziert werden und zeichnen sich durch eine einfachere Verarbeitbarkeit aus.^[51] Ihre Emittereigenschaften werden hierbei maßgeblich durch die Einführung verschiedener Substitutionsmuster beeinflusst. Durch elektronenziehende und -schiebende Reste, sowie durch Erweiterung des aromatischen π -Systems können beispielsweise Emissionswellenlänge und Quantenausbeute variiert werden. Bei organischen Festkörper-Emittern werden zusätzlich die Emissionseigenschaften durch die Anordnung der Moleküle bestimmt. Hierdurch entstehen π - π -Wechselwirkungen, welche bei aromatischen Fluorophoren häufig Quenching-Prozesse erzeugen, wodurch die Intensität des durch Fluoreszenz erzeugten Lichtes dramatisch reduziert wird. Dieser nachhaltige Effekt führt dazu, dass flache scheibenartige Polyaromaten ohne weitere Modifikationen meist nur eingeschränkt als organisches Emittermaterial Verwendung finden. Aus diesem Grund werden diese Systeme mit sperrigen Substituenten modifiziert, welche die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen und somit das Quenching verhindern sollen.

Die Einführung von langen und/oder verzweigten Seitenketten verursacht hierbei die Bildung von flüssigkristallinen Phasen. Dieser Zustand wurde erstmals im Jahre 1888 von Friedrich Reinitzer bei der Analyse von Ester-Derivaten des Cholesterins beobachtet.^[53] Im darauffolgenden Jahr führte Otto Lehmann zur

Beschreibung dieses Phänomens den Begriff der „fließenden Kristalle“ ein.^[54] Flüssigkristalle sind Substanzen, die sich einerseits wie eine Flüssigkeit verhalten (Fluidität), andererseits aber auch richtungsabhängige physikalische Eigenschaften (anisotrope Eigenschaften) wie ein Kristall besitzen. Durch die Einnahme von Eigenschaften zweier Aggregatzustände, wurde die Bezeichnung „Mesophase“ (griech. *mesos* = Mitte) für flüssigkristalline Phasen, bzw. „Mesogen“ für Substanzen, die flüssigkristalline Phasen bilden, eingeführt. Übergänge in diese Mesophase können durch Änderung der Temperatur (thermotrop), des Drucks (barotrop), des Lösungsmittels (lyotrop) oder durch Kombination dieser Einwirkungen (amphitrop) induziert werden.^[55–57] Besonders polyaromatische Verbindungen sind durch π - π -Wechselwirkungen in der Lage gerichtete säulenartige teilkristalline Bereiche auszubilden (Abbildung 1.7). Aus dem heutigen Alltag sind Flüssigkristalle nicht mehr wegzudenken, denn sie sind essentiell für die Herstellung von Leitermaterialien für leistungsfähigere Solarzellen, von energiesparenden Displays (LCD) oder von OLEDs.^[58]

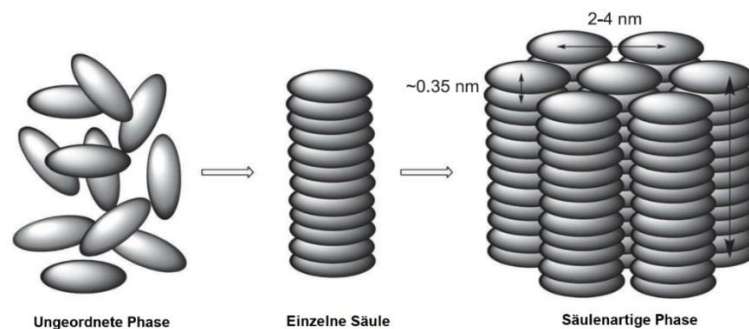


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Ausbildung einer säulenartigen flüssigkristallinen Phase.^[56]

Im Laufe der letzten Jahre ist eine Vielzahl von potentiellen Emittern, die entweder allein oder in Anwesenheit eines Dotierungsreagenzes in heterogenen Systemen Verwendung finden, entwickelt worden. Die bekanntesten Vertreter sind hierbei Verbindungen auf Basis von Carbazol,^[59–61] Triphenylamin,^[62] Phenoxazin,^[63] Polyphenylen,^[64,65] Tetrarphenylethen^[66,67] und Fluoren.^[68–70] Diese werden vor allem in Kombination miteinander oder als Donor-Akzeptor-Kompositmaterialien in der OLED-Entwicklung eingesetzt. Weiterhin haben zahlreiche Forschungsgruppen zur Herstellung von organischen Emitter-Materialien eine Vielzahl von substituierten Pyrenen erforscht, wodurch sie eine zentrale Position in diesem Bereich einnehmen.

1.3 Spezifische Proteinsensoren

Die Quantifizierung bestimmter Biomarker-Proteine wird oft zur Diagnose von Krebs und anderer Krankheiten wie Alzheimer, Parkinson und Chorea Huntington verwendet.^[71,72] Selektive, einfache und reproduzierbare Protein-Sensing-Methoden stellen hierbei entscheidende Werkzeuge für die Früherkennung dieser Erkrankungen dar und können somit eine zeitige und erfolgreiche Behandlung von Patienten stark begünstigen. Der Proteinnachweis ist jedoch aufgrund der strukturellen Vielfalt und Komplexität der Zielanalyten ein herausforderndes Problem.

In Zellen besitzen Proteine zahlreiche überlebenswichtige Funktionen wie den Transport von Metaboliten, die Bestimmung des Zellaufbaus, die Regulation von Ionenkanälen, die Katalyse von chemischen Reaktionen oder die Infektionsabwehr, wobei die räumliche Struktur des Proteins die jeweilige Wirkungsweise definiert.^[73,104] Hierbei ist die Proteinoberfläche von großer Bedeutung, da dort typischerweise biochemische Reaktionen stattfinden.^[74] Weiterhin wird über diese die supramolekularen Wechselwirkungen mit Substraten oder anderen Proteinen gesteuert. Diese werden durch die chemischen Eigenschaften der Seitenketten bestimmt, die vom Rückgrat aus in den Raum ragen. Durch sie wird die Anzahl an positiven und negativen Ladungen sowie deren spezifische Verteilung auf der Oberfläche generiert.

Neben der medizinischen Diagnostik können Proteine als Therapeutika und industrielle Biokatalysatoren bei organischen Synthesen eingesetzt werden. Dadurch wuchs zusätzlich der Bedarf der Proteinanalyse, sodass eine Reihe neuer Methoden und Geräte entwickelt wurden. Tabelle 1.1 zeigt eine Übersicht dieser Ansätze, welche ausführlich in verschiedenen Artikeln beschrieben werden.^[75–80] Allgemein kann hierbei die 2D-Gelelektrophorese in Kombination mit der Massenspektrometrie als die dominierende Methode in diesem Feld betrachtet werden.^[81] Weniger aufwändige Methoden stellen hierbei der Western-Blot (Zeile 2, Tabelle 1.1) und der Enzyme-linked Immunosorbent Assay (ELISA) (Zeile 3, Tabelle 1.1) dar. Jedoch sind die in der Tabelle aufgeführten Verfahren langwierig und erfordern erfahrenes, gut ausgebildetes Personal, wodurch ein Bedarf an Alternativen besteht, die einfacher zu handhaben sind und ebenfalls zuverlässige Daten liefern.

Tabelle 1.1: Übersicht der Methoden zur Proteinanalyse.^[81]

Behandlung der Proteinprobe	Identifizierung des Zielproteins	Prinzip der Detektion
Trennung der Proteine mittels 2D-Gelelektrophorese oder Chromatographie	Färbung aller Proteine oder definierter Proteingruppen Transfer auf Membranen (Blot) Zugabe von proteinspezifischen Sonden (Antikörper)	Massenspektrometrie, Densiometrie Fluoreszenz, Chemilumineszenz, Radioaktivität
Markierung der Proteine durch (a) kovalente Anbindung des Markers oder (b) durch Protein (-Gruppen) spezifische Sonden	Trennung mittels 2D-Gel-Elektrophorese oder Kapillarelektrophorese (Affinitäts-CE) Anwendung von immobilisierten Antikörpern	Fluoreszenz, Absorption, Amperometrie
Inkubation mit immobilisierten Antikörpern / Bindungsproteinen	Markierungsfreie Detektion Markierung von gebundenen Proteinen durch Antikörper und Aktivitätssonden	Optische Methoden wie Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) und akustische Geräte wie Piezokristalle (Quarzkristall-Mikrowaage) Fluoreszenz, Absorption, Amperometrie
Inkubation mit spezifischen Enzymsubstraten	Spezifisch detekierbares Produkt der Enzymreaktion	Fluoreszenz, Absorption, Amperometrie, Radioaktivität, Elektrophoretik oder Chromatographie

Eine Möglichkeit für eine effizientere Analytdetektion stellt hierbei der Array-Ansatz dar. Sie basiert auf der Aneinanderreihung mehrerer Sensorelemente die zusammen ein kombiniertes Erkennungsmuster erzeugen. Allgemein findet die Identifizierung entweder über spezifische oder aus einer Reihe von unspezifischen und semiselektiven Wechselwirkungen statt. Mit dieser Methode können nicht nur einzelne oder mehrere Analyten in komplexen Gemischen identifiziert werden,^[82] sondern auch quantifiziert werden.^[83] In den vergangenen Jahren wurde dieser Ansatz genutzt um eine Vielzahl an Analyten wie Metallionen,^[84] flüchtige Wirkstoffe,^[85] aromatische Amine,^[86] Aminosäuren^[87,88] und Kohlehydrate^[89,90] selektiv zu identifizieren. Neben diesen kleineren Makromolekülen konnte diese Vorgehensweise zur Detektion von DNA verwendet werden. Darüber hinaus fand einer Kommerzialisierung dieser Mikroarrays beispielsweise durch Affymetrix™ statt. Aufgrund zahlreicher positiver Resultate hat diese Methode vermehrt Aufmerksamkeit auf sich gezogen und wurde ebenfalls zur Detektion von Proteinen eingesetzt. Bei einer spezifischen Erfassung werden hierbei auf einem Trägermaterial (Chip) immobilisierte Antikörper, Antigene, Proteine oder Peptidsequenzen verwendet, welche selektive Wechselwirkungen mit einem der Proteine aus einem komplexen Gemisch eingehen (Abbildung 1.8).^[91–93] Für jedes Element wird ein anderer Rezeptor eingesetzt. Nach Abwaschen der ungebundenen Proteine können fluoreszenzmarkierte Proteine direkt detektiert werden (in Abbildung nicht dargestellt). Bei unmodifizierten Analyten erfolgt die Zugabe verschiedener markierter Sonden die sogenannte *Sandwich-Komplexe* mit bestimmten Proteinen bilden. Nach erneutem Waschen des Arrays findet die Detektion, beispielsweise mittels Fluoreszenzspektroskopie statt. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Variationen dieses Ansatzes entwickelt. Dadurch konnten kleinste Proteinmengen bereits im Pikomolarbereich erfasst,^[94] spezifische Signalmuster für verschiedene Autoimmunerkrankungen erhalten^[95] und Proteinaktivitäten untersucht werden.^[96] Obwohl diese Methoden eine sehr hohe Empfindlichkeit besitzen, bringen sie auch Nachteile mit sich, welche die Anwendung einschränken. Das Hauptproblem ist hierbei die zeit- und kostenintensive Herstellung einer großen Anzahl spezifischer Rezeptoren (z.B. Antikörper) für verschiedene Analyten mit hoher chemischer Stabilität.^[97,98] Daher entsteht ein hoher Bedarf nach alternativen Verfahren, welche mit geringerem Aufwand gleichwertige Informationen gibt. Eine vielversprechender Ansatz stellt hierbei die Detektion mittels unspezifischer Sensorelemente dar.

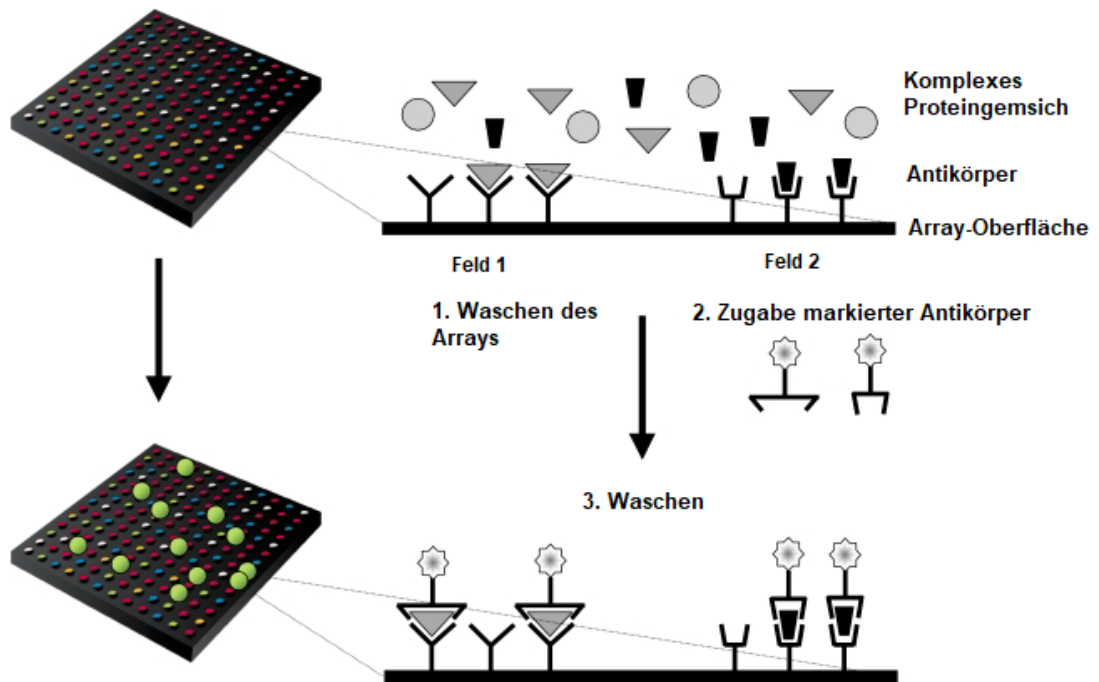


Abbildung 1.8: Prinzip eines Microarrays basierend auf spezifischen Wechselwirkungen.^[99]

2 Zielsetzung

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung des Einflusses des Substitutionsmusters auf die kristalline Packung und den daraus resultierenden photophysikalischen Eigenschaften von neuen 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrenderivaten. Das Materialkonzept basiert auf der Anbindung mehrerer Alkyletherfunktionen mit unterschiedlicher Kettenlänge über einen Phenylacetylenlinker an 2,7-Di-*tert*-butylpyren (Abbildung 2.1). Die Einführung von Acetylenlinkereinheiten bewirkt sowohl eine koplanare Ausrichtung der Phenylsubstituenten als auch eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums durch Verlängerung der Konjugationslänge der Fluorophoren. Die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen sollen hierbei die Löslichkeit durch Vermeidung von starken π - π -Wechselwirkungen erhöhen und die Excimerbildung sowohl in Lösung als auch im Festkörper einschränken.

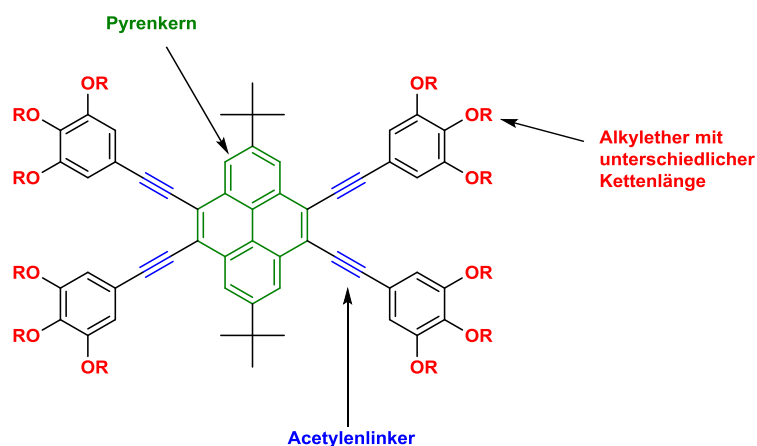


Abbildung 2.1: Allgemeine Struktur der 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrenivate.

Als zweites Ziel soll ein einfacher und effektiver Einkomponenten Sensor für Proteine auf Basis von Pyren-modifizierten Polymeren entwickelt werden. Nach der Untersuchung der Aggregations- und Emissionseigenschaften der Copolymere in Abhängigkeit von externen Parametern wie Konzentration, pH-Wert und Ionenstärke, soll die nähere Untersuchung der Wechselwirkung mit Proteinen erfolgen, um somit die optimalen Bedingungen für die molekulare Erkennung zu ermitteln. Das Sensorprinzip des Systems soll hierbei auf der Bildung von Polymeraggregaten in wässriger Lösung beruhen, welche die Excimerfluoreszenz beeinflussen. Durch Wechselwirkung des Polymers mit einem Protein werden diese Aggregate unter Bildung von Protein-Polymer-Komplexen verändert, was eine spezifische Änderung der Emissionen hervorrufen sollten. Des Weiteren soll

der Einfluss verschiedener Polymerparameter wie Polymergröße, Pyrengehalt, Pyren-Polymerrückgratsabstand und Polymerladung auf die Selektivität des Sensors systematisch untersucht werden.

3 Pyrenfluorophore mit einstellbarer Kristallstruktur und photophysikalischen Eigenschaften

3.1 Emitter-Materialien auf Basis von Pyren

Neben den hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften ist Pyren aufgrund der guten Verarbeitbarkeit in Lösung, der hohen thermischen Stabilität, einer hohen Ladungsträgermobilität und der intensiven Lumineszenz ein vielversprechendes Strukturelement für organische Emitter-Materialien Systeme.^[4,100] Die leichte Durchführbarkeit von selektiven Modifizierungen an seinem Grundgerüst können Produktverbindungen mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften, wie veränderter Emissionswellenlänge oder Fluoreszenzlebensdauer erzeugt werden können.^[4,100,101] Zudem ist Pyren in der Lage, Excimere auszubilden, welche die spektrale Bandbreite zusätzlich erweitern. Eine ausgeprägte Excimerausbildung ist besonders bei Derivaten zu erwarten, die säulenartige Mesophasen ausbilden können, da hier eine optimierte Ausrichtung der Fluorophore mit festem intermolekularem Abstand gewährleistet ist. Basierend auf diesen Grundvoraussetzungen ist die Erweiterung der synthetischen Bandbreite an polyaromatischen Excimerverbindungen für die Anwendung als Emittermaterialien von entscheidender Bedeutung für die potentielle Anwendung in OLEDs.

Die Arbeitsgruppe um Müllen hat sich hierbei im Besonderen mit dem Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die optoelektronischen Eigenschaften von Pyrenverbindungen beschäftigt (Abbildung 3.1). Hierbei konnte anhand von Pyrendendrimeren gezeigt werden, dass unter anderem die Fluoreszenzquantenausbeute mit steigendem Verzweigungsgrad zunimmt, da unerwünschte Quenchingprozesse durch die Reduzierung intermolekularer Wechselwirkungen nahezu vollständig zurückgedrängt werden.^[102] Allerdings konnte bei keiner der betreffenden Verbindungen ein Übergang zu einer flüssigkristallinen Mesophase beobachtet werden, was vermutlich auf der orthogonalen Anordnung der einzelnen Pyrensubstituenten um die zentrale Pyreneinheit beruht, die eine effiziente Packung der einzelnen Moleküle verhindert.

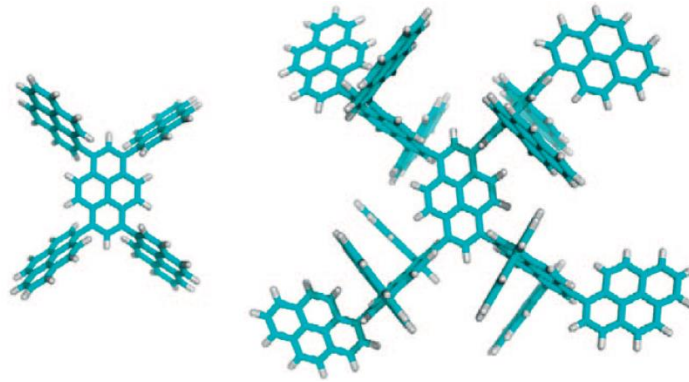


Abbildung 3.1: Berechnete Struktur der untersuchten Pyrendendrimere.^[102]

Systematische Untersuchungen bezüglich der Kristallstruktur von tetrasubstituierten Pyrenderivaten (**1**, Abbildung 3.2) wurden unter anderem in der Arbeitsgruppe von Geerts durchgeführt.^[103] Hierbei konnten durch Röntgenstrukturanalyse und vergleichende quantenmechanische Berechnungen gezeigt werden, dass die orthogonale Stellung der vier Reste am Pyrengrundkörper eine effiziente Ausbildung von Zwischenmolekülwechselwirkungen verhindert und somit die säulenartige Packung innerhalb einer flüssigkristallinen Phase erschwert.

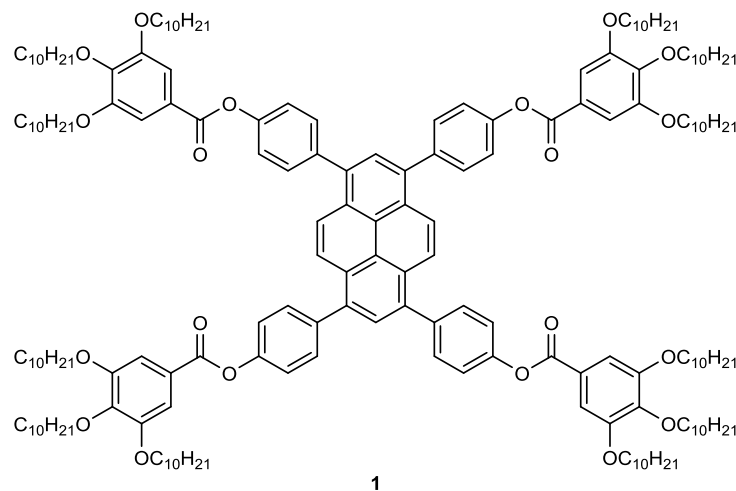


Abbildung 3.2: Von Geerts untersuchtes 1,3,6,8-tetrasubstituiertes Pyren **1**.^[103]

Weiterhin hervorzuheben sind die Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Kato der (flüssig-) kristallinen und photophysikalischen Eigenschaften, basierend auf mono-, bi- und 1,3,6,8-tetrasubstituierten Pyrenderivaten,^[104–107] die durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen einer eingebauten Amideinheit unterschiedliche Mesophasen ausbilden können. Diese sind durch Temperatur oder beim Anlegen einer äußeren Scherkraft schaltbar. Phasenübergänge lassen sich dabei in fester Form anhand des Wechsels von Monomer- zur

Excimerfluoreszenz, durch Röntgenstrukturanalyse und unter dem Polarisationsmikroskop verfolgen. Andere Beispiele zur Darstellung schaltbarer Flüssigkristalle beinhalten Konzepte, die ohne die Fixierung durch Wasserstoffbrücken auskommen. Hierbei beruht die Ausbildung einer co-planaren Anordnung ausschließlich auf intermolekularen π - π -Wechselwirkungen. Der Vorgang der mechanochromen Schaltbarkeit des flüssigkristallinen 1,6-Diethinylpyrenderivats **2** ist exemplarisch in Abbildung 3.3 gezeigt. In der kubischen Kristallform bildet **2** segmentierte säulenartige Bereiche aus, in denen die einzelnen Farbstoffmoleküle eine koplanare Anordnung mit einer charakteristischen gelben Excimerfluoreszenz einnehmen. Die Ausbildung einer planaren Ausrichtung des gesamten Einzelmoleküls wird insbesondere durch den verlängerten Alkylspacer gewährleistet, da dadurch sterische Effekte zwischen den Substituenten und dem Pyrenrest minimiert werden. Durch Anlegen einer mechanischen Scherspannung tritt eine Verschiebung der einzelnen Moleküllagen auf, die dann über Wasserstoffbrückenbindungen fixiert werden. Dieser Prozess bewirkt das Aufbrechen von π - π -Wechselwirkungen benachbarter Pyreneinheiten und einen Farbwechsel des emittierten Lichtes zu Dunkelgrün. Des Weiteren bildet sich hierbei eine säulenartige Mesophase aus, die unter dem Polarisationsmikroskop nachgewiesen werden kann.

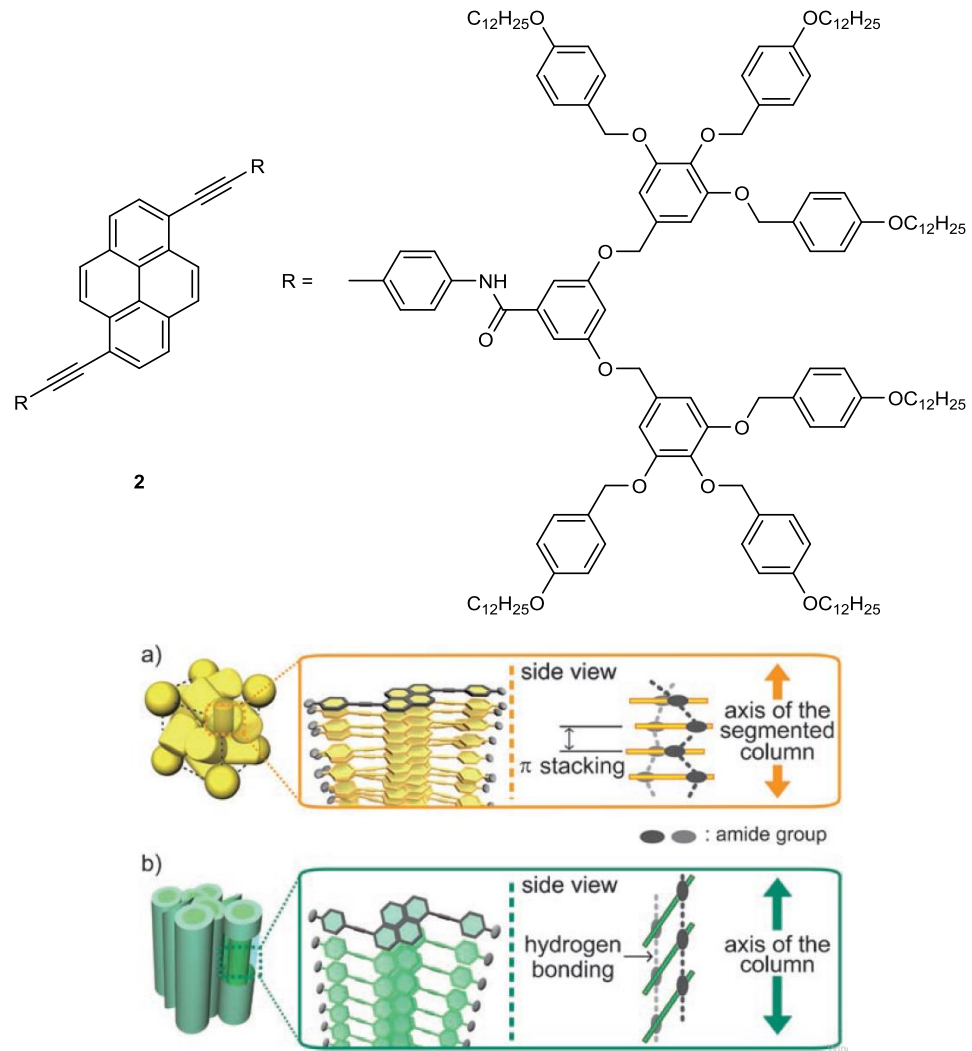
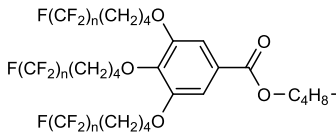
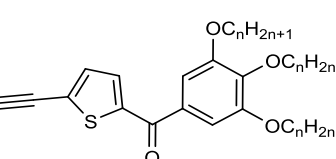
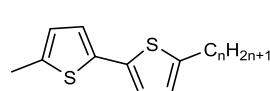
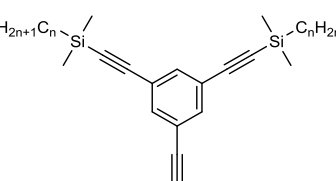
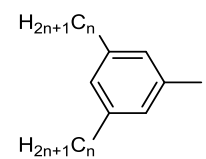
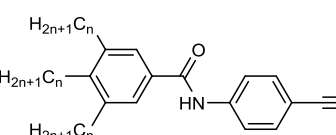
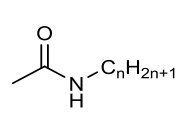
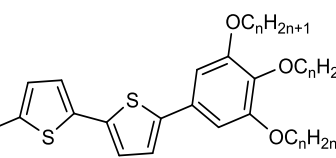


Abbildung 3.3: Struktur des von Kato untersuchten 1,6-Diethynylpyrens **2** (oben).
 Illustration des Phasenüberganges der kubischen Kristallform mit gelber
 Excimerfluoreszenz (a) zur säulenartigen Mesophase mit grüner
 Monomerfluoreszenz (b).^[108]

Basierend auf diesen Vorerkenntnissen stellt der Wechsel von orthogonaler zu planarer Anordnung der Substituenten einen entscheidenden Faktor dar, der sowohl die optischen Eigenschaften (Quantenausbeute, Fluoreszenzlebenszeit usw.) als auch die flüssigkristallinen Eigenschaften (Temperatur des Phasenüberganges, Art der Ausrichtung in der Kristallpackung) beeinflusst. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der LC-Eigenschaften weiterer Pyrenderivate.

Tabelle 3.1: Übersicht der LC-Eigenschaften verschiedener Pyrendervivate.^[109–116]

Substituenten	Kettenlänge	Phasenumwandlungs-temperatur ^[a] [°C]	LC-Typ
$R^1 =$ 	8	83	Col _h
$R^1-R^6 =$ 	8	129, 50	Col _r , Col _r +Sm
	10	126	Col _r
	12	122, 5	Col _r , Col _r +Sm
	14	121, 20	Col _r , Col _r +Sm
	8	244, 233	N _D , Sm
$R^1-R^3=R^6-R^8 =$ 	5	89	Col _r
	6	69	Col _r
	7	– ^[b]	– ^[b]
	8	– ^[b]	– ^[b]
	8	81	Col _h
	16	20	Col _h
	14	22	Col _h
	12	100, 10	Col _t , Col _r

^[a] Bei Abkühlung, ^[b] Direkter Übergang von isotrop zu kristallin, Abkürzungen: Col_r = *Columnar rectangular*, Col_h = *Columnar hexagonal*, Col_t = *Columnar tetragonal*, Sm = *Smektisch*, N_D = *Diskotisch nematisch*.

Im Gegensatz zu leichter zugänglichen 1,3,6,8-tetrasubstituierten Pyrenen gibt es nur wenige Beispiele, die sich mit der systematischen Untersuchung der optischen und (flüssig-) kristallinen Eigenschaften von 4,5,9,10-tetrasubstituierten Derivaten beschäftigen.^[117] Durch die räumliche Nähe der Substituenten bieten sich Derivate dieses Substitutionsmusters an, um den Einfluss der strukturellen Konformation am Pyrengrundgerüst auf die optischen und kristallinen Eigenschaften zu analysieren. Müllen und Mitarbeiter untersuchten die photophysikalischen Eigenschaften 4,5,9,10-tetraphenyl-substituierter Pyren-derivate und konnten feststellen, dass mit steigendem Akzeptorvermögen elektronenziehender Gruppen (H→Cl→CN) das Emissionsmaximum der betreffenden Verbindungen (**3a-c**, Abbildung 3.4) zu höheren Wellenlängen verschoben ist.^[118]

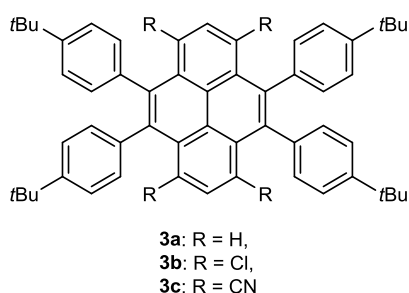


Abbildung 3.4: Strukturen der untersuchten 4,5,9,10-tetraphenylsubstituierten Pyrene **3a-c**.^[118]

Yamato und Mitarbeiter haben außerdem gezeigt, dass 4,5,9,10-Phenylethynyl-substituierte Pyrene **4a-c** (Abbildung 3.5) aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit der Substituenten am Pyrengerüst im Vergleich zu Verbindung **5** eine beträchtliche Blauverschiebung im Emissionsspektrum bei gleichzeitig hoher Quantenausbeute aufweisen.^[119]

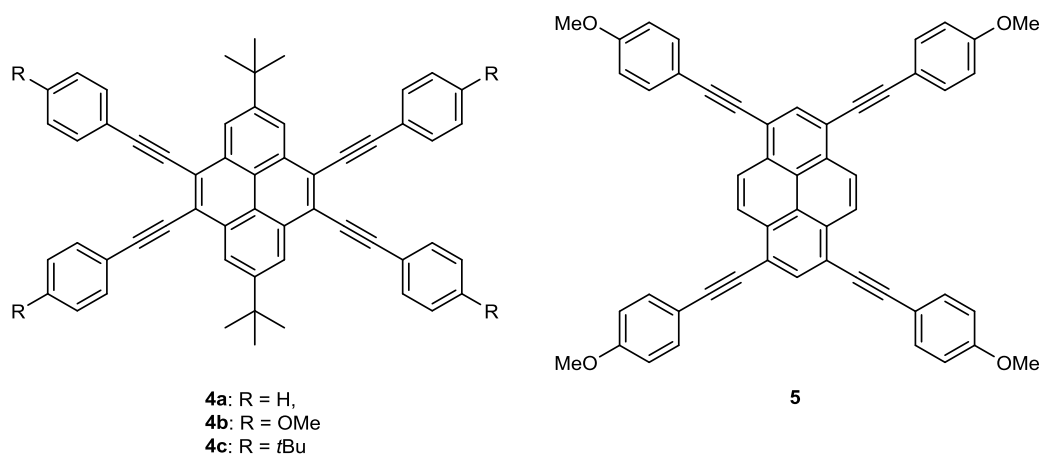


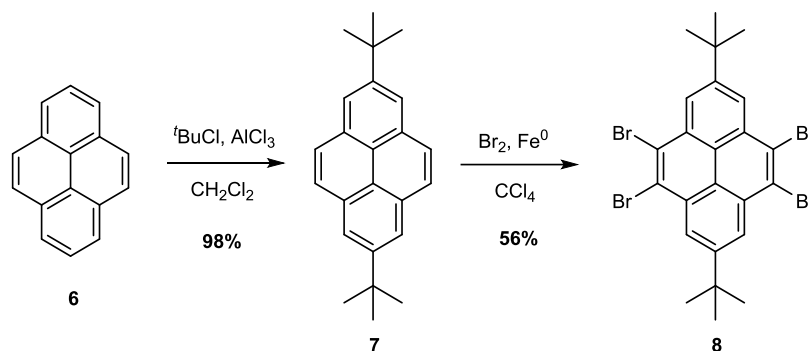
Abbildung 3.5: Strukturen der untersuchten 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrene **4a-c** und Vergleichsverbindung **5**.^[119]

Allerdings sind systematische Untersuchungen, welchen Einfluss die Wahl der Substituenten auf die Konformation, den Abstand der intermolekularen π - π -Wechselwirkungen und somit auf die optischen Eigenschaften (Emissionswellenlänge, Quantenausbeute, usw.) der 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyren-derivate hat, ein bislang vernachlässigtes Forschungsfeld.

3.2 Diskussion der Ergebnisse

3.2.1 Synthese der 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrenderivate

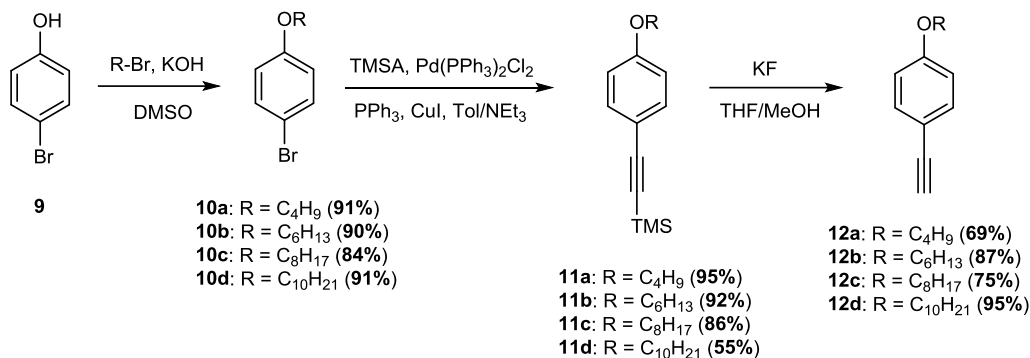
Die Funktionalisierung des Pyrenkerns erfolgte in einer zweistufigen Reaktionssequenz ausgehend von Pyren (**6**). Zunächst wurde eine FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung mit *tert*-Butylchlorid und AlCl_3 als Katalysator durchgeführt, wobei 2,7-Di-*tert*-butylpyren (**7**) mit einer Ausbeute von 98 % erhalten wurde (Schema 3.1).^[120] Obwohl die Pyrenpositionen 1,3,6 und 8 am reaktivsten sind, bevorzugen sterisch anspruchsvolle Elektrophile eine Substitution an den Positionen 2 und 7.^[121] Anschließend erfolgte die Bromierung an den Positionen 4,5,9 und 10 durch Zugabe von elementarem Brom und Eisenpulver in CCl_4 .^[120] Das gewünschte Produkt **8** wurde hierbei mit einer Ausbeute von 56 % isoliert. Bei dieser Umsetzung fungieren die *tert*-Butylsubstituenten als Schutzgruppen und verhindern eine Substitution an den Positionen 1,3,6 und 8, welche bei der Bromierung von unmodifiziertem Pyren üblicherweise auftreten.^[122]



Schema 3.1: Synthese von 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetrabromopyren.

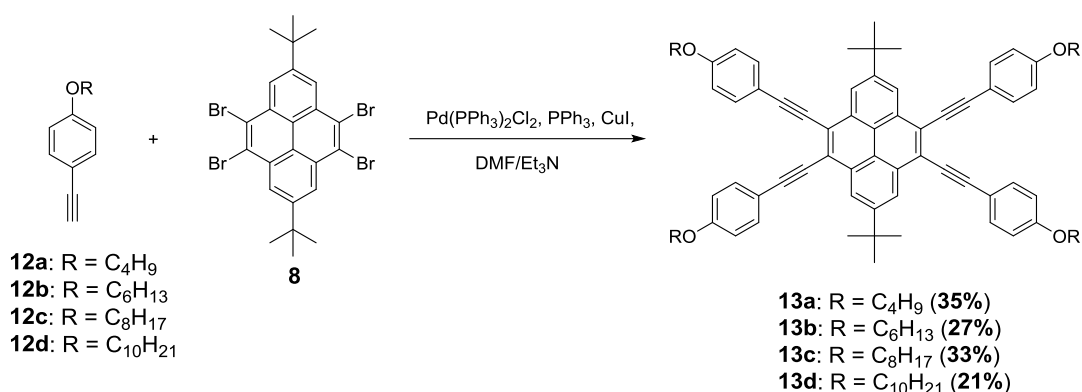
Die Monoalkoxybenzol-Derivate konnten in einer dreistufigen Reaktionssequenz ausgehend von *p*-Bromphenol (**9**) hergestellt werden (Schema 3.2). Im ersten Schritt erfolgte die nucleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$) der durch KOH deprotonierten Phenolate mit den jeweiligen 1-Bromalkanen.^[123] Die gewünschten Produkte **10a-d** wurden hierbei mit Ausbeuten zwischen 84 % und 91 % erhalten.

Anschließend wurde eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) unter Standardbedingungen durchgeführt. Diese Reaktion wies mit Ausnahme des Decylderivates **11d** hohe Ausbeuten von über 86 % auf. Die Abspaltung der TMS-Gruppe fand durch Umsetzung mit KF unter Bildung der alkinfunktionalisierten monoalkoxy-Derivate **12a-d** mit moderaten Ausbeuten statt.



Schema 3.2: Synthese der Monoalkoxy-Derivate **12a-d**.

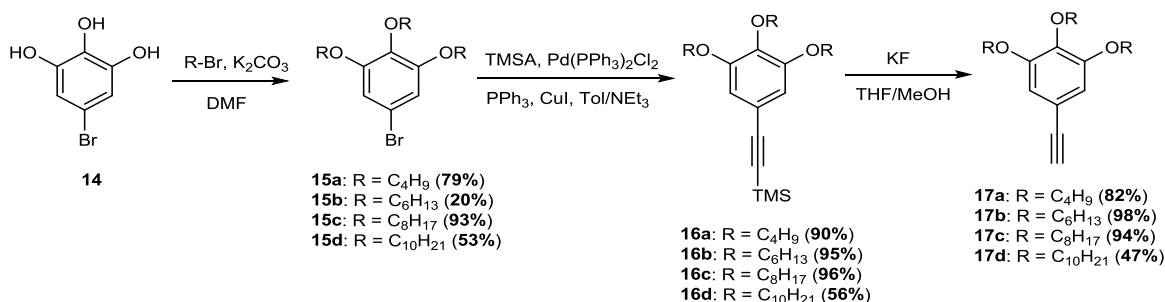
Die Anbindung von **12a-d** an den Pyrenkern erfolgte durch Reaktion mit dem Tetrabrompyren **8** in einer SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion unter Verwendung von Pd(PPh₃)₂Cl₂, Kupfer(I)iodid und Triphenylphosphin (Schema 3.3).^[124] Die gewünschten Produkte **13a-d** konnten hierbei mit Ausbeuten zwischen 21 % und 37 % isoliert werden. Die Aufreinigung der bislang unbekannten Verbindungen erfolgte mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation, was als Ursache für die verringerte Ausbeute aufgrund der geringen Substanzmengen (jeweils 60 mg des Pyrenderivats **8**) angenommen werden kann.



Schema 3.3: Synthese der Monoalkoxy-Pyrene **13a-d**.

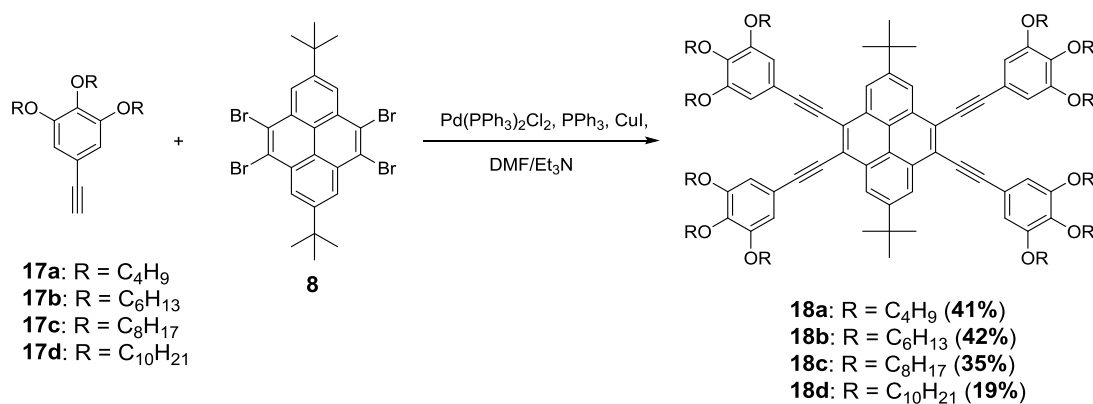
Zur Synthese der Trialkoxybenzol-Derivate wurde nach der allgemeinen Vorschrift von Bäuerle *et al.* eine dreistufige Reaktionssequenz ausgehend von 5-Brombenz-1,2,3-triol (**14**) durchgeführt (Schema 3.4).^[125] Analog zur Herstellung der Monoalkoxy-Derivate erfolgte im ersten Schritt die nucleophile Substitution

der 1-Bromalkane unter basischen Bedingungen. Durch Umsetzung von **16a-d** mit TMSA in einer SONOGASHIRA-Kreuzkupplung gefolgt von der Entschützung mittels KF konnten die Trialkoxy-Derivate **17a-d** erfolgreich synthetisiert werden.



Schema 3.4: Synthese der Trialkoxy-Derivate **17a-d**.

Die Synthese der Trialkoxy-Pyrene **18a-d** erfolgte analog zur Herstellung der Monoalkoxy-Derivate durch eine Pd-katalysierte SONOGASHIRA-Reaktion (Schema 3.5).^[124] Die jeweiligen Produkte wurden hierbei mit Ausbeuten zwischen 19 % und 42 % erhalten. Nach erfolgter Synthese der Monoalkoxy- und Trialkoxy-Pyrene, wurden ihre strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht.



Schema 3.5: Synthese der Trialkoxy-Pyrene **18a-d**.

3.2.2 Untersuchung der strukturellen Eigenschaften

Zur ersten Beschreibung der synthetisierten Pyrenderivate wurde die Kristallstruktur untersucht. Die Herstellung der Einkristalle erfolgte durch Lösen der Fluorophore in einem CH₂Cl₂/EtOH-Gemisch (10:1, v/v) gefolgt vom langsamen Abdampfen bei Raumtemperatur. Da CH₂Cl₂ im Vergleich zu EtOH einen niedrigeren Siedepunkt und einen höheren Dampfdruck besitzt, wird das Lösungsmittelgemisch im Verlauf der Evaporation insgesamt polarer und bewirkt somit ein langsames Auskristallisieren der apolaren Pyrenderivate. Hierbei

wurden jedoch keine Einkristalle von den Derivaten **18a-d** erhalten. Durch Zunahme der Anzahl an Alkoxysubstituenten wird aufgrund von sterischen Hinderungen die Fähigkeit zur Bildung von geordneten Kristallstrukturen maßgeblich beeinträchtigt. Im Folgenden Abschnitt wird als repräsentatives Beispiel der Monoalkoxy-Pyrene die Kristallstruktur von **13a** betrachtet.

Dieses Pyrenderivat weist eine C_{2h} -symmetrische Struktur mit einer zweizähligen Drehachse auf (Abbildung 3.6). Die vier Phenylringe sind mit einem Torsionswinkel von 5.0° für den C(27)-C(32)-Ring und 6.2° für den C(15)-C(20)-Ring in Relation zum Pyrenkern leicht verdreht. Zusätzlich sind die Acetylenkohlenstoffatome mit Torsionswinkeln von 11.6° für die C(13)-C(14)-Bindung bzw. 4.5° für die C(25)-C(26)-Bindung leicht verzerrt. Die Alkoxygruppen sind nahezu koplanar zu ihren entsprechenden Phenylringen mit Torsionswinkeln von 2.8° (O(1)) und 0.5° (O(2)).

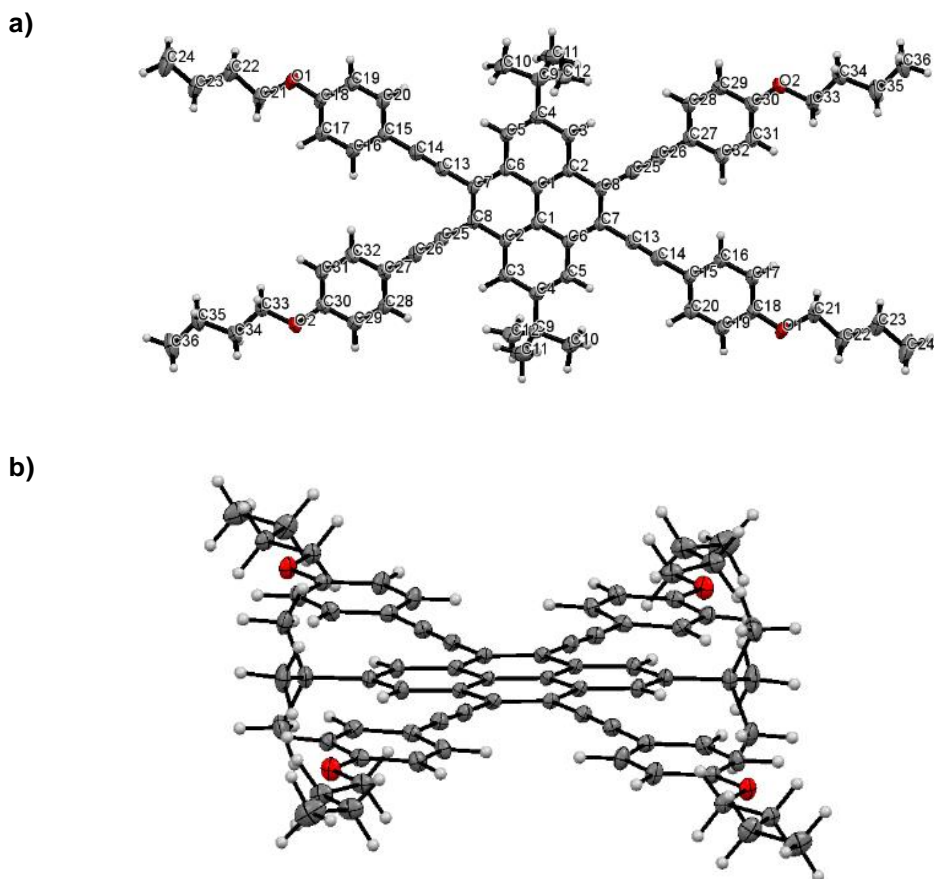


Abbildung 3.6: Einkristallstruktur von **13a**: a) Frontalansicht und b) Seitenansicht.^[124]

Die Kristallpackung von **13a** zeigt eine schichtartige Ausrichtung benachbarter Moleküle mit einem Abstand zwischen den Ebenen von etwa 3.5 Å (Abbildung 3.7). Die Pyrenringe besitzen hierbei eine koplanare Anordnung. Weiterhin erkennbar sind π - π -Wechselwirkungen zwischen den C(15)-C(20)-Phenylringen eines jeden Moleküls mit jeweils einem Pyrenkern jeder benachbarter Schicht, welche sich in einem durchschnittlichen Abstand von 3.6 Å befinden. Diese intermolekulare π - π -Stapelung befindet sich hierbei an der „Nicht-K-Region“, also an den äußeren beiden Ringen C(1)-C(5) des Pyrens. Diese Beobachtung zeigt, dass trotz der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen am Pyren die Bildung von π - π -Wechselwirkungen auftreten kann. Im Vergleich zu Pyrenderivaten ohne *tert*-Butylgruppen an den Positionen 2 und 7, wurde hierbei eine direkte Stapelung zweier Pyrenkerne durch diese sterische Hinderung verhindert.^[115,116,126,127] Bei der Gegenüberstellung mit früheren Ergebnissen von Yamato *et al.*, welche die Molekülstrukturen von 2,7-Di-*tert*-butylsubstituierten Pyrenderivaten untersuchten,^[119,128] zeigte sich hier keine π - π -Stapelung zwischen den verbliebenen C(27)-C(32)-Phenylringen und den Pyrenkernen. In diesen Studien wurde Anisol an Pyren gebunden, welches verglichen zum aromatischen *n*-Butylether eine geringere sterische Anforderung besitzt. Dadurch wird für das Gesamtsystem **8a** eine dichte molekulare Packung verhindert.

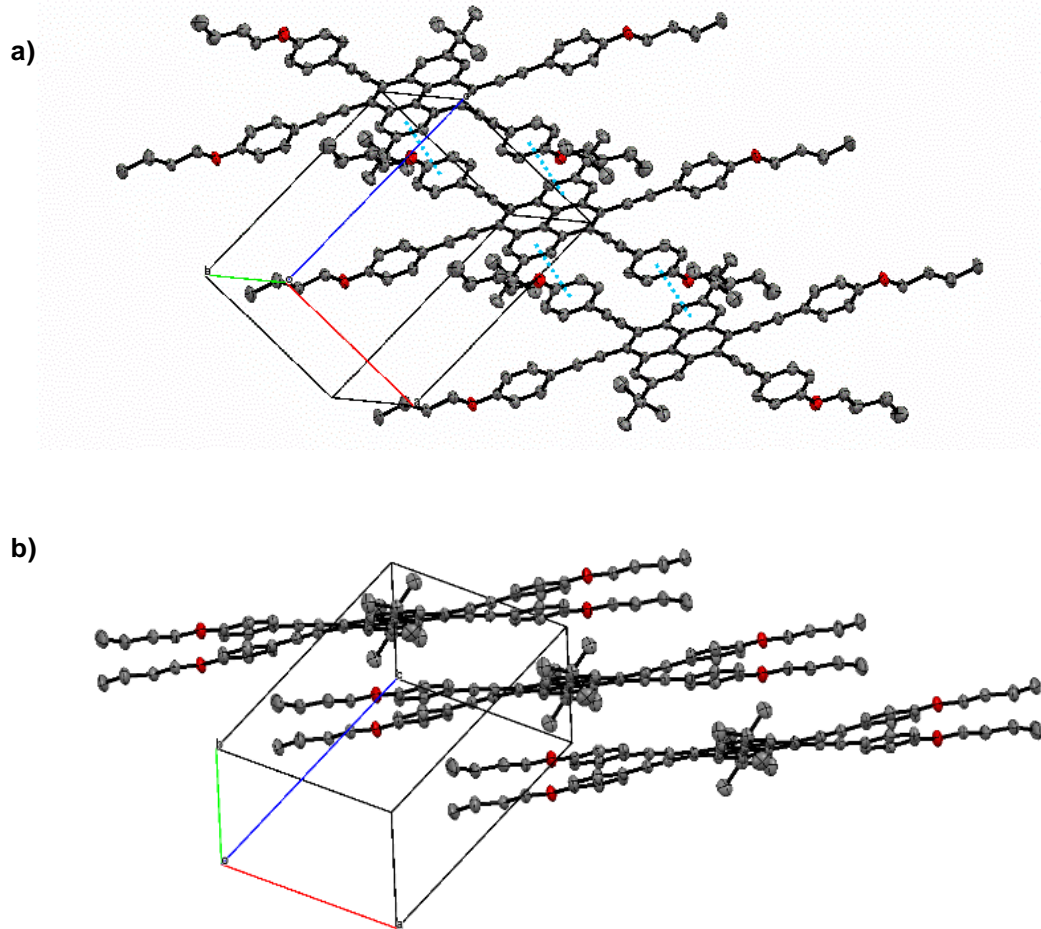


Abbildung 3.7: Kristallpackung von **13a**: a) Frontalansicht mit π - π -Überlagerungen in hellblau dargestellt und b) Seitenansicht der Schichtstruktur. Wasserstoffatome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[124]

Neben den π - π -Wechselwirkungen wurden mehrere intermolekulare Kontakte unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der jeweiligen Atome in der molekularen Packung des Pyrens **13a** beobachtet (Abbildung 3.8). Diese Wechselwirkungen umfassen mehrere C-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der n-Butylrestes des Alkylethers, der Kohlenstoffatome der Acetylenfunktion (H21 \cdots C26) und der phenolischen Aromaten (H16 \cdots C29). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Anwesenheit der Alkyletherketten in der Umgebung des Pyrenkerns für die Bildung einer dichten molekularen Packung essenziell ist.

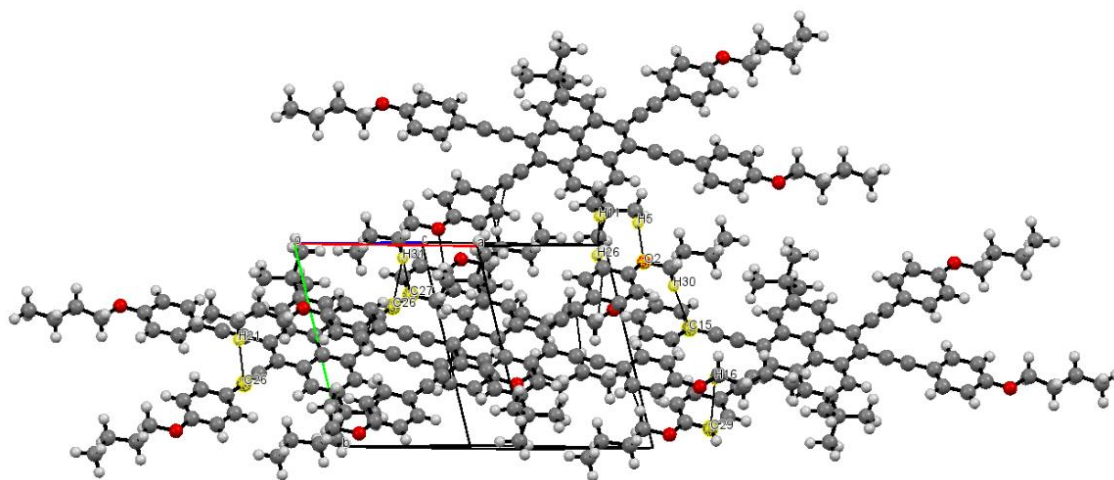


Abbildung 3.8: Kristallographische Packung von **13a** mit intermolekularen Wechselwirkungen. Linien zwischen den gelb hervorgehobenen Atomen stehen für kurze intermolekulare Kontakte der jeweiligen Atome.^[124]

Bei der kristallographischen Untersuchung des Pyrenderivats **13d**, welches im Vergleich zu **13a** *n*-Decyl- statt *n*-Butyl-Gruppen besitzt, wurde ebenfalls eine koplanare Orientierung der Pyrene sowie der Phenylsubstituenten beobachtet (Abbildung 3.9) Hierbei konnten jedoch keine intermolekulare π - π -Stapelungen zwischen den Aromaten festgestellt werden. Als mögliche Ursache für das Ausbleiben kann die hohe sterische Hinderung der langen Alkylsubstituenten genannt werden, welche eine Annäherung der Aromaten verhindert. Zusätzlich zu den C-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen der Phenylether-einheit und den aromatischen Systemen der Pyren- oder Phenoleterringe konnten CH \cdots CH-Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen benachbarter Alkylketten und/oder aromatischer Wasserstoffatome unterschiedlicher Benzolringe festgestellt werden.

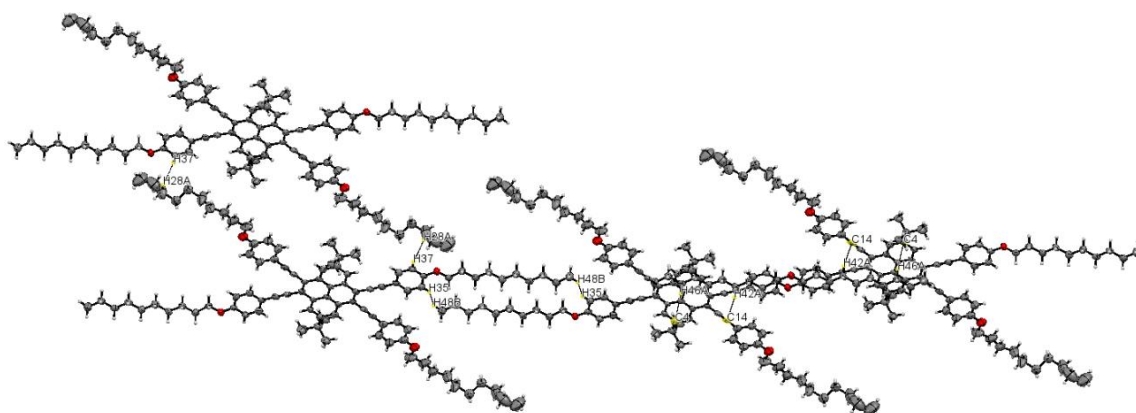


Abbildung 3.9: Kristallographische Packung von **13d** mit intermolekularen Wechselwirkungen. Linien zwischen den gelb hervorgehobenen Atomen stehen für kurze intermolekulare Kontakte der jeweiligen Atome.^[124]

Zur weiteren Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen der Pyrenderivate wurden 2D *fingerprint-plots* mit Hilfe der HIRSHFELD-Oberflächen anhand der Daten aus den Kristallstrukturen von erstellt und die wichtigsten Wechselwirkungen wie H...H, C...H/H...C und C...C quantitativ analysiert. HIRSHFELD-Oberflächen wurden erstmals von Spackman *et al.* eingeführt^[129,130] und basieren auf dem Anteilseigner-Partitionierungsschema von Hirshfeld.^[131] Diese Oberflächen spiegeln die Nähe benachbarter Atome und Moleküle und damit verbundene intermolekulare Wechselwirkungen wider und konstruieren somit das Bild der Molekülform in einer kristallinen Umgebung.^[132] Durch dieses Verfahren werden Einschätzungen über den nicht elektrostatischen Anteil der intermolekularen Wechselwirkungen erhalten. Details zur Erstellung und Anwendung von HIRSHFELD-Oberflächen sowie der *fingerprint plots* werden ausführlich in der Literatur beschrieben.^[129,130,132,133]

Die Berechnungen der Wechselwirkungen wurden im Rahmen einer Kooperation von *Michael Giese* (Universität Duisburg-Essen) durchgeführt und sind für das Pyrenderivat **13a** in Abbildung 3.10 dargestellt. Die 2D-*fingerprint-plots* veranschaulichen die Unterschiede zwischen den intermolekularen Wechselwirkungsmustern und geben ihren relativen Beitrag (in Prozent) an. Mit Hilfe der Formindizes auf den HIRSHFELD-Oberflächen können komplementäre, wechselwirkende Regionen zweier molekularer Einheiten identifiziert werden. Hierbei markieren blaue Bereiche die Donoren und rote Bereiche die Akzeptoren.

Im Kern des Moleküls befinden sich hauptsächlich Akzeptorregionen, wohingegen in den äußeren Bereichen überwiegend Donoren vorliegen. In der getrennten Betrachtung der verschiedenen Wechselwirkungen zeigte sich, dass der Hauptanteil mit 62.5 % auf H...H-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Diese sind stark konzentriert in den äußeren Bereichen der Alkylketten sowie an den *tert*-Butylsubstituenten. Weiterhin sind diese Wechselwirkungen an den aromatischen Protonen der Aromaten C(27)-C(32) und C(15)-C(20) zu finden. Die C...H- und H...C-Wechselwirkungen bilden mit 27.7 % den zweitgrößten Anteil. Diese befinden sich primär in den zentralen Regionen um den Pyrenkern sowie an den substituierten Aromaten und fungieren als Akzeptoren. Die dazugehörigen Donorbereiche sind hierbei bei den Alkylresten lokalisiert. Den geringsten Anteil mit 4.7 % bilden die C...C-Wechselwirkungen, welche hauptsächlich am C(1)-C(5)-Aromaten des Pyrenkerns („Nicht-K-Region“) und am C(27)-C(32)-Benzolring vorliegen. Diese resultieren aus der π - π -Stapelung zweier benachbarter Moleküle im Festkörper (vgl. Abbildung 3.7).

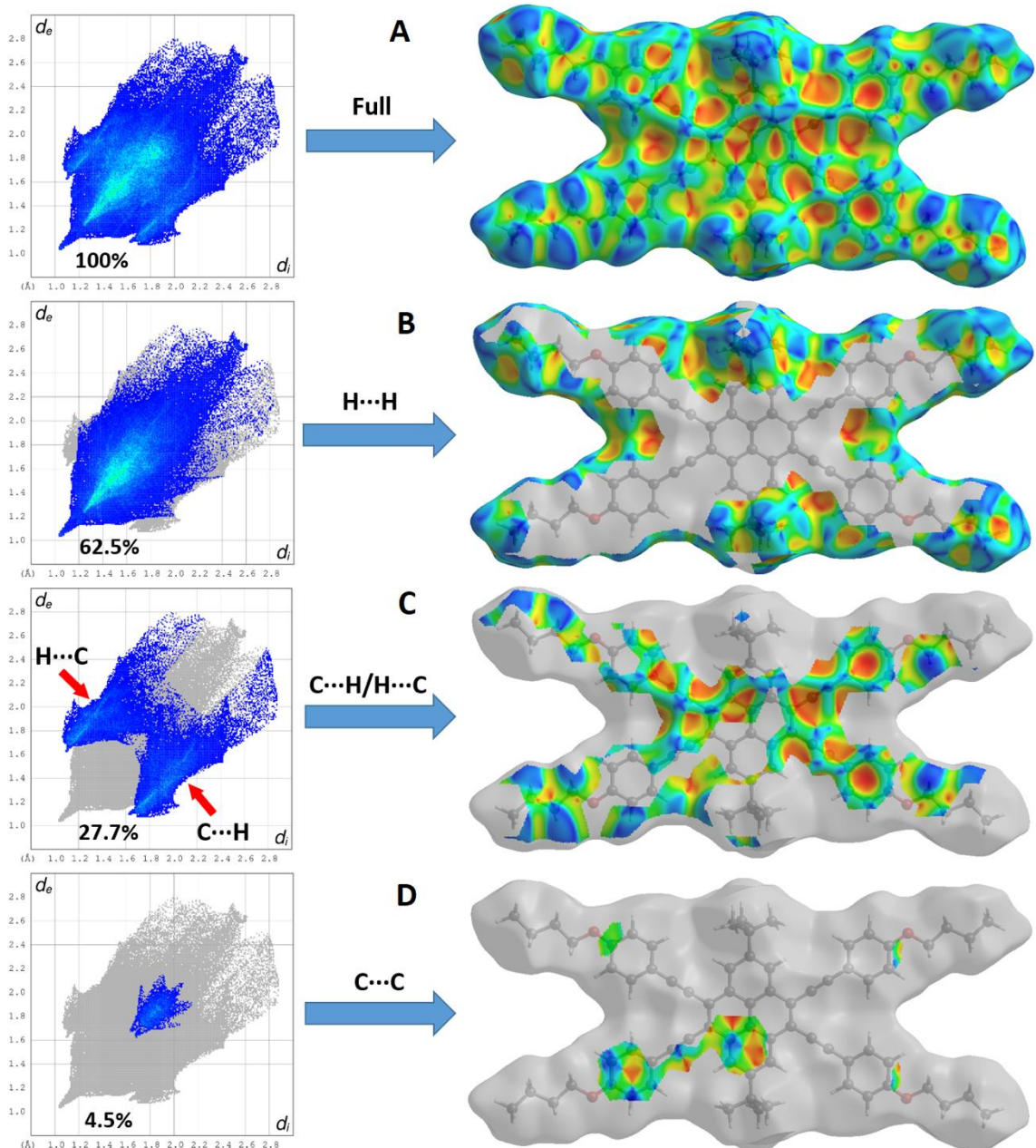


Abbildung 3.10: *Fingerprint-plots* von **13a**: zusammengefasst (A) und aufgelöst nach den Wechselwirkungen H...H (B), C...H (C) und C...C (D) mit der prozentualen Angabe der Kontaktbeiträge zur gesamten HIRSHFELD-Oberfläche des Moleküls. Die Flächen in der rechten Spalte markieren die von der Wechselwirkung betroffenen Flächenfelder in der Molekülstruktur. Rote Bereiche repräsentieren hierbei Akzeptoren und blaue Donoren.^[124]

Um eine energetische Quantifizierung der nichtkovalenten Interaktionen, welche in den *2D-fingerprint-plots* dargestellt sind, zu erhalten, wurden rechnergestützte Analysen der Kristallstruktur von **13a** durchgeführt. Hierzu wurde eine Referenzmolekülstruktur in der kristallinen Packung (erhalten durch *CrystalExplorer*) definiert und die intermolekularen Wechselwirkungen mit

umliegenden Molekülen analysiert. Für diese Untersuchungen wurden die sechs energetisch bedeutendsten Molekülpaare ausgewählt. Diese Paare werden im Folgenden Struktur determinanten genannt. Mit Hilfe des *CrystalExplorer* Programmsystems kann ein effektives Schema erstellt werden, welche einzelne Beiträge der Wechselwirkung in elektrostatische, Dispersions-, Polarisations- und Abstoßungswechselwirkung getrennt darstellt. Abbildung 3.11 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung.

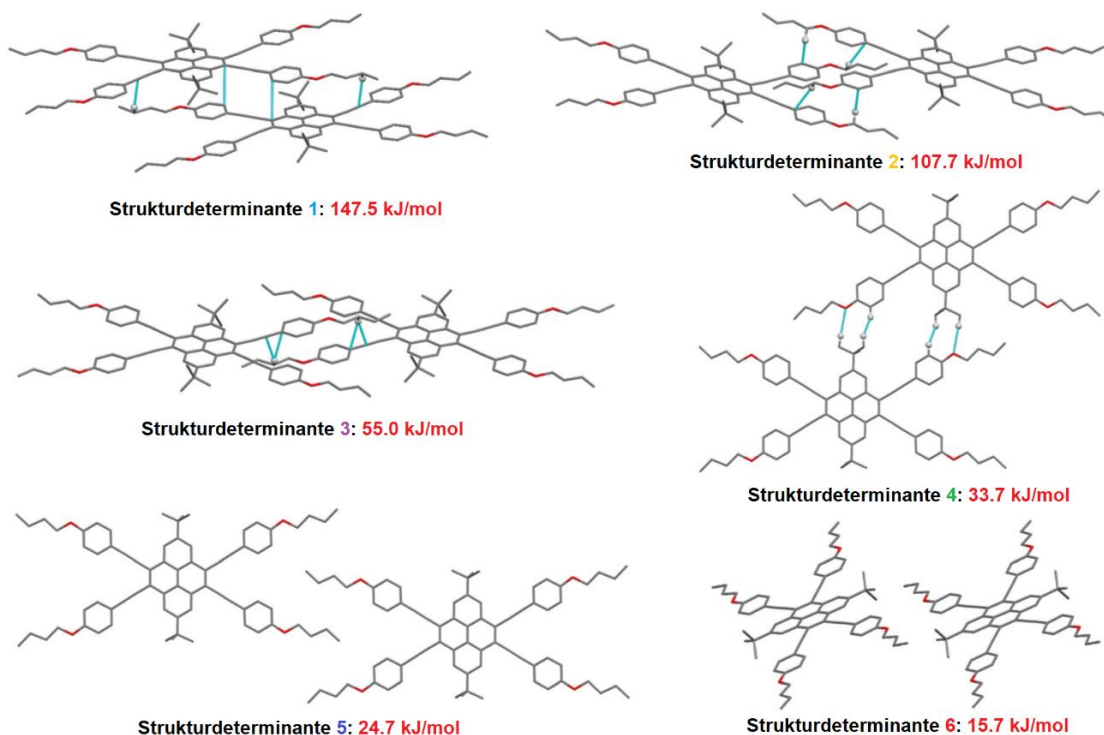


Abbildung 3.11: *Capped stick*-Darstellung der sechs energetisch stabilsten Strukturpaare von **13a** erhalten durch *CrystalExplorer*. Blaue Linien stellen Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der betrachteten Atome dar. Wechselwirkende Wasserstoffatome sind als isotrope Kugeln wiedergegeben. Weitere Atome sind in folgenden Farben dargestellt: grau = C, weiß = H, rot = O.^[124]

Der Hauptbeitrag zur Kristallstruktur ist durch die Struktur determinante 1 mit $147.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegeben, welche mehrere verschobene π - π -Stapelungen aufweist. Diese Wechselwirkungen werden von einem signifikanten dispersiven Beitrag von 225 kJ mol^{-1} dominiert, wohingegen der elektrostatische Beitrag weniger als 10 % dieses Wertes beträgt (siehe Anhang). Die nächsten beiden Struktur determinanten (2 und 3) enthalten die bereits diskutierte $\text{CH}_{\text{aliph}} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen. Die Stabilisierung der Struktur determinante 4 erfolgt durch $\text{CH}_{\text{aliph}} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen und die der letzten beiden (5 und 6) basieren auf

schwachen VAN-DER-WAALS-Kräften, welche von Natur aus dispersiv sind und nur einen Bruchteil der Stabilisierung der Struktur determinante 1 darstellen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die molekulare Packung hauptsächlich durch die Dispersionskräfte bestimmt wird, die von den $\pi \cdots \pi$ verschobenen Wechselwirkungen der Struktur determinante 1 herrühren. Die Einführung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen und der damit verbundenen Wechselwirkungen, welche hauptsächlich in der Struktur determinante 4 zum Tragen kommen, stellen nur einen geringfügigen Beitrag der intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle in der Kristallstruktur dar und beeinflussen daher nicht die Bildung der π - π -Stapelungen.

Um weitere Einblicke der Auswirkung des Substitutionsmusters auf die strukturelle Ordnung der Pyreneinheiten zu erhalten, wurden die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Pyrenderivate mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht (Tabelle 3.2). Hierbei zeigte sich eine Abnahme der Schmelztemperatur mit steigender Anzahl an Alkoxygruppen am Phenylsubstituenten. Weiterhin wurde die Verringerung des Schmelzpunktes bei steigender Alkylkettenlänge beobachtet. In beiden Fällen kann diese durch das Auftreten von sterischen Effekten erklärt werden, welche bei Anwesenheit von langen Alkylketten eine effiziente Packung der Moleküle in der Kristallstruktur verhindern.

Tabelle 3.2: Schmelztemperaturen der synthetisierten Pyrenderivate.

Monoalkoxy-Pyrene 13a-d		Trialkoxy-Pyrene 18a-d	
Alkylkettenlänge	Schmelztemperatur [°C]	Alkylkettenlänge	Schmelztemperatur [°C]
4	> 330	4	181
6	218	6	149
8	179	8	87
10	144	10	78

Zur Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens der 4,5,9,10-Tetra(arylethynyl)-modifizierten Pyrenderivate wurden diese in einem Temperaturbereich von 0 °C – 300 °C mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops (POM) untersucht. Bei diesem Verfahren wird eine Probe unter einem Mikroskop

beobachtet, welche durch linear polarisiertes Licht beleuchtet wird. Da beide Filter senkrecht zueinanderstehen, dringt bei isotropen Phasen kein Licht mehr durch und die Probe erscheint schwarz. Besitzt die Substanz eine optische Anisotropie, wird das Licht in Teilwellen aufgespalten und es können aufgrund der Doppelbrechung farbige Strukturen unter dem POM beobachtet werden. Hierbei zeigte ausschließlich das Pyrenderivat **18d** mit drei *n*-Decylketten an jedem der vier Phenylringe einen monotropen Phasenübergang. Diese Mesophase wurde in einem engen Temperaturbereich zwischen 44 °C und 58 °C beobachtet (Abbildung 3.12). Bei einer Temperatur von 90 °C liegt **18d** in einer isotropen Schmelze vor (**A**). Durch Abkühlen auf 58 °C ist die Bildung einer anisotropen Phase erkennbar (**B**). Die optische Struktur der Probe bei einer Temperatur von 55 °C zeigte hierbei eine Schlieren-Textur auf, welche charakteristisch für diskotisch nematische (N_D) Mesophasen ist, die typischerweise von planaren Polyaromaten gebildet werden (**C**). Erkennbar anhand der Plättchenstruktur, bildet **18d** bei einer Temperatur von 40 °C eine kristalline Phase (**D**).

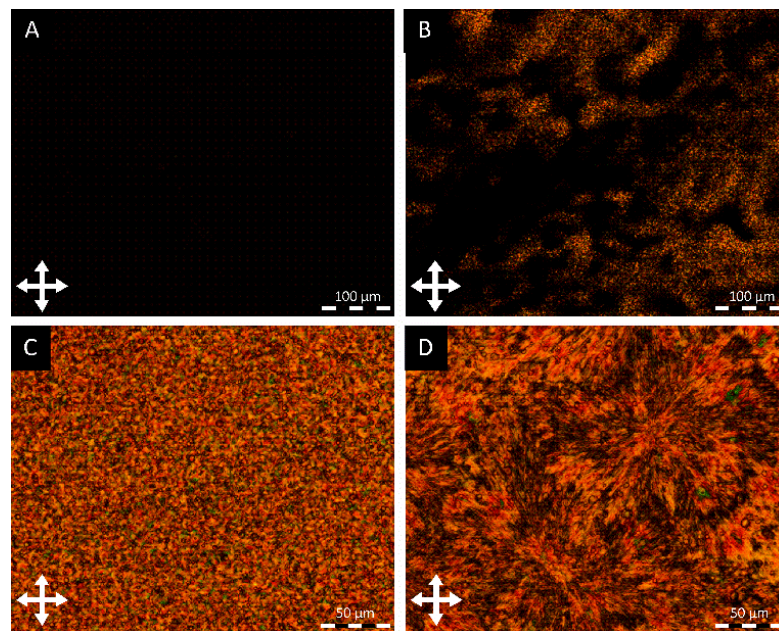


Abbildung 3.12: POM-Aufnahmen von **18d**: (A) bei 90 °C, (B) bei der Abkühlung auf 58 °C, (C) bei 55 °C mit einem höherem Vergrößerungsfaktor und (D) bei der Abkühlung auf 40 °C.^[124]

Nach bisherigem Kenntnisstand ist dies das erste Beispiel für ein 4,5,9,10-funktionalisiertes Pyrenderivat mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Weiterhin zeigte sich, dass die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen in 2- und 7-Position die Bildung einer solchen Mesophase nicht verhinderten.

Wie bereits beschrieben, hat die Einführung von Substituenten und Substitutionsmustern am Pyren direkten Einfluss auf die Packung im kristallinen Zustand. Im folgenden Abschnitt sollen nun die Auswirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften sowohl in Lösung als auch im Festkörper betrachtet werden.

3.2.3 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

Zuerst wurde die Position der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die Fluoreszenzquantenausbeute mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Zur Vermeidung der konzentrationsabhängigen Excimerbildung wurden stark verdünnte Lösungen der Pyrenderivate **13a-d** und **18a-d** sowie der Referenzverbindung 2,7-Di-*tert*-butylpyren in Dichlormethan verwendet (Tabelle 3.3). Hierbei zeigten alle synthetisierten Verbindungen eine intensive Absorptionsbande im Bereich von 300 – 350 nm mit einem zusätzlichem Maximum bei 417 nm (Abbildung 3.13). Im Vergleich zum unsubstituiertem 2,7-Di-*tert*-butylpyren, welches Absorptionsbanden ausschließlich im UV-Bereich aufweist, resultiert die zusätzliche rotverschobene Absorption der Pyrenderivate auf eine erweiterte Konjugation des π -Systems. Diese wird hierbei durch die Alkinfunktion als Bindeglied zwischen den Alkoxybenzolen und dem Pyrenkern ermöglicht. Die untersuchten Absorptionsspektren von **13a-d** und **18a-d** stimmen mit vergleichbaren Monomethoxy-funktionalisierten Pyrenen überein, welche von Yamato *et al.* analysiert wurden und ein zusätzliches Maximum bei 415 nm aufzeigten.^[119]

Tabelle 3.3. Spektroskopische Daten der synthetisierten Pyrenderivate.^[124]

Verbindung	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{b}}$ [nm]	Stokes-Shift [cm ⁻¹]	$\Phi_{\text{f}}^{\text{c}}$
13a	417	120 800	452	1857	0.73
13b	417	51 100	453	1906	0.65
13c	417	55 900	453	1906	0.64
13d	417	114 900	452	1857	0.60
18a	417	84 300	469	2659	0.63
18b	417	92 900	471	2749	0.63
18c	417	116 600	469	2659	0.62
18d	417	35 100	469	2659	0.66
2,7-Di-tert-butylpyren	377	26 300	379	140	0.03

^a Längste Absorptionswellenlänge gemessen in CH₂Cl₂ bei einer Konzentration von $\sim 10^{-5}$ M. ^b Emissionsbanden gemessen in CH₂Cl₂ bei einer Konzentration von $\sim 10^{-5}$ M und $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm. ^c Absolute Quantenausbeute in DCM ($\sim 10^{-5}$ M).

Beim Vergleich der Mono- (**13a-d**) und Trialkoxy-Pyrene (**18a-d**) sind die Absorptionsbanden zwischen 380 nm und 450 nm in ihrem Muster nahezu identisch, während sich die Absorptionsmaxima im UV-Bereich geringfügig unterscheiden. Die Verbindungen **18a-d** zeigen hierbei im Vergleich zu den monoalkoxy-funktionalisierten Derivaten eine hypsochrom verschobene Bande bei 321 nm, was auf die verstärkte elektronenschiebende Wirkung der drei Alkoxygruppen an jedem Phenylsubstituenten zurückgeführt werden kann.

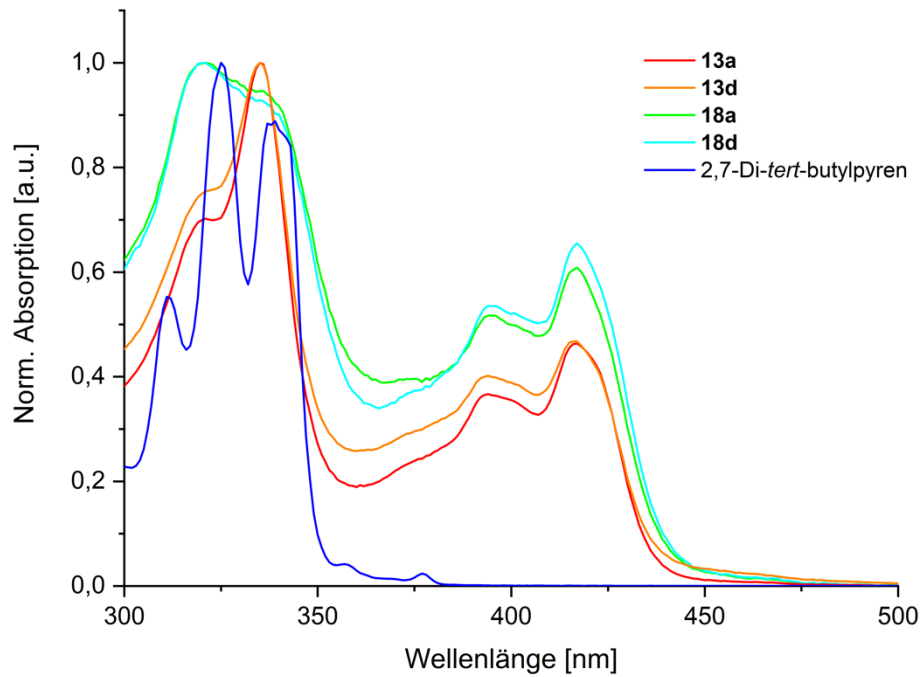


Abbildung 3.13: Normierte Absorptionsspektren der substituierten Pyrene sowie von 2,7-Di-*tert*-butylpyren ($\sim 10^{-5}$ M in DCM).^[124]

Die Anregung der verdünnten Lösungen von **13a-d** und **18a-d** bei 340 nm verursachte eine intensive Emission von Licht im blauen Spektralbereich mit Wellenlängen zwischen 452 nm und 471 nm (Abbildung 3.14). Hierbei waren die Emissionsspektren der Monoalkoxy-Pyrene **13a-d** mit einem Maximum bei 452 nm nahezu deckungsgleich, wohingegen die Trialkoxy-Pyrene identische Emissionen bei 471 nm aufwiesen. Die bathochrome Verschiebung von etwa 20 nm kann auf elektronenschiebende Effekte der zusätzlichen Alkoxygruppen zurückgeführt werden, wodurch Grund- und angeregter Zustand im Vergleich zu den Monoalkoxy-Derivaten energetisch näher beieinanderliegen. Vergleichbare Resultate zeigte die Untersuchung des Monomethoxy-funktionalisierten Pyrens von Yamato *et al.*, welches eine Emissionsbande bei 453 nm aufwies.^[119] Die Fluoreszenzquantenausbeuten der synthetisierten Fluorophore lagen hierbei zwischen 0.60 und 0.73, was auf eine vollständige Delokalisierung der Exzitone über das gesamte π -Systems hindeutet. Die hier gemessenen Quantenausbeuten liegen im gleichen Bereich wie die der literaturbekannten 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetra(arylethynyl)pyrene ($\Phi_f = 0.66 - 0.98$).^[119]

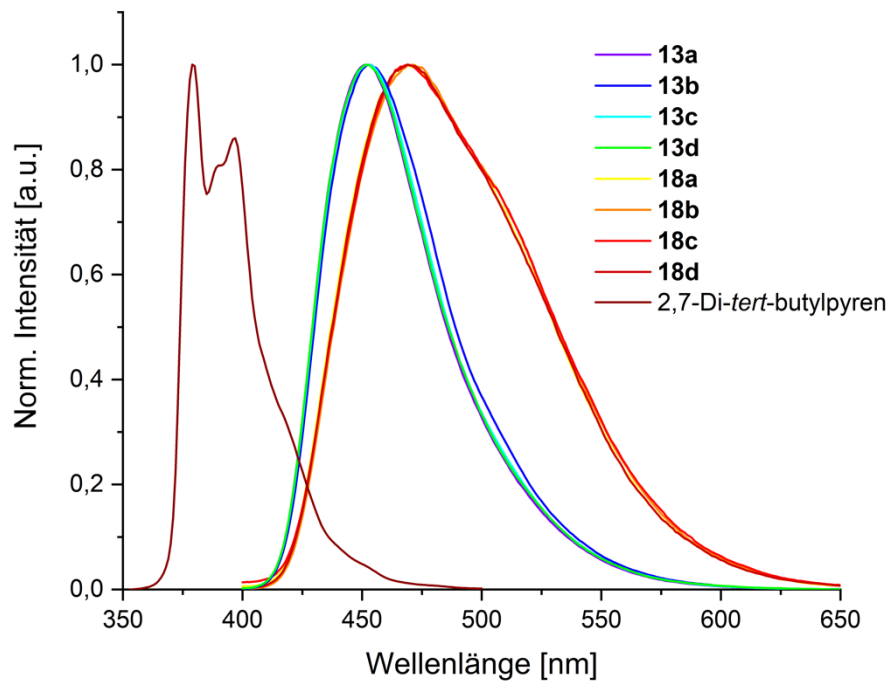


Abbildung 3.14: Normierte Emissionsspektren der Pyrenderivate **13a-d** und **18a-d** sowie von 2,7-Di-*tert*-butylpyren aufgenommen in DCM ($\sim 10^{-5}$ M) bei $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm.^[124]

Zur Untersuchung der Auswirkung einer Aggregation der Pyrenderivate **13a-d** und **18a-d** auf die optischen Eigenschaften, wurden UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln und im festen Zustand durchgeführt. Im Vergleich zu verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Toluol zeigten die Absorptionsspektren der modifizierten Pyrene den Verlust von Feinstrukturelementen in polaren Lösungsmitteln wie DMF oder Acetonitril sowie in dünnen Festkörperfilmen (Abbildung 3.15, beispielhaft gezeigt für **18c**). Als Ursache für diese Beobachtung kann die Aggregation der Fluorophore im festen Zustand und in polaren Lösungsmitteln genannt werden. Hierbei entstehen Aggregate mit unterschiedlicher Anzahl und Orientierung der Fluorophore, sodass Schwingungszustand-induzierte Übergänge aufgrund von Überlagerungen nicht mehr aufgelöst werden können. Ähnliche Resultate wurden ebenfalls bei der Untersuchung von 2,4,5,9,10-Pentasubstituierten Pyrenen erhalten.^[128] Hierbei ist anzumerken, dass die untersuchten Pyrenderivate in polaren Lösungsmitteln nur geringfügig löslich waren, was die Aufnahme von Absorptionsspektren erschwerte. Weiterhin wurde keine nennenswerte Verschiebung der Absorptionsbanden bei 394 nm und 416 nm in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet.

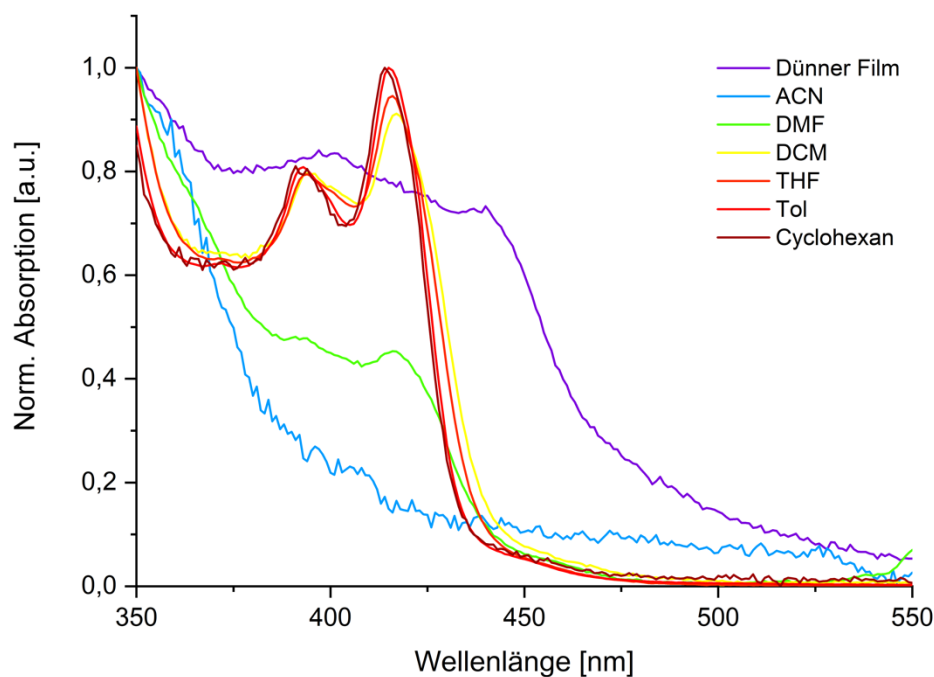


Abbildung 3.15: Normierte Absorptionsspektren von **13c** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\sim 10^{-5}$ M) und als dünner Film.^[124]

Im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum in Dichlormethan wiesen dünne Filme der Pyrenderivate **13a-d** und **18a-d** bathochrom verschobene Emissionen auf (Abbildung 3.16, beispielhaft gezeigt für **18c**). Diese Farbänderung im Emissionsmaximum von blau nach grün/gelb ist charakteristisch für die Excimerbildung von Pyren, welche auf die Selbstaggregation im Festkörper zurückgeführt werden kann. Anhand dieser Ergebnisse ist klar erkennbar, dass durch die Anwesenheit der sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten in 2- und 7-Position des Pyrenkerns, die Bildung von Excimeren nicht verhindert wurde. Diese Beobachtung steht hierbei im Gegensatz zu den Ergebnissen von Castellano *et al.*, welche die photophysikalischen Eigenschaften von 3,8-Di-*tert*-butylpyren untersuchten.^[134] Weiterhin interessant ist die bathochrome Verschiebung der Emission nachdem die Pyrenfilme für 1 Stunde bei 100 °C getempert wurden. Durch höhere Temperaturen können sich die Moleküle strukturell neu ausrichten, was zur Bildung einer dichteren Packung mit verstärkter Excimeremission führt.

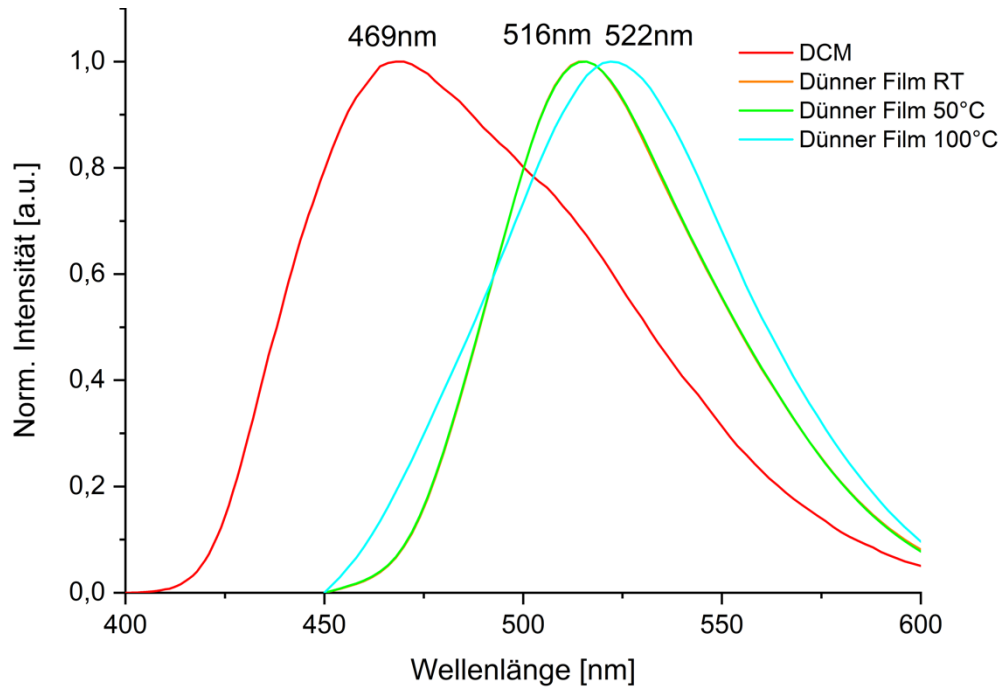


Abbildung 3.16: Normiertes Fluoreszenzspektrum von **18c** in DCM ($\sim 10^{-5}$ M) und als dünner Film bei verschiedenen Temperaturen ($\lambda_{exc} = 340$ nm). Kurven der dünnen Filme bei RT (orange) und 50 °C (grün) sind deckungsgleich.^[124]

Weiterhin wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Emissionsmaxima und den Werten der Fluoreszenzquantenausbeute der Pyrenverbindungen untersucht. Die Ergebnisse sind Tabelle 3.4 dargestellt. Hierbei zeigte sich eine deutliche bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge im Festkörper und bei Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels, was auf die aggregationsinduzierte Excimerbildung und die Änderungen der Quadrupolmomente des Grund- und angeregten Zustands zurückzuführen ist (Abbildung 3.17).

Tabelle 3.4: Emissionseigenschaften von **13a-d** und **18a-d**.^[124]

		13a	13b	13c	13d	18a	18b	18c	18d
Fest	λ_{em}^b [nm]	503	502	504	505	517	516	518	516
	Φ_f^a	0.28	0.23	0.12	0.12	0.29	0.38	0.32	0.38
Cyclo- hexan	λ_{em}^b [nm]	426	427	426	429	433	433	433	433
	Φ_f^a	0.50	0.43	0.68	0.33	0.52	0.53	0.49	0.53
Toluol	λ_{em}^b [nm]	433	432	432	432	439	439	439	439
	Φ_f^a	0.62	0.56	0.57	0.51	0.58	0.60	0.55	0.61
THF	λ_{em}^b [nm]	439	439	439	439	461	459	462	459
	Φ_f^a	0.62	0.59	0.59	0.54	0.59	0.58	0.56	0.59
DCM	λ_{em}^b [nm]	452	453	453	452	469	471	469	469
	Φ_f^a	0.73	0.64	0.65	0.60	0.63	0.63	0.62	0.66
DMF	λ_{em}^b [nm]	462	468	464	463	533	532	521	518
	Φ_f^a	0.50	0.54	0.68	0.56	0.26	0.29	0.23	0.06
ACN	λ_{em}^b [nm]	472	464	467	460	525	519	520	514
	Φ_f^a	0.42	0.42	0.42	0.12	0.20	0.15	0.09	0.02

^a Absolute Fluoreszenzquantenausbeuten gemessen im festen Zustand oder in Lösungen ($\sim 10^{-5}$ M) mit $\lambda_{exc} = 340$ nm. ^b Längste Emissionswellenlänge gemessen im Festkörper oder in Lösungen bei einer Pyrenkonzentration von $\sim 10^{-5}$ M ($\lambda_{exc} = 340$ nm).

Für die auftretende Verschiebung in stark verdünnten Lösungen in apolaren Lösungsmitteln können solvatochrome Effekte angenommen werden, da aufgrund der hohen Löslichkeit der Pyrenderivate eine Aggregation und die damit verbundene Bildung von Excimeren ausgeschlossen werden kann. Aufgrund von Wechselwirkung mit polaren Lösungsmittelmolekülen während der Lebensdauer des angeregten Zustands liegt der π - π^* -Übergang unterhalb des n - π^* -Levels, wodurch die λ_{max} zu höheren Wellenlängen verschoben wird.^[22] In stark polaren Lösungsmitteln wie DMF oder Acetonitril hingegen ist die Verschiebung wesentlich durch Aggregation bestimmt, die zu einer Emission nahe der charakteristischen Fluoreszenzbande der Pyrenexcimere führt. Basierend auf dieser Beobachtung ist die Selbstorganisation und die Excimerbildung in polaren

Lösungsmitteln abhängig von der Hydrophobie der Pyren gebundenen Substituenten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Yamato *et al.*, welche die Vermeidung von π - π -Wechselwirkungen in Pyrenen durch Einführung von sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen untersuchten,^[119,128] zeigte sich eine Reduzierung der Fluoreszenzquantenausbeuten in stark polaren Lösungsmitteln, welche die Bildung von dichten Aggregaten und somit von Excimeren andeuten.^[135] In apolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Toluol, THF und Dichlormethan zeigen alle Pyrenderivate Quantenausbeuten im Bereich von 0.43 bis 0.73, was auf das Vorkommen von isolierten Fluorophoren mit Abwesenheit von selbstinduzierter Fluoreszenzlöschung hinweist.

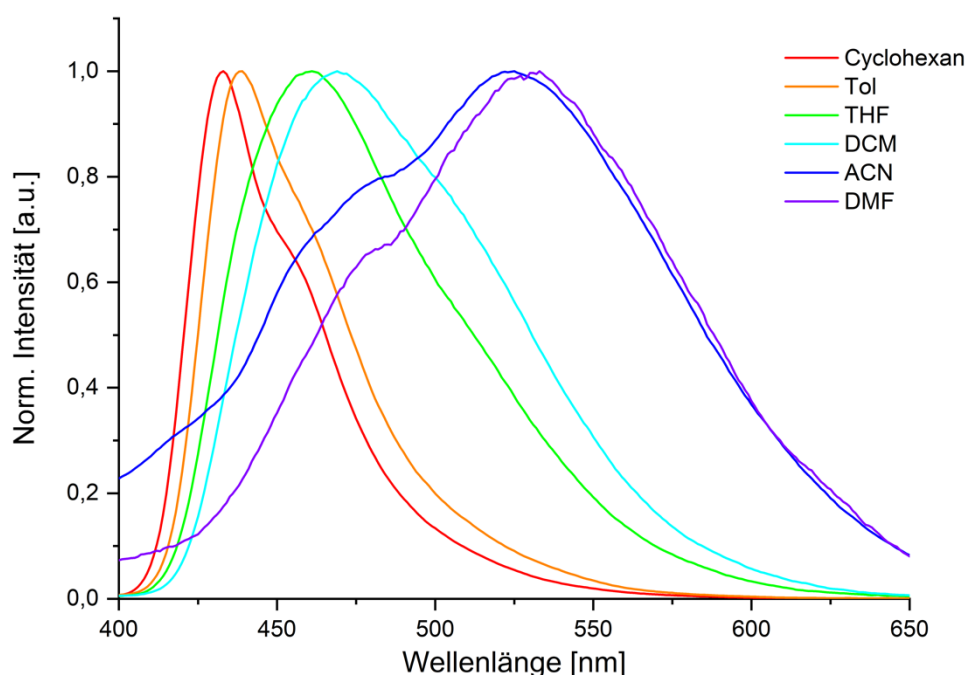


Abbildung 3.17: Normiertes Fluoreszenzspektrum von **18a** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\sim 10^{-5}$ M) bei $\lambda_{exc} = 340$ nm.^[124]

Beim Vergleich zwischen den Monoalkoxy-Pyrenen **13a-d** und den Trialkoxy-Derivaten **18a-d** zeigt sich eine erhöhte bathochrome Verschiebung mit steigender Anzahl an Alkoxygruppen. Dieser signifikante Unterschied kann auf erhöhte hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylsubstituenten zurückgeführt werden. Dadurch verringert sich die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wobei es zu einer erhöhten Konzentration von π -Aggregaten kommt, die eine dichtere Anordnung der Pyrene hervorrufen. Weiterhin zeigte sich eine stärkere Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute der Trialkoxy-Pyrene **18a-d**, welche mit steigender Kettenlänge zunahm. Die Monoalkoxy-Pyrene zeigten hingegen nur geringe Änderungen von Φ_f , mit Ausnahme des Derivats **13d**. Hier sank in DMF-Lösung die Quantenausbeute auf einen Wert von 0.12, welche

ebenfalls auf Aggregationsprozesse in stark polaren Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Bei Betrachtung der Quantenausbeuten der dünnen Filme und der Kristallstrukturen zeigten sich nur geringfügige Abweichungen. Beispielsweise wiesen die Derivate **13a** und **13d** im kristallinen Zustand Quantenausbeuten von 0.24 und 0.13 auf, was nahezu identisch mit den Messungen der amorphen Filme mit Ausbeuten von 0.28 und 0.12 ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Quenchungsprozesse unabhängig von der kristallinen Packung sind.

Um weitere Zusammenhänge zwischen der Hydrophobie und den Aggregationsgrad zu untersuchen, wurden Emissionsspektren der Pyrenderivate **18a** und **18d** in Wasser/THF-Gemischen mit unterschiedlicher Zusammensetzung aufgenommen (Abbildung 3.18).

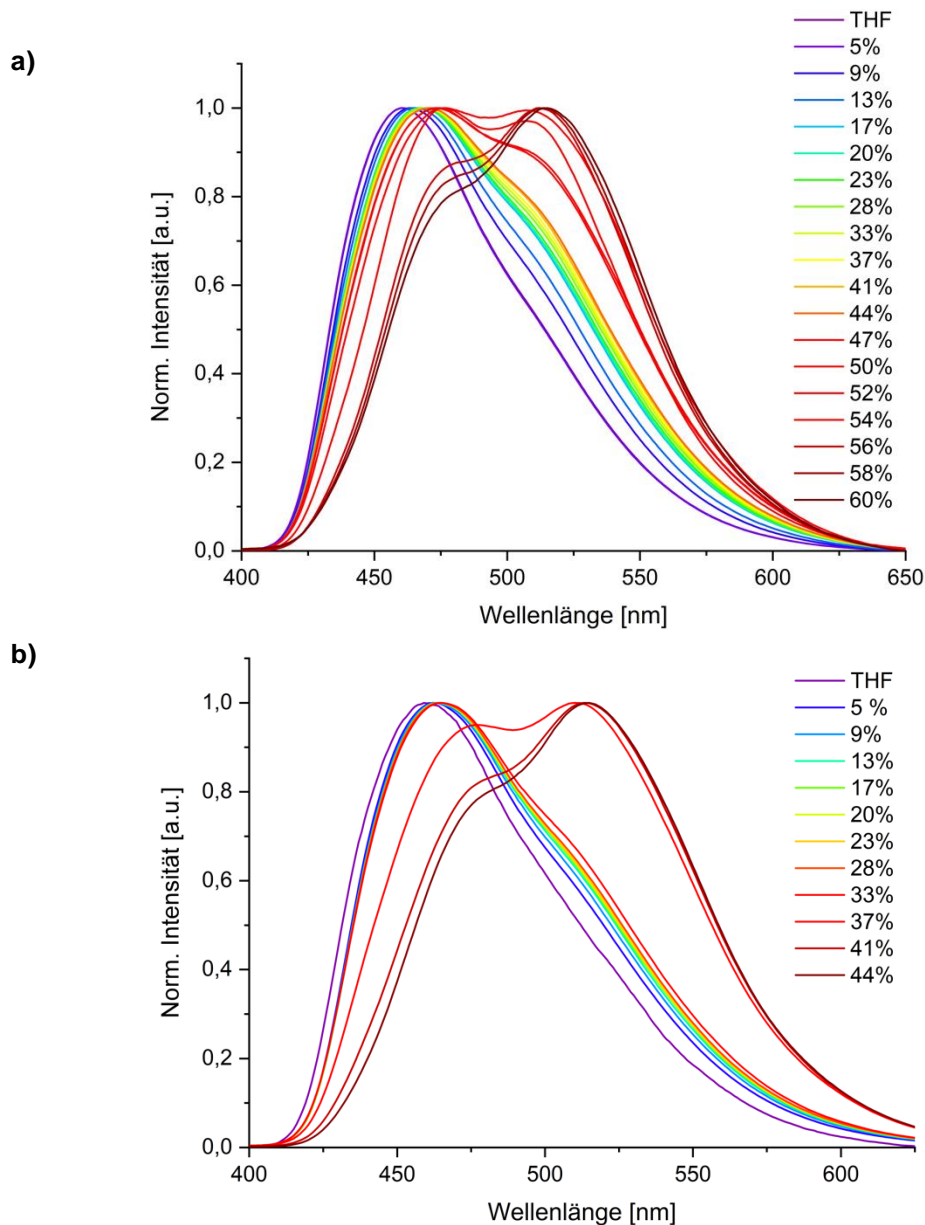


Abbildung 3.18: Normierte Fluoreszenzspektren von a) **18a** und b) **18d** in verschiedenen Wasser/THF-Gemischen ($\sim 10^{-5}$ M) bei $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm.^[124]

Bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität durch einen größeren Wasseranteil konnte das Auftreten der charakteristischen Excimer Emissionsbande bei 515 nm für beide Pyrenderivate beobachtet werden. Diese war für das *n*-Butyl-Pyren **18a** ab einem Wassergehalt von 50 % und für das *n*-Decyl-Derivat **18d** bei 37 % erkennbar. Aus dieser Untersuchung geht eindeutig der Zusammenhang zwischen dem Substitutionsmuster und dem Aggregationsverhalten (und somit den optischen Eigenschaften) hervor. Durch Variation der Seitenkettellänge können gezielt hydrophobe Wechselwirkungen erzeugt werden, welche abhängig vom Medium in einem steuerbaren Emissionsverhalten resultieren.

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige 4,5,9,10-tetrasubstituierte Pyrene mit variierter Anzahl an Alkylketten sowie unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert und hinsichtlich der Kristallstruktur sowie den photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Anhand von Einkristallstrukturanalysen konnte gezeigt werden, dass trotz der Einführung von sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2 und 7 die Ausbildung von π - π -Stapelungen nicht verhindert wurde. Hierbei ist jedoch hervorzuheben, dass die vorliegenden Wechselwirkungen zwischen dem Pyrenkern und dem Phenylring eines benachbarten Chromophors vorlagen, was eine Vermeidung von direkten Pyren-Pyren-Interaktionen durch die sperrigen Substituenten aufzeigt. Zur weiteren Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen der Pyrenderivate wurden 2D *fingerprint-plots* mit Hilfe der HIRSHFELD-Oberflächen aus den Daten der Kristallstrukturanalysen erstellt und die wichtigsten Wechselwirkungen quantitativ analysiert. Mit einem Anteil von 62.5 % zeigten sich hierbei die H \cdots H-Wechselwirkungen als die dominante Spezies, welche hauptsächlich durch die langkettigen Alkylsubstituenten hervorgerufen werden. Weitere C \cdots H- (27.7 %) und C \cdots C-Wechselwirkungen (4.5 %) wurden hingegen nahe der Kernregion überwiegend in Form von Akzeptoren festgestellt. Mittels computergestützter Analyse wurden die sechs energetisch bedeutensten Molekülpaare simuliert und hinsichtlich ihrer Beiträge zur Gesamtenergie der intermolekularen Wechselwirkungen klassifiziert. Der Hauptbeitrag zur Kristallstruktur mit 147.5 kJ mol⁻¹ wurde bei einer verschobenen π - π -Stapelung des Chromophorenpaares festgestellt, was aufzeigt, dass die molekulare Packung hauptsächlich durch die Dispersionskräfte der π \cdots π Wechselwirkungen bestimmt wird.

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Pyrenderivate wurden DSC- und POM-Messungen durchgeführt. Hierbei konnten Schmelztemperaturen in einem Bereich von 78 °C bis über 330 °C beobachtet werden. Die Anbindung einer größeren Anzahl an Alkoxygruppen und steigender Alkylkettenlänge, welche eine effiziente Packung der Moleküle in der Kristallstruktur verhindern, resultierte in der Abnahme der Schmelztemperatur. Darüber hinaus zeigte das Pyrenderivat **18d**, welches drei Decylketten an jedem Phenylsubstituenten besitzt, die Bildung einer flüssigkristallinen Phase in einem Temperaturbereich von 44 °C bis 58 °C und ist somit das erste Beispiel für ein 4,5,9,10-funktionalisiertes Pyrenderivat mit flüssigkristallinen Eigenschaften.

Durch Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der synthetisierten Pyrenderivate mit dem Referenzmolekül 2,7-Di-*tert*-butylpyren konnte anhand der bathochrom verschobenen Maxima eine erweiterte Konjugation des π -Systems festgestellt werden, welche durch die Acetylenlinkereinheit zwischen dem Pyrenkern und den Phenylsubstituenten hervorgerufen wird. Aufgrund der erhöhten Elektronendichte verursacht durch die höhere Anzahl an Alkoxygruppen, wiesen die Trialkoxy-Pyrene **18a-d** im Vergleich zu den Derivaten **13a-d** hypsochrom verschobene Absorptionsmaxima und bathochrom verschobene Emissionsbanden auf. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der synthetisierten Fluorophore lagen hierbei zwischen 0.60 und 0.73, was auf eine vollständige Delokalisierung der Exzitone über das gesamte π -Systems hindeutet. Im Festkörper sowie in polaren Lösungsmitteln wie DMF und Acetonitril wiesen die Fluorophore eine aggregationsinduzierte Excimerbildung auf, wohingegen die höhere Verschiebung der Emissionsmaxima in apolareren Lösungsmitteln mit steigender Polarität auf solvatochrome Eigenschaften zurückzuführen ist. Bei Vergleich zwischen den Mono- und Trialkoxy-Pyrenen zeigten die sterisch anspruchsvolleren Derivate **18a-d** eine stärkere Ausprägung beider Effekte. Der Einfluss der Hydrophobie der Substituenten auf das Aggregationsverhalten und damit auch auf die optischen Eigenschaften wurde weiterhin anhand von Titrationsexperimenten in Wasser/THF-Gemischen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Hierbei zeigte das hydrophobere Pyren **18d** schon bei einem Wasseranteil von 37 % eine ausgeprägte Excimerfluoreszenz, wohingegen diese beim Derivat **18a** erst ab einem Wassergehalt von 50 % vorlag.

4 Pyrencopolymere als Proteinsensoren

4.1 Unspezifische Proteinsensoren

Eine vielversprechende Alternative zu spezifischen Detektionsmethoden stellt ein Array basierend auf unspezifischen Wechselwirkungen dar. Bei diesem Ansatz, welcher oftmals auch als „chemische Zunge / Nase“ bezeichnet wird, werden Rezeptoren in einem Array angeordnet, welche unterschiedliche Wechselwirkungen mit Analyten eingehen, wobei ein spezifisches Muster der Signalantwort (Fingerabdruck) erhalten wird.^[136] Die Rezeptoren sind hierbei nicht spezifisch gegenüber den Analyten, besitzen aber eine strukturelle Vielfalt mit denen eine Vielzahl von Analyten unterschiedlich reagiert. Eine weitere Anforderung des Rezeptors ist die Umwandlung des Bindungsereignisses in ein lesbares Signal. Ein ideales Sensorsystem für die Proteinerkennung sollte hierbei eine maximale Unterscheidungsfähigkeit bei einer minimalen Anzahl von Rezeptoren besitzen. In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Materialien wie oligopeptidfunktionalisierte Harze,^[137] substituierte Porphyrine,^[138] verschiedene Polymere^[139,140] und synthetische Polymer-Nanopartikel-Systeme^[97,141,142] für die Array-basierte Erfassung von Proteinen entwickelt. Besonders fluoreszierende Polymere, welche in Abhängigkeit der Analytwechselwirkung die Emissionseigenschaften ändern, wurden in großem Umfang als Sensor-Array eingesetzt.^[143] Ein bekannter Vertreter sind hierbei konjugierte Polyelektrolyte (CPE).^[144] Diese Polymere bestehen aus ionischen Seitenketten gebunden an einem π -konjugiertem Rückgrat und weisen eine hohe Wasserlöslichkeit sowie ein starkes Aggregationsvermögen auf (Abbildung 4.1).^[145,146] Durch Wechselwirkung der geladenen Substituenten mit Proteinen entstehen Konformationsänderungen des Polymerrückgrats, wodurch die Fluoreszenz, je nach Ausgangslage des CPEs, erhöht oder gequenchet wird. Durch Auftragen der Emissionsänderungen verschiedener Polymere nach der Proteinzugabe kann somit jeder Analyt anhand eines optischen Fingerabdrucks identifiziert werden.

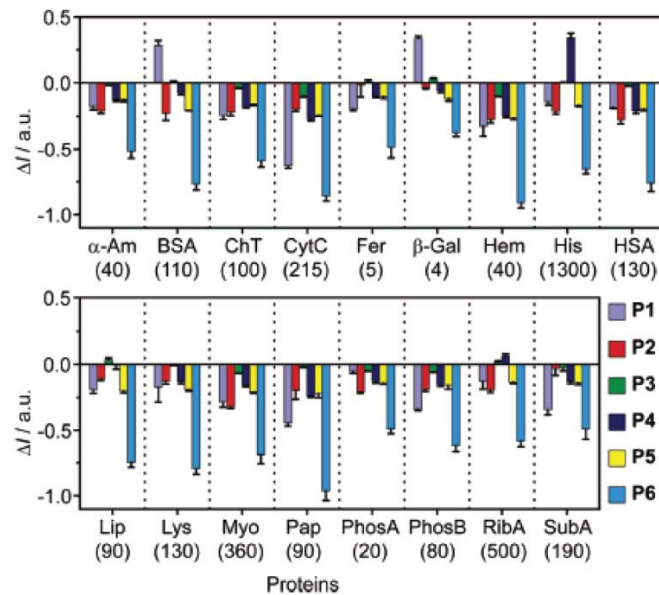
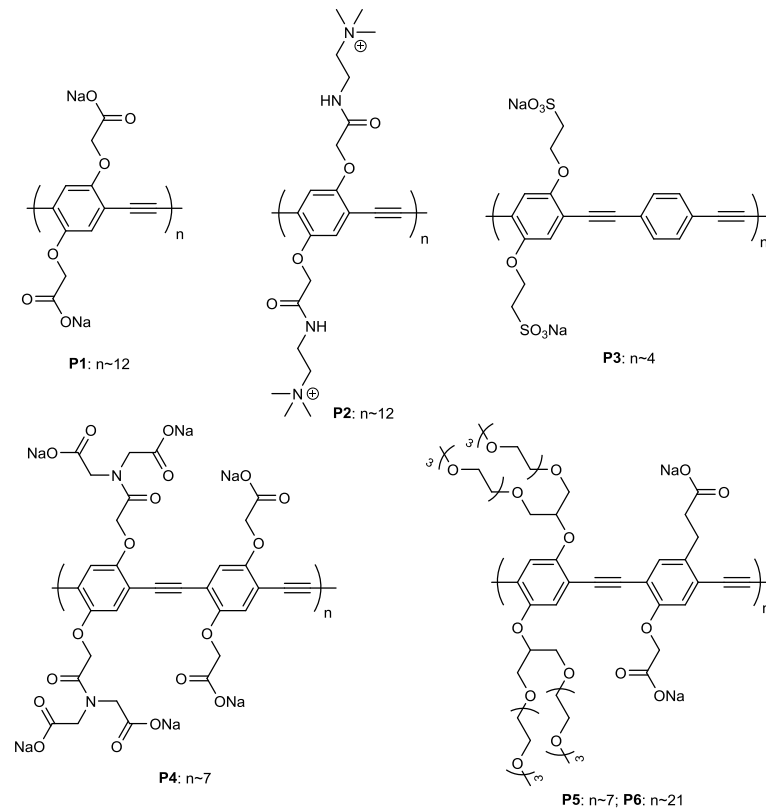


Abbildung 4.1: Protein-Sensor-Array basierend auf konjugierten Polyelektrolyten (CPE): (oben) Struktur der Polymere und (unten) *fingerprint-plots* sowie (in Klammern) die jeweilige Proteinkonzentration in nM.^[147]

Obwohl diese Materialklasse für verschiedene Analyten eine sehr hohe Empfindlichkeit besitzt, ist jedoch die Erfassung von Metallproteinen oftmals problematisch. Der Grund hierfür ist die direkte Wechselwirkung der Proteine mit dem konjugierten Polymerrückgrat, was die Signalantwort, welche aus der Konformationsänderung entsteht, verfälscht.^[148] Hierbei zeigte die Gruppe um

Thayumanavan Möglichkeiten zur Überwindung dieses Problems durch die Verwendung von Mizellaren Systemen auf Basis von amphiphilen Polymeren,^[149] Polyelektrolyt-Tensid-Mischungen^[150,151] und amphiphilen Dendrimeren,^[152] welche in wässrigen Medien gebundene oder freie Fluorophore im hydrophoben Innern einlagern. Durch Wechselwirkung mit einem Protein wird die Mizellenstruktur aufgelöst und der Farbstoff freigesetzt (Abbildung 4.2). Dabei werden aufgrund der Änderung der chemischen Umgebung die Emissionseigenschaften maßgeblich beeinflusst. Da verschiedene Proteine abhängig von ihrer Oberfläche die Mizellen unterschiedlich stark auflösen, entstehen charakteristische Signalmuster mit denen ein optischer Fingerabdruck erstellt werden kann.

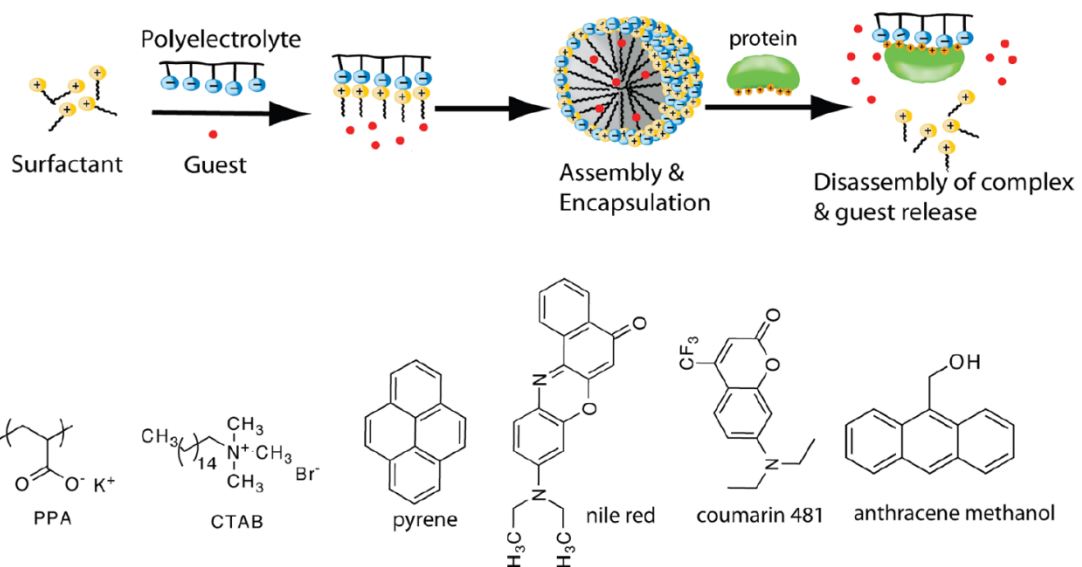


Abbildung 4.2: Prinzip der Proteinerkennung mittels Polymermizellen.^[153]

Eine Verbesserung dieses Ansatzes wurde durch Reduktion der Komponentenanzahl erreicht. Hierbei zeigte sich insbesondere Pyren als ein vielversprechender Kandidat, da dieser Fluorophor neben seiner blauen Emission eine zweite rotverschobene Fluoreszenz auf Grundlage der Excimerbildung vorweist.^[135] Dadurch können Intensitätsänderungen auf Basis von Proteinwechselwirkungen simultan an zwei Emissionsbanden erfasst werden, was die Selektivität zusätzlich erhöht. In diesem Zuge entwickelten Ding *et al.* verschiedene mizellare Sensorsysteme, welche ausschließlich modifizierte Pyrene einsetzen.^[154–157] Abbildung 4.3 zeigt anhand eines Beispiels die allgemeine Vorgehensweise der Forschungsgruppe. Hierbei wurden positiv geladene Mizellen unter der Verwendung des Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) hergestellt, in denen entweder das Cholesterol-modifizierte Dipyren **Py1** oder das Dipyren **Py2** eingelagert vorlag. Die

Cholesteroleinheit diene zur Erschaffung eines Sensorelements mit einer niedrigeren Excimeremission, da sich diese aufgrund des stark hydrophoben Charakters im Innern der Mizelle anreichert, wodurch die Pyrenmoleküle mit einer geringeren Konzentration an der äußeren Mizellenschicht vorliegen.^[155,156] Im aggregierten Zustand liegt eine Monomer-Excimer-Koemission vor, deren Intensitäten sich durch Wechselwirkung eines Proteins mit den geladenen Tensidfunktionen und der damit verbundenen Auflösung der Mizellen ändert. Weiterhin wird das Emissionsverhalten der Fluorophore durch verschiedene Quenchingmechanismen in Anwesenheit von Metallproteinen beeinflusst. Diese proteinspezifischen Änderungen können anschließend in Form eines optischen Fingerabdrucks dargestellt werden.

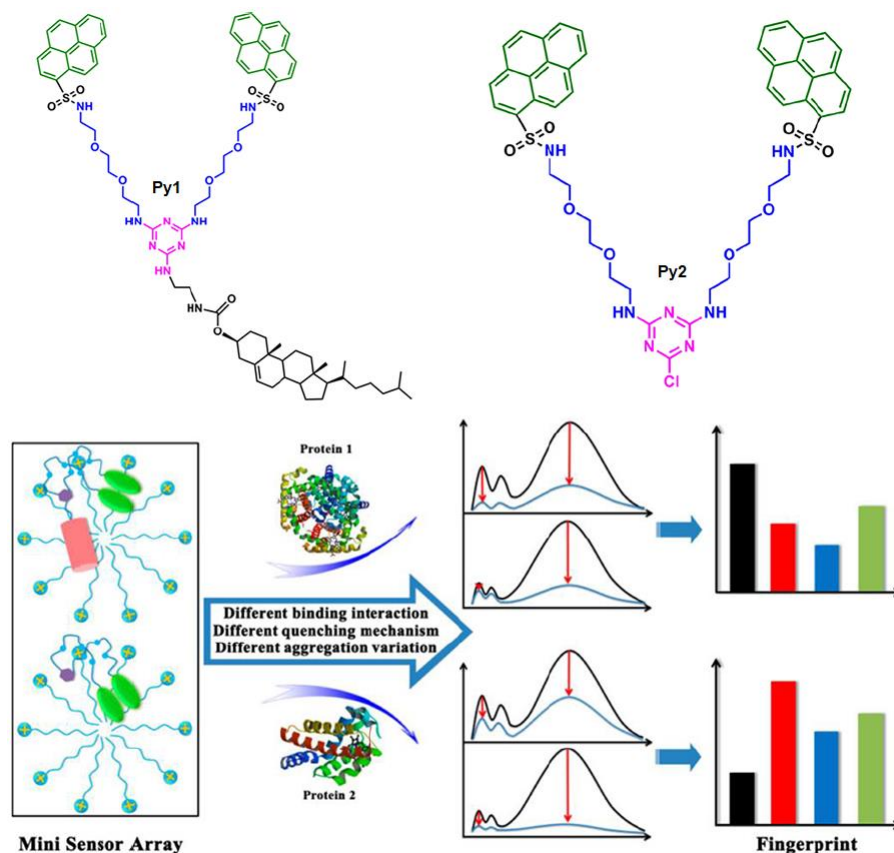


Abbildung 4.3: Prinzip der Proteinerfassung mittels mizellarer Systeme und modifizierten Pyrenen.^[158]

Da die Funktionalität dieser Sensorsysteme auf das komplexe Zusammenspiel mehrerer Bausteine angewiesen ist, entstehen mögliche Fehlerquellen, welche die Reproduzierbarkeit der Proteinerkennung und somit die Umsetzungsfähigkeit einschränken können. Dadurch entsteht der Bedarf nach einem einfachen und effizienten Sensorsystems basierend auf nur einer Komponente.

4.2 RAFT-Polymerisation

Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) (Abbildung 4.4) ist ein vielseitig verwendetes wasserlösliches Polymer und besitzt zahlreiche Anwendungen wie in Lacken und anderen Beschichtungen, der Abwasserreinigung sowie als Membranmaterial.^[159–161] Den interessantesten Einsatz findet dieses Polymer in der Biomedizin und Pharmazie wegen der geringeren Zytotoxizität und höheren Transfektionsrate als das Referenzpolymer Polyethylenimin (PEI).^[162,163] Aufgrund des tertiären Amins mit einem pK_s -Wert von 7.3^[164] sind Systeme basierend auf DMAEMA optimal für die Transfektion von Genen mittels Polyplexbildung unter physiologischen Bedingungen geeignet.^[165–167]

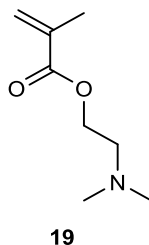


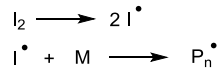
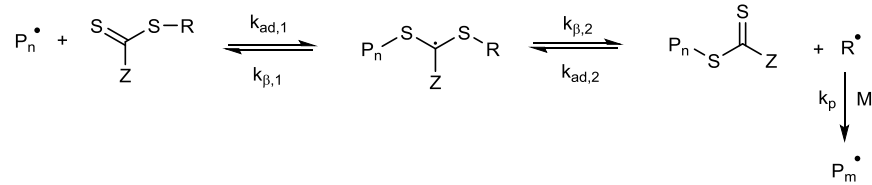
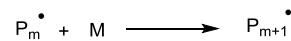
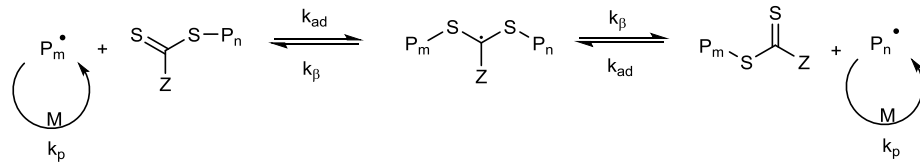
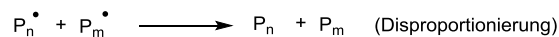
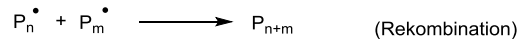
Abbildung 4.4: Struktur von DMAEMA.

Neben dem pH-responsiven Verhalten ist PDMAEMA sensitiv gegenüber der Temperatur und besitzt eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) von 50 °C,^[168] was die Herstellung von stimuli-responsiven Materialien ermöglicht.^[169] Hierbei wird PDMAEMA üblicherweise als hydrophiler Baustein in mizellaren amphiphilen Systemen eingesetzt.^[170–172] Zudem zeigt dieses Polymer einen hohen Grad an Wechselwirkungen mit Biomolekülen und wurde zur Proteintrennung^[173,174] sowie zum Transport von einzelnen Proteinen verwendet.^[175,176] Aufgrund der leichten Verfügbarkeit und einfachen Handhabung sowie der hohen Affinität gegenüber Proteinen ist PDMAEMA ein vielversprechender Kandidat für die Herstellung eines amphiphilen Proteinsensorsystems.

Für die Synthese der Copolymere wurde der Ansatz einer kontrollierten radikalischen Polymerisation (*controlled radical polymerisation*, CRP) gewählt, da hierbei Copolymere mit einstellbaren Eigenschaften wie die Polymerlänge und -zusammensetzung gezielt und reproduzierbar hergestellt werden können. Die wichtigsten Vertreter der CRP sind die „Stable Free Radical Polymerization“ (SFRP),^[177] die Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP)^[178,179] und die Reversible Addition Fragmentation Transfer-(RAFT-) Polymerisation.^[180]

Viele Arbeitsgruppen haben sich in den vergangenen Jahren mit der kontrollierten Synthese von Homo- und Copolymeren basierend auf PDMAEMA unter Verwendung einer CRP beschäftigt. Hierbei wurde die Polymerisation sowohl nach der ATRP-^[181–184] als auch nach der RAFT-Methode^[185–188] durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Herstellung des Pyren-modifizierten Polymers die RAFT-Polymerisation gewählt, da bei der ATRP die Bildung von stabilen Kupferkomplexen mit Acrylamiden erfolgen kann.^[189,190] Neben negativen Einflüssen auf den kontrollierten Ablauf der Reaktion wird die Abtrennung von Kupferionen nach der Polymerisation aufgrund der Komplexbildung erschwert. Da diese Ionen Quenchungseffekte auf Pyren ausüben,^[191] gilt es ein Einbringen in jedem Falle zu vermeiden.

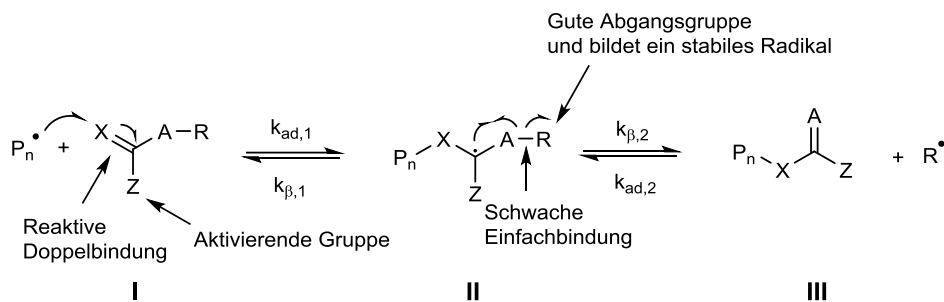
Seit der Entdeckung der RAFT-Polymerisation im Jahre 1998^[183,192,193] hat diese aufgrund ihrer zahlreichen Vorteile in einer Vielzahl von Bereichen Einzug gefunden. Hierbei konnte die Polymerisation von hochfunktionellen Monomeren unter milden Bedingungen (oftmals in Wasser bei Raumtemperatur) ohne die Notwendigkeit von Schutzgruppen durchgeführt werden, um komplexe und stark kontrollierte Polymerarchitekturen mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erhalten. Der allgemeine Mechanismus der RAFT-Polymerisation ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Initiation:**Vorgleichgewicht:****Kettenwachstum:****Hauptgleichgewicht:****Kettenabbruch:**Abbildung 4.5: Allgemeiner Mechanismus der RAFT-Polymerisation.^[194,195]

Im Initiierungsschritt wird mit Hilfe eines Radikalstarters I_2 (z.B. AIBN) das Radikal I^\bullet unter thermischer oder photolytischer Spaltung gebildet. Dieses Radikal reagiert mit einem Monomermolekül M und generiert ein propagierendes Polymerradikal P_n^\bullet mit einer Kettenlänge von 1. In einem Vorgleichgewicht addiert dieses an das Kettenübertragungsreagenz (*chain transfer agent*, CTA) unter Bildung eines Polymer-CTA-Komplexes (Makro-CTA). In der anschließenden Abspaltung wird ein neues reaktives Radikal R^\bullet freigesetzt, welches in einer Reinitierung durch Reaktion mit einem Monomer ein weiteres Polymerradikal P_m^\bullet erzeugt. Das Kettenwachstum verläuft analog zur FRP durch Reaktion eines aktiven Polymerradikals mit einem Monomermolekül. Im Hauptgleichgewicht liegen die aktiven Ketten P_n^\bullet und P_m^\bullet über ein bipolymeres Adduktradikal im Gleichgewicht mit den jeweiligen Makro-CTAs vor. Durch diese reversible Bildung und Fragmentierung wird die Konzentration an aktiven Ketten konstant gehalten, was ein gleichmäßiges Wachstum mit niedriger Polydispersität ermöglicht. Ungleich zur lebenden Polymerisation liegen hier Kettenabbruchreaktionen bestehend aus Rekombination und Disproportionierung vor. Diese werden jedoch

durch das Gleichgewicht der Radikale mit den jeweiligen CTA-Komplexen in größtenteils unterdrückt, sodass die vorliegenden Polymerketten statt einem Radikal die Thiocarbonylthio-Gruppe als Endfunktion besitzen.

Die Steuerung in der RAFT-Polymerisation ist abhängig von der Bildung des Monomer-CTA-Komplexes und somit gekoppelt an die chemische Reaktivität beider Komponenten.^[196,197] Üblicherweise sind RAFT-Reagenzien Verbindungen mit der allgemeinen Struktur **I** (Schema 4.1) mit einer reaktiven C=X-Doppelbindung (Generell ist X = CH₂ oder S).



Schema 4.1: Reversibler Additions-Fragmentationsmechanismus.^[196]

Die Reaktivität dieser Doppelbindung wird maßgeblich vom Substituenten Z beeinflusst und muss ausreichend hoch für das einkommende Radikal sein.^[196] Weiterhin wird über diesen Substituenten die Stabilität des Zwischenradikals **II** gesteuert. Um geeignete Bedingungen für eine RAFT-Polymerisation zu erhalten, muss das Produkt **III** der Übertragungsreaktion selbst ein gutes Übertragungsmittel sein. Dieses Kriterium ist erfüllt, wenn A und X identisch sind.^[196] Der abgespaltene Substituent R bildet ein freies Radikal, welches idealerweise schnell und quantitativ eine Polymerisationsreaktion initiiert. Im Jahre 1998 wurden erstmals Thiocarbonylthio-Verbindungen (A, X = S) als CTAs für die RAFT-Polymerisation verwendet.^[192,193,198] Diese lassen sich abhängig vom aktivierendem Substituenten Z in Dithioester (Z = alkyl oder aryl), Trithiocarbonate (Z = SR'), Xanthate (Z = OR') und Dithiocarbamate (Z = NR'R'') unterscheiden und werden seit ihrer Entdeckung am häufigsten als CTA verwendet. Abbildung 4.6 zeigt eine Übersicht der Kompatibilität verschiedener CTA-Funktionalitäten mit gängigen Monomeren. Aktivierte Monomere (AM) besitzen aufgrund der Konjugation der Vinylgruppe mit einer Doppelbindung eine erhöhte Reaktivität, wohingegen nicht-aktivierte Monomere (NAM) eine Doppelbindung in Nachbarposition zu einem Sauerstoff-, Stickstoff-, Halogen-, Schwefelatom oder zu einem gesättigten Kohlenstoffatom besitzt.^[195]

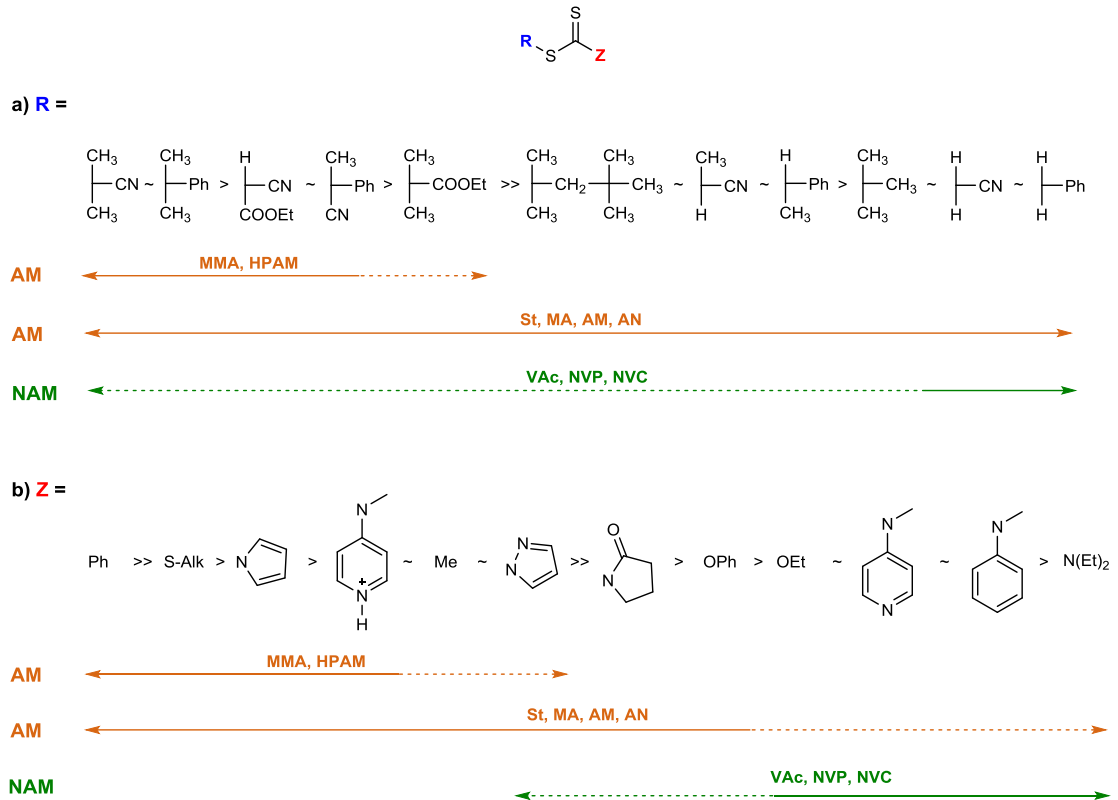
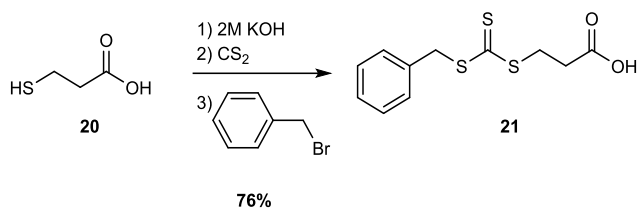


Abbildung 4.6: Übersicht der Kompatibilität von CTA-Funktionalitäten mit verschiedenen Monomergruppen. Der Transferkoeffizient und die Fragmentierungsrate sinken von links nach rechts. Die gepunktete Linie zeigt eine teilweise Kontrolle an (Kontrolle der Molmasse, aber nicht der Dispersität). Abkürzungen: MMA = Methylmethacrylat, HMPM = *N*-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid, St = Styrol, MA = Methacrylat, AM = Methacrylamid, AN = Acrylnitril, VAc, = Vinylacetat, NVP = *N*-Vinylpyrrolidon und NVC = *N*-Vinylcarbazol.^[195]

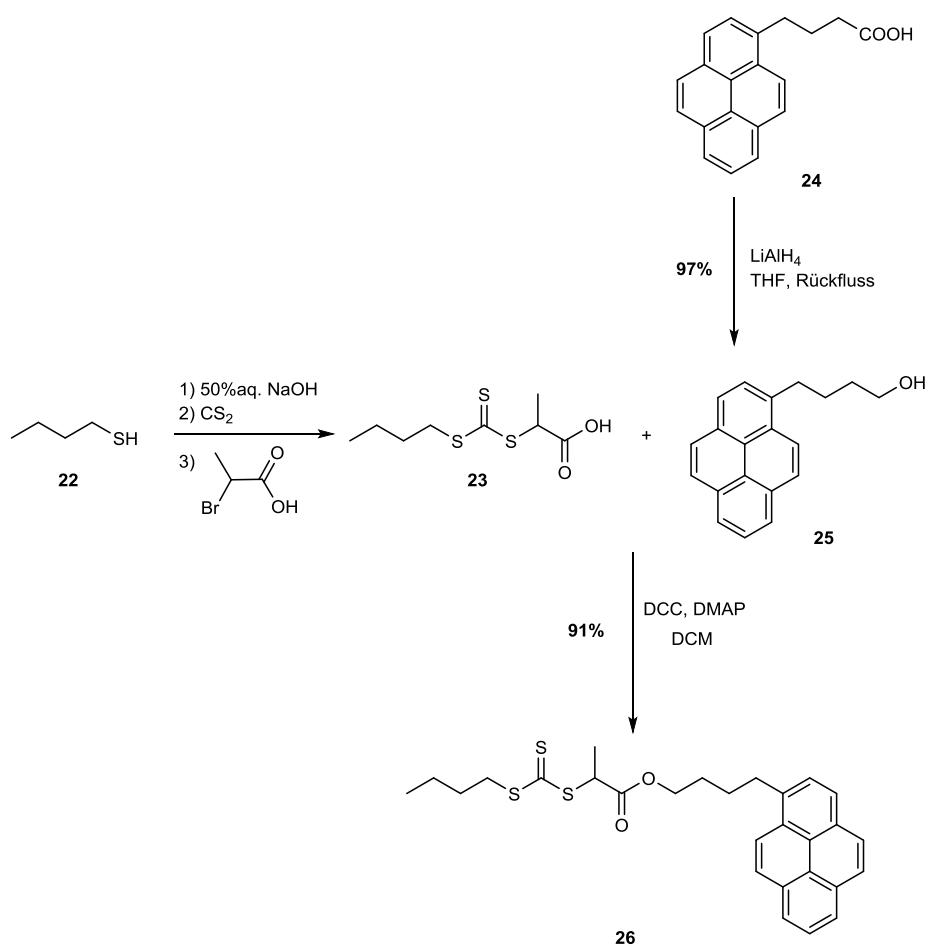
4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 Synthese der Pyren-modifizierten DMAEMA-Copolymere

Um ein geeignetes CTA für die RAFT-Copolymerisation zu finden, wurden zwei kommerziell erhältliche Dithioester und zwei eigens synthetisierte Trithiocarbonate erprobt. Die Synthese von **21** erfolgte ausgehend von 2-Mercaptopropionsäure (**20**) (Schema 4.2).^[199] Im ersten Schritt erfolgte die Deprotonierung des Thiols durch 2 M KOH-Lösung mit anschließender nucleophiler Addition an CS₂. In einer nucleophilen Substitution (S_N1-Mechanismus) wurde unter Abspaltung von Bromid in Benzylbromid das Trithiocarbonat **21** gebildet. Die Ausbeute betrug hierbei 76 %.

Schema 4.2: Synthese von Trithiocarbonat **21**.

Zur Synthese eines Pyren-modifizierten CTAs wurde zunächst das Trithiocarbonat **23** ausgehend von 1-Butanthiol (**22**), Kohlenstoffdisulfid und 2-Brompropionsäure unter basischen Bedingungen mit einer Ausbeute von 67 % hergestellt (Schema 4.3).^[200]

Schema 4.3: Synthese des Pyren-CTAs **26**.

1-Pyrenbutanol (**25**) konnte durch Reduktionsreaktion von 1-Pyrenbuttersäure (**24**) mittels LiAlH₄ in 97 % Ausbeute synthetisiert werden.^[201] Anschließend wurden beide Produkte in einer STEGLICH-Veresterung in Gegenwart von DCC und DMAP umgesetzt.^[202] Das Pyren-modifizierte CTA **26** wurde hierbei mit einer Ausbeute von 91 % isoliert. Abbildung 4.7 zeigt zusammenfassend eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten CTAs.

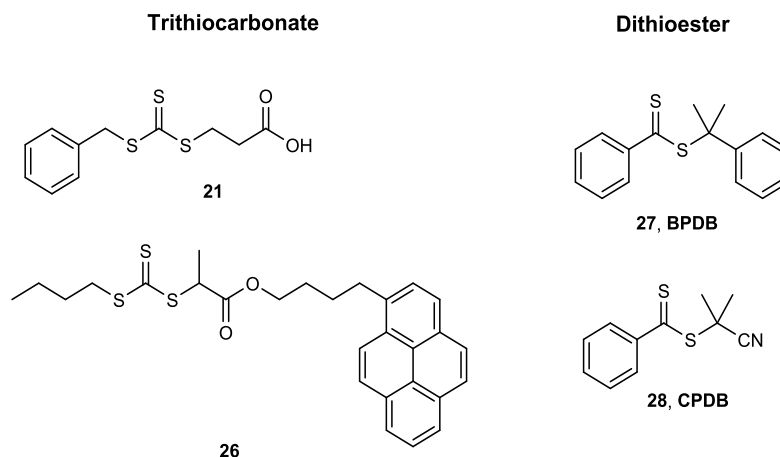
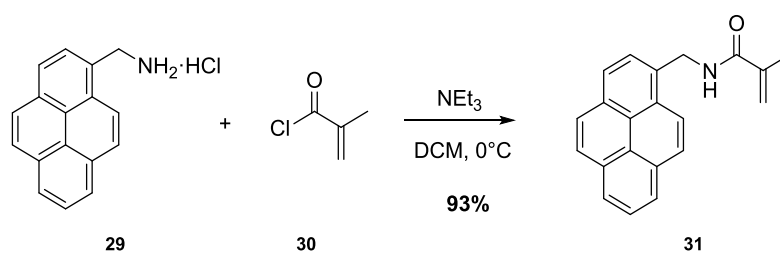
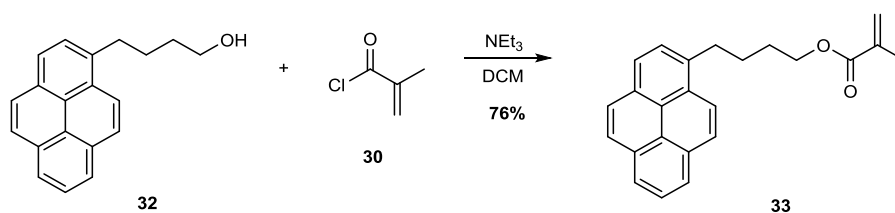


Abbildung 4.7: Übersicht der verwendeten CTAs.

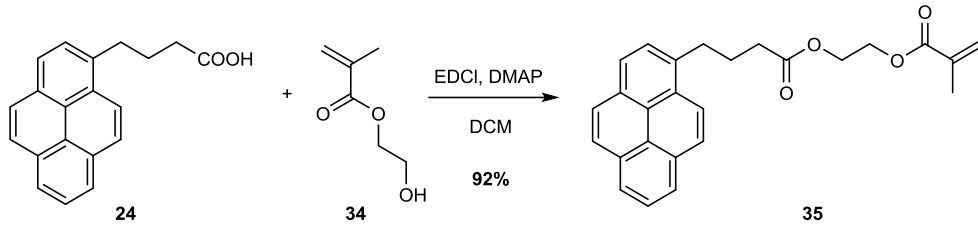
Das geeignete Pyrenmonomer **31** konnte durch Umsetzung von 1-Pyrenmethylenaminhydrochlorid (**29**) mit Methacryloylchlorid (**30**) in Gegenwart von Triethylamin in 93 % Ausbeute synthetisiert werden (Schema 4.4).^[203] Das Monomer 1-Pyrenmethacrylamid (PyMAM, **31**) wurde ausschließlich verwendet, da die analoge Esterverbindung unter Einfluss von UV-Licht 1-Pyrenmethanol abspaltet.^[204,205]

Schema 4.4: Synthese von PyMAM (**31**).

Neben PyMAM (**31**) sollen Pyrenmonomere eingesetzt werden, welche einen größeren Abstand der Fluorophore zum Polymerrückgrat aufweisen. In späteren Untersuchungen soll die Abhängigkeit der Selektivität des Sensorsystems zu dieser Linkerlänge erfolgen. Zur Synthese eines geeigneten Monomers wurde 1-Pyrenbutanol (**32**) mit Methacryloylchlorid (**30**) unter Bildung von Pyren-1-*n*-butylmethacrylat (Py^{*n*}BuMA, **33**) mit einer Ausbeute von 76 % umgesetzt (Schema 4.5).

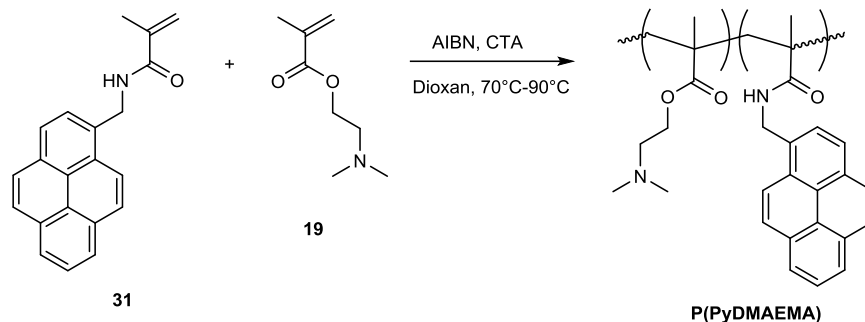
Schema 4.5: Synthese von Py^{*n*}BuMA (**33**).

Des Weiteren konnte ein Pyrenmonomer mit im Vergleich zu PyⁿBuMA (**33**) größerer Distanz zwischen Pyreneinheit und Doppelbindung durch Umsetzung von Pyren-1-butansäure (**24**) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, **34**) in einer STEGLICH-Veresterung hergestellt werden (Schema 4.6).^[24] Das Monomer PyHEMA (**35**) wurde mit einer Ausbeute von 92 % isoliert.



Schema 4.6: Synthese von PyHEMA (**32**).

Die Durchführung der RAFT-Polymerisation erfolgte analog zur Vorschrift von Sahnoun *et al.*, welche sich in ihrer Arbeit intensiv mit der kontrollierten Homopolymerisation von DMAEMA beschäftigt haben.^[186] Hierzu wurde frisch destilliertes DMAEMA zusammen mit PyMAM sowie AIBN und dem jeweiligen CTA in einem Reaktionsgefäß mit Schraubdeckelverschluss und Septum in 1,4-Dioxan gelöst, für 45 Minuten mit N₂ entgast und in einem vorgeheiztem Heizblock in einem Temperaturbereich zwischen 70 °C und 90 °C polymerisiert (Schema 4.7). Nach vollendeter Reaktionszeit wurde das Polymer in kaltem Petrolether gefällt und gegen Methanol ultrafiltriert.



Schema 4.7: Allgemeine Reaktionsgleichung der RAFT-Copolymerisation.

Das Monomer-CTA-Verhältnis von 300 zu 1 wurde hierbei so gewählt, dass eine theoretische Molmasse (M_{theo}) des Polymers unter der Annahme, dass die Umsätze U_1 und U_2 jeweils 100 % betragen, gemäß der Formel in Gl. 2 von 50 kDa erreicht wird

$$M_{\text{theo}} = M_{\text{CTA}} + M_{\text{PyMAM}} \frac{[\text{PyMAM}]_0}{[\text{CTA}]_0} * U_1 + M_{\text{DMAEMA}} * \frac{[\text{DMAEMA}]_0}{[\text{CTA}]_0} * U_2 \quad (\text{Gl. 2})$$

Im ersten Schritt wurde der Einfluss der verschiedenen CTAs auf die Polymerkettenlänge sowie die Polydispersität der Pyren-modifizierten DMAEMA-Copolymere untersucht. Anhand dieser beiden Parameter kann eine Aussage getroffen werden, ob die vorliegende Polymerisation unter kontrollierten Bedingungen stattgefunden hat. Hierbei sollte die gemessene Molmasse nicht größer als die theoretische Molmasse sein. Da die RAFT-Polymerisation im Vergleich zur FRP aufgrund der vorliegenden Gleichgewichtsreaktionen deutlich langsamer verläuft, ist eine erhöhte Molmasse ein Indiz für eine schneller ablaufende freie Polymerisation. Der aussagekräftigste Parameter, ob eine kontrollierte Umsetzung stattfindet, ist der Polydispersitätsindex PDI. Dieser sollte bei einer CRP unter einem Wert von 1.5 liegen.

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 4.1 ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Verwendung der Trithiocarbonate **21** und **26** sowie der Dithioester BPDB (**27**) und CPDB (**28**) erkennbar. Der Einsatz von **21** und **26** zeigte die Bildung von Polymeren mit deutlich erhöhter Molmasse ($M_w > 50$ kDa) mit PDI-Werten über 3.6 und weist somit auf eine FRP hin. Eine mögliche Ursache für die fehlende Kontrolle stellt die geringe Reaktivität der C=S-Doppelbindung für den Angriff eines Radikals dar. Zum einen besitzt die Thioetherfunktion im Vergleich zu einer Benzylgruppe einen schwächeren elektronenziehenden Charakter (-I-Effekt) und zum anderen liegt eine größere Stabilisierung des Radikals durch ein π -System vor. Auch wenn Polymere basierend auf DMAEMA erfolgreich mit Hilfe von Trithiocarbonaten kontrolliert polymerisiert werden konnten,^[206,207] zeigte sich hier, dass diese für die vorliegende Copolymerisation nicht geeignet sind. Die resultierenden Copolymere, bei denen die kommerziell erhältlichen Dithioester eingesetzt wurden, wiesen im Vergleich zu M_{theo} kleinere Molmassen auf. Bei Betrachtung der Polydispersitäten zeigte sich für die Verwendung von CPDB (**28**) ein PDI von 1.38. Da für diesen CTA beide Kriterien erfüllt sind, wurde dieser für weitere Copolymerisationen eingesetzt.

Tabelle 4.1: Daten der RAFT-Polymerisation ($c(\text{DMAEMA}) = 2$ M, 5 mol% PyMAm, Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T=70^\circ\text{C}$, $t = 24$ h in Dioxan).

Polymer	CTA	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
36	21	76	28.6	113.8	3.98
37	26	81	19.3	70.8	3.66
38	27 (BPDB)	67	22.1	33.6	1.52

39	28 (CPDB)	79	22.9	32.0	1.40
-----------	------------------	----	------	------	------

Nach Ermittlung eines geeigneten CTAs wurde die Änderung der Molmasse sowie der Polydispersität in Abhängigkeit zur Temperatur untersucht (Tabelle 4.2). Hierbei ist ein Anstieg der Polydispersität und eine Verringerung der Molmasse bei steigender Temperatur erkennbar. Vergleichbare Resultate wurden bei der RAFT-Polymerisation von DMAEMA durchgeführt von Zhenping *et al.* erhalten.^[185] Bei höherer Reaktionstemperatur treten vermehrt Abbruchreaktionen auf und bewirken somit eine breitere Molekulargewichtsverteilung sowie eine durchschnittlich geringere Polymergröße.^[195] Demnach wurde für weitere Umsetzungen eine Temperatur von 70 °C verwendet.

Tabelle 4.2: Daten der RAFT-Polymerisation ($c(\text{DMAEMA}) = 2 \text{ M}$, CTA = CPDB (**28**), Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, 5 mol% PyMAm (**31**), $t = 24\text{h}$ in Dioxan).

Polymer	Temperatur	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
40	70°C	81	19.2	27.3	1.42
41	80°C	69	11.5	16.9	1.47
42	90°C	62	7.3	14.6	2.01

Neben der Polymerisationstemperatur übt die Monomerkonzentration Einfluss auf den kontrollierten Ablauf der RAFT-Polymerisation aus. Im Allgemeinen bewirkt eine höhere Monomerkonzentration eine erhöhte Polymerisationsrate sowie einen höheren Umsatz. Gleichzeitig steigt die Viskosität der Lösung, was die Kontrolle der Polymerisation beeinträchtigen kann.^[186] Unter Beibehaltung des Monomer-CTA-Initiator-Verhältnisses wurde die Änderung der Molmasse sowie der Polydispersität bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen untersucht (Tabelle 4.3). Hierbei zeigte sich ein Anstieg der Polymergröße sowie eine engere Molekulargewichtsverteilung bei Erhöhung der Konzentration. Eine weitere Erhöhung der Konzentration konnte aufgrund der geringen Löslichkeit des Comonomers PyMAm nicht durchgeführt werden. Aufgrund dieser Resultate wurde für weitere Polymerisationsreaktionen eine Monomerkonzentration von 4 mol/L verwendet.

Tabelle 4.3: Daten der RAFT-Polymerisation (CTA = CPDB (**28**), 5 mol% PyMAm (**31**), Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, T = 70 °C, t = 24h in Dioxan).

Polymer	c(DMAEMA).	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
43	1 M	77	14.1	22.3	1.58
44	2 M	81	19.2	27.3	1.42
45	4 M	80	22.2	30.6	1.38

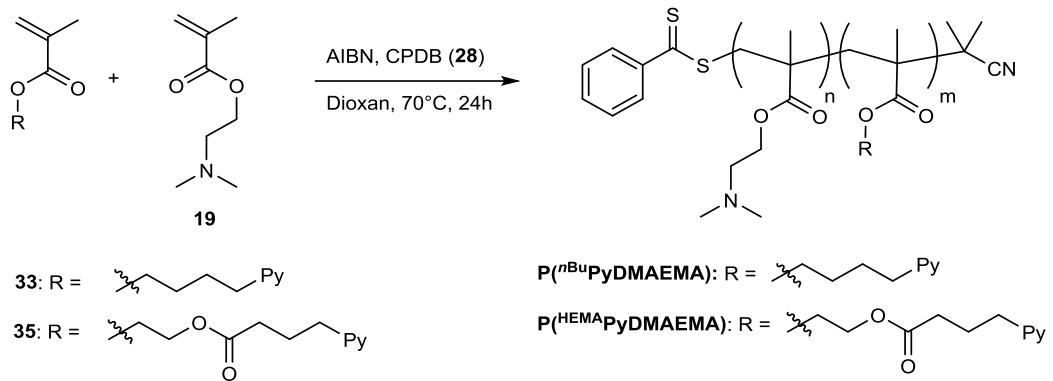
Nach Optimierung der Polymerisationsparameter, sollen Copolymere mit variierender Kettenlänge und unterschiedlichem Gehalt an Pyren synthetisiert werden, um den Einfluss dieser Eigenschaften auf die Detektion von Proteinen zu überprüfen. Zur Synthese eines Copolymers mit höherer und geringerer Molmasse wurde die Kettenlänge durch Anpassen des Monomer-CTA-Verhältnisses so eingestellt, dass Polymere mit einer theoretischen Molmasse von $M_{\text{theo}} = 8$ kDa und $M_{\text{theo}} = 140$ kDa erhalten werden sollen (Gl.2). Weitere Daten der Copolymerisation sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Die synthetisierten Polymere wurden mit einer Ausbeute von 74 % und 68 % mit den mittleren Molmassen $M_w = 5.3$ kDa und 83.1 kDa erhalten, was 66 % und 59 % der theoretischen Molmassen entspricht. Auffällig hierbei ist die erhöhte Polydispersität von 1.84 bei größerer Kettenlänge. Aufgrund des höheren Monomer-CTA-Verhältnisses sind eine erhöhte Anzahl von Abbruchreaktionen oder das Ablaufen einer freien radikalische Polymerisation als Nebenreaktion als Ursachen für die verbreiterte Molmassenverteilung vorstellbar.

Tabelle 4.4: Daten der RAFT-Copolymerisation (CTA = CPDB (**28**), c(DMAEMA) = 4 M, T = 70 °C, t = 24h in Dioxan, 5.0 mol% PyMAm (**31**)).

Polymer	Mono:CTA:Ini	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
46	50:1:0.2	74	3.9	5.3	1.35
47	900:1:0.2	68	45.2	83.1	1.84

Analog zur Herstellung von **45** erfolgte die Synthese von Copolymeren mit größerem Pyren-Polymerrückgratsabstand durch Verwendung der Pyrenmonomere **33** und **35** (Schema 4.8). Das Ziel bestand hierbei in der Synthese von Copolymeren mit vergleichbarer Molmasse M_w zwischen 20 kDa

und 30 kDa. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Polymercharakterisierung zusammengefasst.



Schema 4.8: Allgemeine Reaktionsgleichung der Copolymerisation mit variierendem Pyren-Rückgratabstand ($c(\text{Mono}) = 2 \text{ M}$).

Hierbei zeigte sich die Bildung von Polymeren mit Polydispersitäten von kleiner als 1.5, was auf den kontrollierten Ablauf der Polymerisation mit diesen neuen Pyrenmonomeren schließt. Weiterhin bildeten sich, wie beabsichtigt, Polymerketten mit mittleren Molmassen M_W zwischen 20 kDa und 30 kDa.

Tabelle 4.5: Daten der Polymerisation (CTA = CPDB (**28**), 5 mol% Py-Monomer, $c(\text{DMAEMA}) = 4 \text{ M}$, Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$ in Dioxan).

Polymer	Pyrenmonomer	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
48	33	85	20.9	28.9	1.38
49	35	91	28.2	27.1	1.49

Durch die Verwendung von 10 mol% und 20 mol% des Monomers PyMAm (**31**) konnten DMAEMA-Copolymere mit einem Pyrengelhalt von 7.0 mol% und 16.9 mol% mit mittleren Molmassen von 24.7 kDa und 26.9 kDa hergestellt werden (Tabelle 4.6). Dies entsprach einem Einbau von 70 % und 85 % des Pyrenmonomers. Auffällig hierbei war eine erhöhte Polydispersität bei der Verwendung von 20 mol% PyMAm (**31**). Ein möglicher Grund stellt die geringe Löslichkeit des Pyrenmonomers dar, wodurch zu Beginn der Polymerisation keine homogene Lösung vorlag.

Tabelle 4.6: Daten der RAFT-Polymerisation (CTA = CPDB (**28**),
 $c(\text{DMAEMA}) = 4 \text{ M}$, Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$ in Dioxan

Eintrag	Eingesetzt. Pyren [mol%]	Pyrengelhalt [mol%]	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
50	10	7.0	74	17.4	24.7	1.42
51	20	16.9	68	11.5	26.9	2.34

Der Pyrengelhalt der Copolymere wurde hierbei mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie und der NMR-Spektroskopie ermittelt. Abbildung 4.8 zeigt die Änderung der Extinktion in Abhängigkeit der Konzentration vom Pyrenmonomer **31**. Aufgrund der vorhandenen Linearität konnte aus der Steigung der Fitgeraden der Extinktionskoeffizient $\epsilon_{343} = 42539 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ erhalten werden. Durch Messen der Extinktion einer definierten Menge des DMAEMA-Copolymers wurde unter Verwendung des LAMBERT BEER'schen Gesetzes der Pyrengelhalt berechnet.

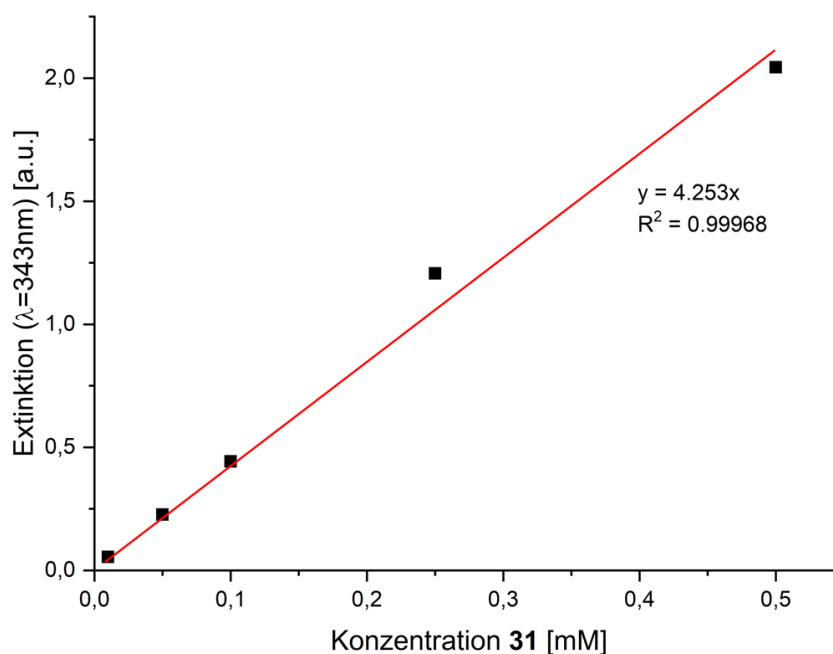


Abbildung 4.8: Konzentrationsabhängige Änderung der Extinktion von PyMAM (**31**) in THF.

Die Bestimmung des Pyrengelhalts via $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte durch Integration der Protonensignale des Pyrens (H_{g-o} , Abbildung 4.9) von 7.95 ppm bis 8.25 ppm und der zum Sauerstoff benachbarten Methylengruppe (H_c) bei 4.02 ppm, welche gemäß Gl. 3 in Verhältnis gesetzt wurden.

$$\text{mol\% Pyren} = \frac{\frac{1}{9} \int H_{g-o}}{\frac{1}{2} \int H_c} * 100 \quad (\text{Gl. 3})$$

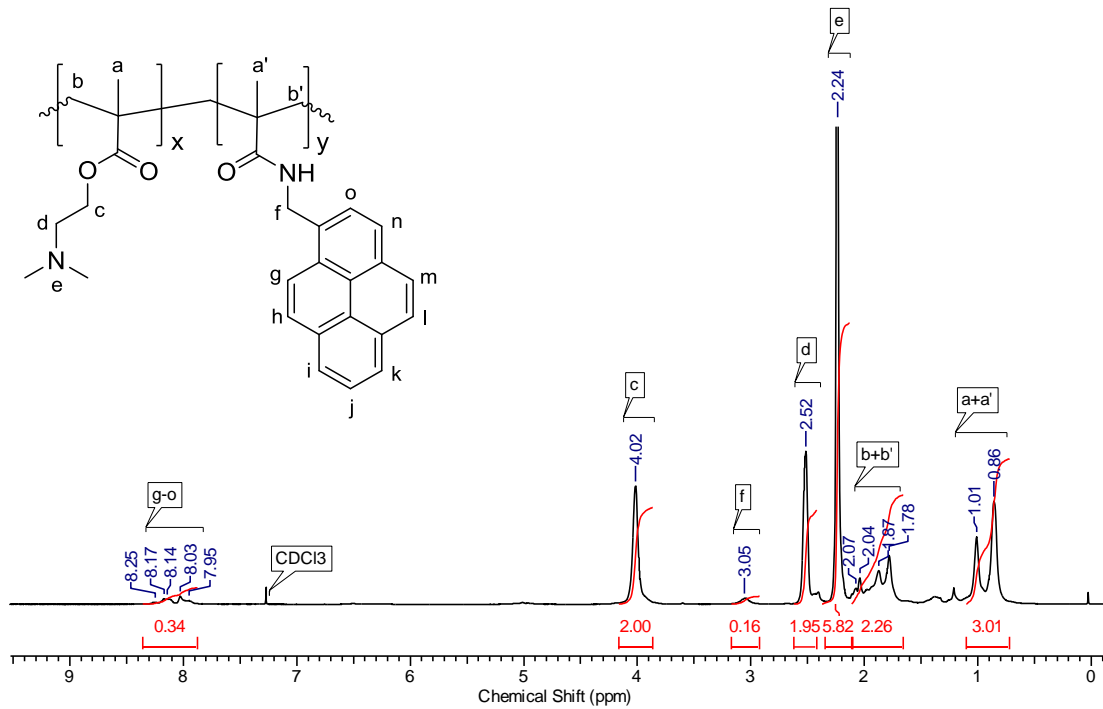


Abbildung 4.9: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eines Pyren-modifizierten DMAEMA-Polymers in CDCl_3 .

Die Ergebnisse der Pyrengelhaltsbestimmungen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Zu erkennen sind nur geringfügige Abweichungen zwischen den Resultaten der beiden Bestimmungsmethoden. Der Einbau der Pyreneinheiten in den Copolymeren lag für alle Copolymeren zwischen 70 % und 84 %. Anhand des Pyrengelhalts und der mittleren Molmasse M_W wurden Bezeichnungen der Polymere auf Basis ihrer Zusammensetzung für weitere Diskussionen nach folgendem Prinzip eingeführt: Das Polymer **45** besitzt eine mittlere Molmasse M_W von 30.6 kDa und einen durchschnittlichen Pyrengelhalt von 3.7 mol%. Nach diesen Daten besteht eine Polymerkette im Durchschnitt aus 187 DMAEMA- und vier Pyreneinheiten und erhält somit die Bezeichnung $\text{P(Py}_4\text{DMAEMA)}_{187}$.

Tabelle 4.7: Übersicht des Pyrengehalts in den Copolymeren.

Polymer	Bezeichnung	mol% Py _{UV}	mol% Py _{NMR}	mol% Py	Umsatz Py [%]
45	P(Py ₄ DMAEMA) ₁₈₇	3.5	3.8	3.7	74
46	P(Py ₁ DMAEMA) ₃₃	3,6	3,4	3.5	70
47	P(Py ₁₀ DMAEMA) ₅₀₉	3.2	3.8	3.5	72
48	P(ⁿ BuPy ₃ DMAEMA) ₁₇₇	4.0	3.4	3.7	74
49	P(^{HEMA} Py ₃ DMAEMA) ₁₆₆	4.0	3.7	3.8	76
50	P(Py ₆ DMAEMA) ₁₄₆	7.0	6.9	7.0	70
51	P(Py ₁₅ DMAEMA) ₁₄₂	16.6	16.8	16.9	85

Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der Pyren-modifizierten DMAEMA-Copolymere wurde im nächsten Schritt das Emissions- und Aggregationsverhalten untersucht. Exemplarisch ist die Untersuchung des Polymers P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (**45**) dargestellt.

4.3.2 Untersuchung der Emission und der Aggregation von P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ im wässrigen Medium

In Abbildung 4.10 weist das Absorptionsspektrum von P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (**45**) in für Pyren typisches Bandenmuster auf, welche aus dem S₀-S₂-Übergang entstehen. Eine Anregung in den S₁-Zustand ist für Pyren verboten oder nur schwach erlaubt ($\epsilon \sim 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).^[208] Erkennbar im Emissionsspektrum sind zwei charakteristische Banden der Monomerfluoreszenz bei 384 nm und 394 nm (S₁→S₀) sowie eine breite Bande bei 488 nm, welche der Excimeremission zugeordnet werden kann. Anhand dieses Spektrums können Rückschlüsse auf das Vorkommen von aggregierten (Excimere) und isolierten monomere Pyrenfunktionen getroffen werden. Die Aggregation des amphiphilen Copolymers wurde im Folgenden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht (Abbildung 4.11).

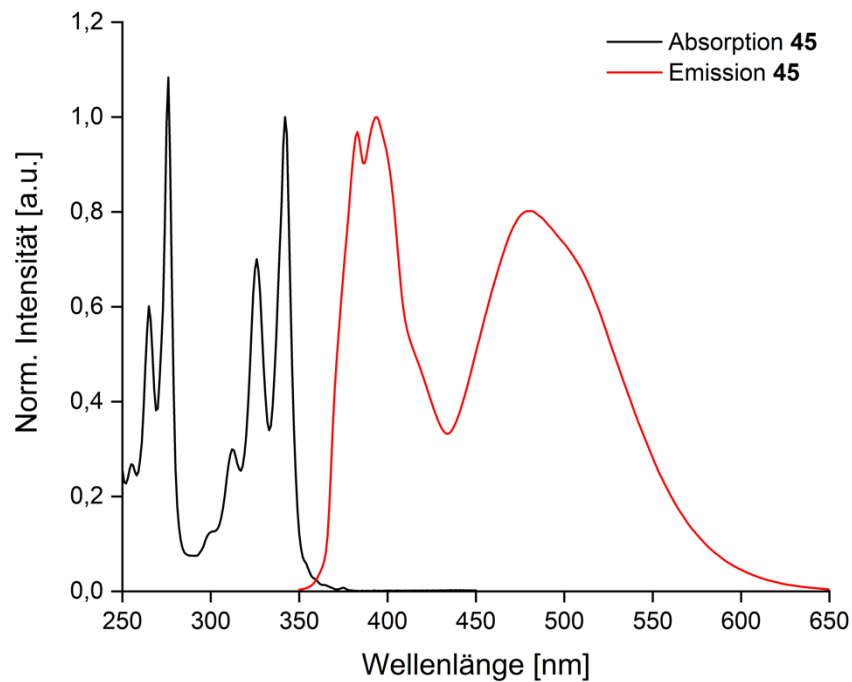


Abbildung 4.10: Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 330$ nm) von P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (**45**) im PBS-Puffer (15 mM, pH = 7,0, 50 mM NaCl).

Bei einem pH-Wert von 7,0 bildet **45** kleinere Strukturen, sogenannte Unimere, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 15 nm und größere Aggregate von 172 nm aus. Diese sind größer als vergleichbare Aggregate von Pyren-modifizierten DMAEMA-Polymeren von Wang et al., welche einen Durchmesser von 65 nm^[209] und 98 nm^[210] zeigen. Bei Wang erfolgte die Polymersynthese mittels polymeranaloger Umsetzung des DMAEMA-Homopolymers mit 1-Pyrenmethylenbromid unter Bildung von geladenen Ammoniumfunktionen, welche eine stärkere Aggregation aufgrund elektrostatischer Abstoßung verhindern können.

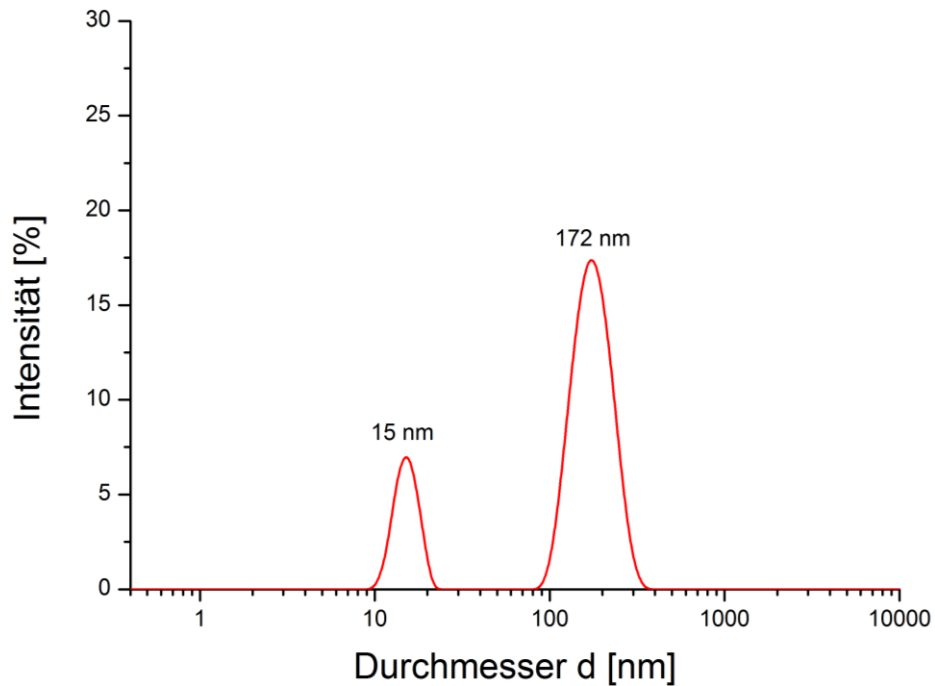


Abbildung 4.11: DLS-Messung von P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (45) im PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl) (PDI = 0.326).^[211]

Neben der DLS-Messung wurden die erhaltenen Polymeraggregate mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Abbildung 4.12). Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass eine inhomogene Aggregation vorlag. Die Bildung größerer Aggregate mit einem Durchmesser von etwa 70 nm bis 100 nm sowie kleinere Aggregate von 5 nm bis 20 nm. Diese Werte sind kleiner als die erhaltenen Werte durch DLS-Messung, da dort die Messung in wässriger Lösung erfolgte. Dadurch wird aufgrund der Einlagerungen von Wassermolekülen der hydrodynamische Durchmesser gemessen.

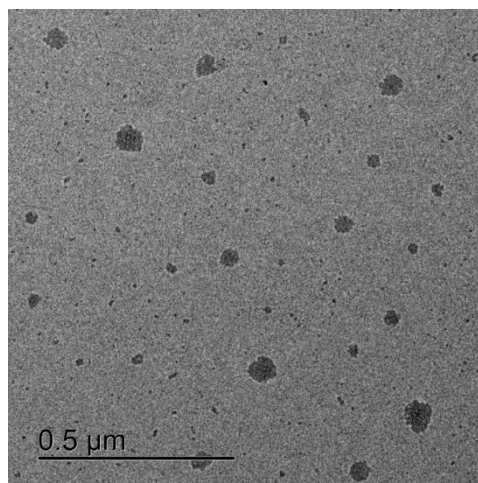


Abbildung 4.12: TEM-Aufnahme von P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (45) in Wasser (pH=7.0).

Da die Bildung von Polymeraggregaten in wässriger Lösung von der Konzentration des jeweiligen Polymers abhängt, wurde im nächsten Schritt die kritische Aggregationskonzentration (CAC) ermittelt. Diese beschreibt die geringste Konzentration bei der ein amphiphiles System Aggregate bilden kann.^[212] Da das Vorkommen von aggregierten Polymeren notwendig für den Mechanismus der Proteindetektion ist, stellt die CAC eine entscheidende Größe dar. Diese kann beispielsweise über die Oberflächenspannung,^[213] mittels Konduktometrie,^[214] Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)^[215] und Eigendiffusionsmessungen via NMR-Spektroskopie^[216] erfasst werden. Am weitesten verbreitet ist die Bestimmung der CAC über die Fluoreszenzspektroskopie.^[217–219] Hierbei werden entweder freie Fluorophore vor der Aggregation zugesetzt oder kovalent an das Polymer gebunden. Durch die Aggregatbildung wechselt die chemische Umgebung des Farbstoffs, wodurch entweder eine zuvor gequenchte Emission auftritt (8-Anilinonaphthalin-1-sulfonsäure (ANS)^[220], *N*-Phenyl-naphthalin (NPN)^[221], Nile red (NR)^[222]) oder sich das Emissionsspektrum ändert (Pyren^[223,224]). Da die hier synthetisierten Copolymere bereits mit Pyreneinheiten funktionalisiert sind, bedarf es für die Bestimmung der CAC keinen Einsatz von weiteren Farbstoffen. Bei der Untersuchung wird das Verhältnis der Intensitäten der Excimerfluoreszenz ($\lambda=488$ nm) und der Monomerfluoreszenz ($\lambda=394$ nm) I_E/I_M gegen den Logarithmus der Polymerkonzentration aufgetragen (Abbildung 4.13).

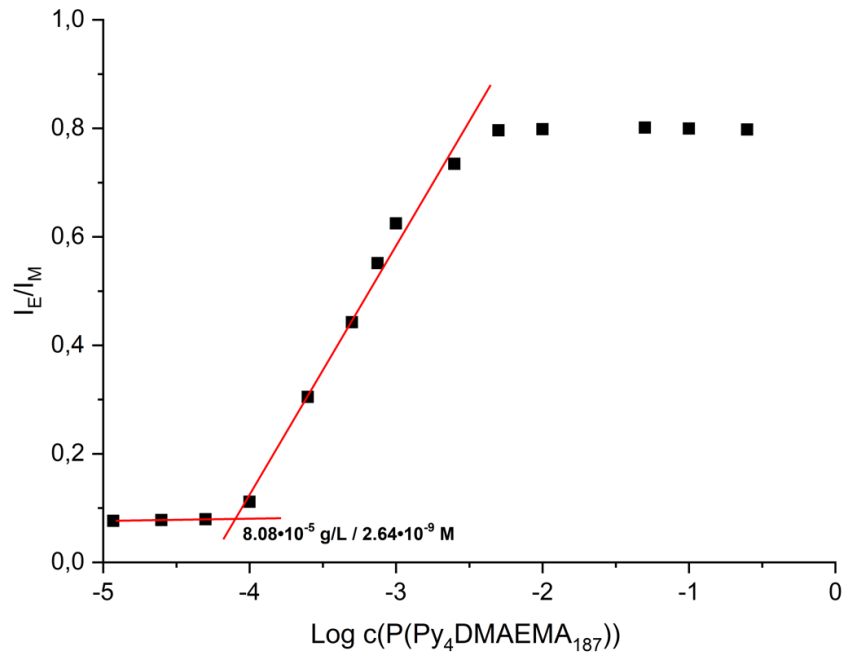


Abbildung 4.13: Bestimmung der CAC von P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (**45**) in PBS-Puffer (15 mM, pH=7.0, 50 mM NaCl).^[211]

Im Konzentrationsbereich von $1.25 \cdot 10^{-5}$ g/L bis $5 \cdot 10^{-5}$ g/L (bezogen auf M_W) besitzt das I_E/I_M -Verhältnis einen konstanten Wert von 0.08. Durch Erhöhen der Polymerkonzentration steigt dieser Quotient linear an und erreicht bei einer Konzentration von 0.0025 g/L einen Wert von 0.8 und geht dort in eine Plateauphase über. Der Anstieg des I_E/I_M -Verhältnisses resultiert aus der Aggregatbildung des Copolymers, wobei die Pyreneinheiten sich im hydrophoben Zentrum anreichern. Nach abgeschlossener Bildung dieser Aggregate ändert sich die chemische Umgebung der Pyrenfunktionen nicht weiter und bewirkt somit ein konstantes Emissionsverhalten. Die CAC kann aus dem Schnittpunkt der beiden Fitgeraden erhalten werden. Tabelle 4.8 zeigt einer Übersicht der kritischen Aggregationskonzentrationen der synthetisierten Copolymere.

Tabelle 4.8: Übersicht der CAC der Copolymere in PBS-Puffer (15 mM, pH=7.0, 50 mM NaCl) (bezogen auf M_w).

	CAC [g/L]	CAC [M]
P(Py₄DMAEMA)₁₈₇ (45)	$8.08 \cdot 10^{-4}$	$2.64 \cdot 10^{-9}$
P(Py₁DMAEMA)₃₃ (46)	$0.10 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-7}$
P(Py₁₀DMAEMA)₅₀₉ (47)	$0.11 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-9}$
P(ⁿBuPy₃DMAEMA)₁₇₇ (48)	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-9}$
P(HEMA)₃DMAEMA)₁₆₆ (49)	$9.57 \cdot 10^{-4}$	$3.53 \cdot 10^{-8}$
P(Py₆DMAEMA)₁₄₆ (50)	$2.29 \cdot 10^{-4}$	$9.30 \cdot 10^{-9}$
P(Py₁₅DMAEMA)₁₄₂ (51)	$4.02 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-8}$

Neben der Polymerkonzentration hat der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Aggregation (Abbildung 4.14). Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der bei pH = 5.0 positiv geladenen DMAEMA-Gruppen ($pK_s = 7.4-7.8$)^[225] nimmt die Größe der resultierenden Aggregate unter sauren Bedingungen signifikant zu (expandierte Aggregate) unter Beibehaltung kleinerer Unimere. Verglichen mit einem neutralen und sauren pH-Wert war die Bildung von Unimeren unter basischen Bedingungen vollständig gehemmt, was auf das Vorhandensein starker hydrophober Wechselwirkungen der Pyren- und/oder DMAEMA-Einheiten im weniger protonierten Polymer hindeutet. Darüber hinaus bewirkt der insgesamt neutrale Zustand des Polymers bei pH = 9.0 eine Erhöhung der Aggregatgröße von 172 nm auf 236 nm die auf die starke Bindung benachbarter Polymerketten (Aggregatkomplexe) zurückzuführen ist. Die pH-abhängige Aggregation des Copolymers ist schematisch in Abbildung 4.15 dargestellt.

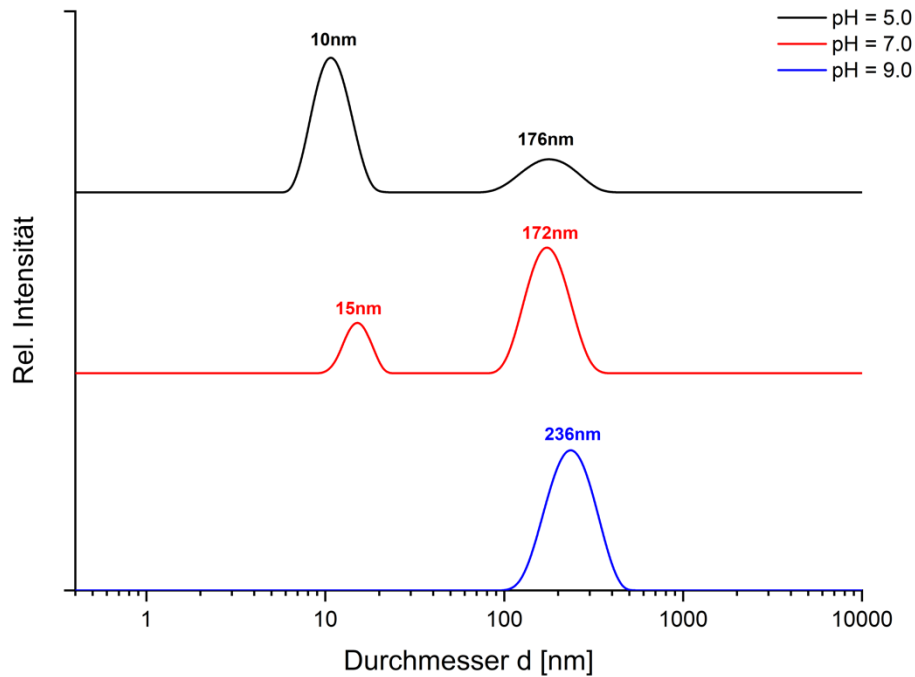


Abbildung 4.14: DLS-Messung der pH-abhängigen Aggregatbildung von P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) (0.05 g/L) in Wasser (PDI: pH=5.0: 0.352, pH=7.0: 0.326, pH=9.0: 0.316).^[211]

Neben der Änderung der Aggregatsgrößen und der Bildung von Unimeren wird auch das Emissionsverhalten des Pyren-modifizierten Polymers maßgeblich vom pH-Wert beeinflusst. Abbildung 4.16 zeigt die Änderung des Verhältnisses der Excimeremission zur Monomerfluoreszenz von **45**.

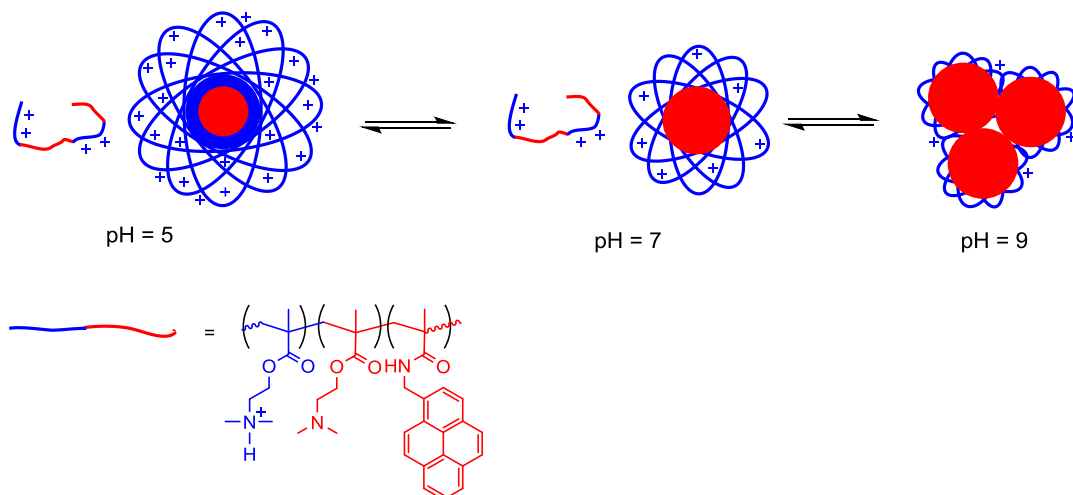


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der pH-abhängigen Änderung des Aggregationsverhalten von P(PyDMAEMA).^[209]

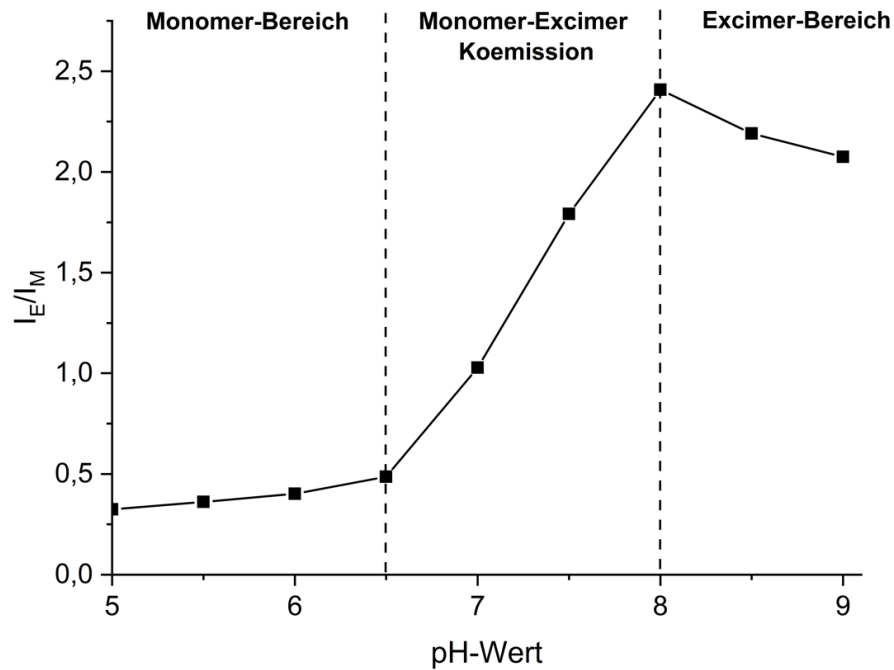


Abbildung 4.16: pH-Abhängigkeit des Excimer-Monomerverhältnis I_E/I_M von P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) (0.05 g/L) in Wasser.^[211]

Unter sauren Bedingungen ($\text{pH} \leq 6.5$) wird das Emissionsspektrum von einem intensives Monomerfluoreszenzsignal ($I_E/I_M \leq 0.5$) dominiert, welches isolierte Pyrenfluorophore anzeigt, die durch elektrostatische Abstoßung der protonierten DMAEMA-Polymerkette hervorgerufen wird. Beim Erreichen des neutralen pH-Bereichs steigt das Excimer/Monomerintensitätsverhältnis aufgrund der abnehmenden elektrostatischen Abstoßung linear an, wodurch gleichzeitig die hydrophoben Wechselwirkungen benachbarter Pyrenguppen zunehmen und es zur vermehrten Bildung von Excimeren kommt. Bei der Erhöhung des pH-Werts auf einen Wert über 8.0 liegen die DMAEMA-Ketten hauptsächlich im neutralen Zustand vor und es können zunehmende hydrophobe Wechselwirkungen der Pyren- und/oder DMAEMA-Einheiten auftreten, die ein Plateau des Excimer/Monomer-Verhältnisses erreichen. Die effizienteste Signalantwort des Sensorsystems wird bei pH-Wert zwischen 6.5 und 8 erwartet, da das Pyren-modifizierte Polymer sich hierbei weder in einem stark aggregierten noch in einem stark expandierten Zustand befindet und somit für Wechselwirkungen mit einem Analyten zugänglicher ist.

4.3.3 Anwendung von P(PyDMAEMA) als Proteinsensor

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wurde ein optischer Fingerprint-Ansatz unter Verwendung einer wässrigen Lösung des Pyren-modifizierten DMAEMA-Polymers durch Zugabe verschiedener Metallo- und Nichtmetalloproteine bei einem pH-Wert von 7.0 durchgeführt. Titrationsexperimente bei einer festen Polymerkonzentration von 0.05 g/L bzw. 1.5 μM mit verschiedenen Konzentrationen von acht Analytproteinen wurden systematisch untersucht. Tabelle 4.9 zeigt eine Übersicht der verwendeten Proteine.

Tabelle 4.9: Allgemeine Daten der verwendeten Proteine.

Protein	Kürzel	M [kDa]	pI	Proteinart
Bovines Serumalbumin	BSA	66.5	4.8	nichtmetall
Humanes Serumalbumin	HSA	69.4	5.2	nichtmetall
Insulin	Ins	5.7	5.6	nichtmetall
Papain	Pap	23.0	8.8	nichtmetall
Lysozym	Lys	14.3	11.0	nichtmetall
Transferrin	Tf	78.5	5.3	metall
Myoglobin	Mb	17.0	7.2	metall
Hämoglobin	Häm	64.5	7.0	metall

Zunächst wurde die Änderung des Emissionsverhaltens bei steigender Proteinkonzentration betrachtet. Abbildung 4.17 zeigt hierbei die fluorometrische Titration von P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) mit BSA in gepufferter Lösung bei einem pH-Wert von 7.0. Zu erkennen ist die Zunahme der Monomeremission bei einer Wellenlänge von 394 nm und eine Abnahme der Excimeremission bei 488 nm mit einem isosbestischen Punkt bei 440 nm. Durch die Änderung der beiden Emissionen sinkt im Verlauf der Titration das I_E/I_M-Verhältnis von 0.8 auf einen Wert von 0.2. Das negativ geladene Protein geht eine Reihe von Wechselwirkungen mit dem Polymer ein und bewirkt somit eine Strukturänderung der Aggregate, wodurch die hydrophoben Excimerbereiche aufgelöst werden. Anzunehmen ist hierbei, dass die Interaktion der geladenen Reste am Protein hauptsächlich auf Basis von Coulombkräften beruht, wohingegen hydrophobe Bereiche des Proteins mittels VAN-DER-WAALS-Kräfte mit den Polymeraggregaten

wechselwirken. Dieser molekulare „Disassembly“-Mechanismus ist bereits aus Mehrkomponentensystemen bekannt, die aus Polyelektrolyten und fluorophoren Gastmolekülen bestehen, welche ebenfalls bei der Proteinerkennung eingesetzt wurden.^[151,153,154,156] Anhand den Titrationsverläufen für alle Proteine (siehe Anhang) wurde für weitere Messungen eine Proteinkonzentration von 10 μM gewählt, da hier die maximale Signalantwort bei kleinstmöglicher Menge an eingesetztem Protein vorlag. Eine weitere Untersuchung der Wechselwirkung des Proteins mit dem PyDMAEMA-Polymer erfolgte mittels DLS-Messungen (Abbildung 4.18).

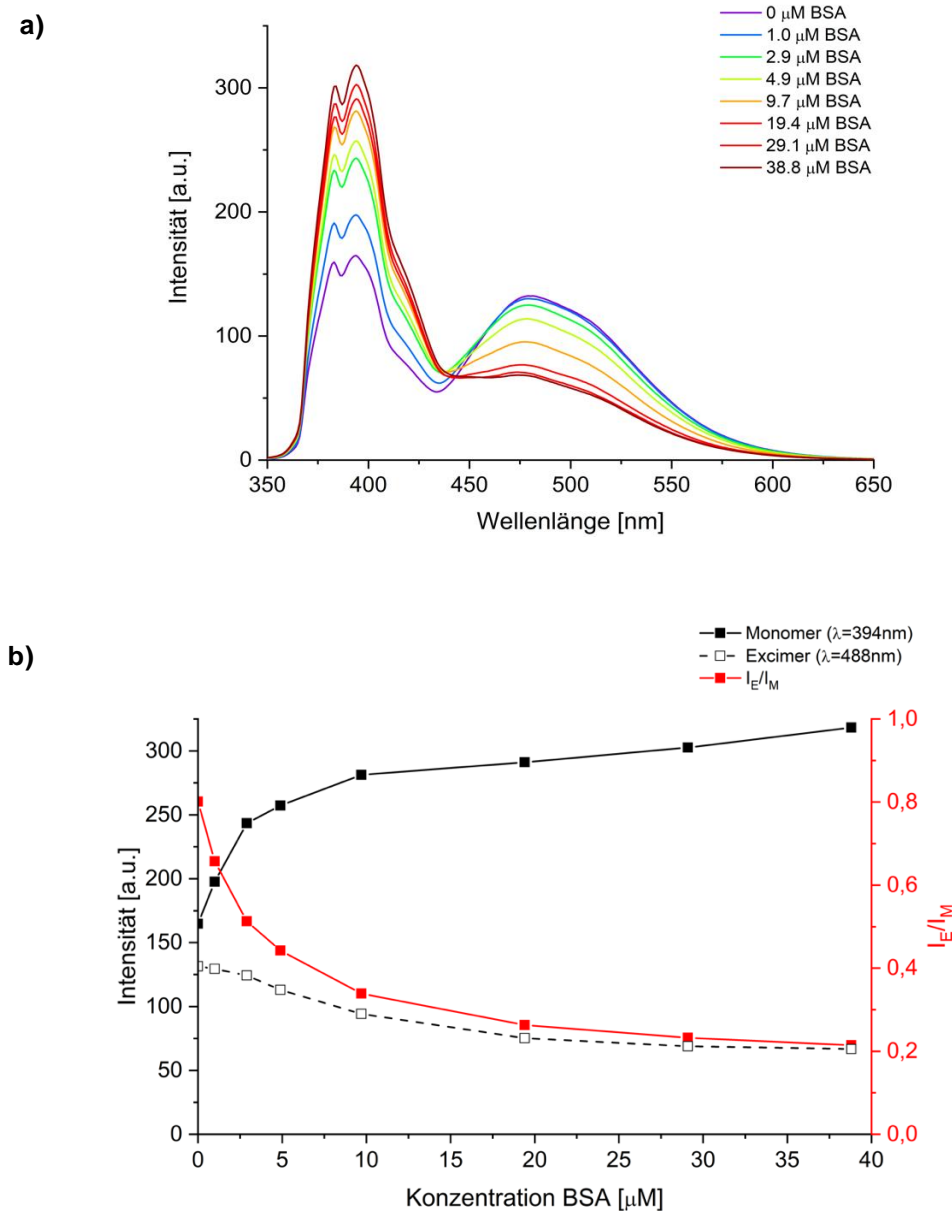


Abbildung 4.17: Fluorometrische Titration von **45** (0.05 g/L) mit BSA (pH = 7.0, 50 mM NaCl) a) Emissionsspektren und b) Änderung der Monomer- und Excimerintensitäten sowie dessen Verhältnis I_E/I_M .^[211]

Der gemessene Referenzwert des Durchmessers von BSA in wässriger Pufferlösung bei einem pH-Wert von 7.0 beträgt 9 nm und entspricht dem Literaturwert.^[226] Beim Protein-Polymergemisch liegen kleinere Spezies mit einem Durchmesser von 10 nm sowie größere Aggregate von 560 nm vor. Durch das Verschwinden der Polymeraggregate mit einem Durchmesser von 172 nm sowie der Bildung dieser größeren Spezies, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Protein-Polymerkomplexe handelt. Da diese Komplexe um ein vielfaches größer als die reinen Polymeraggregate sind, kann eine Zusammenlagerung von mehreren Aggregaten und Proteinen angenommen werden. Vergleichbare Resultate wurden bei der Untersuchung der Wechselwirkungen von micellaren Systemen bestehend aus Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) mit verschiedenen Proteinen erhalten.^[154]

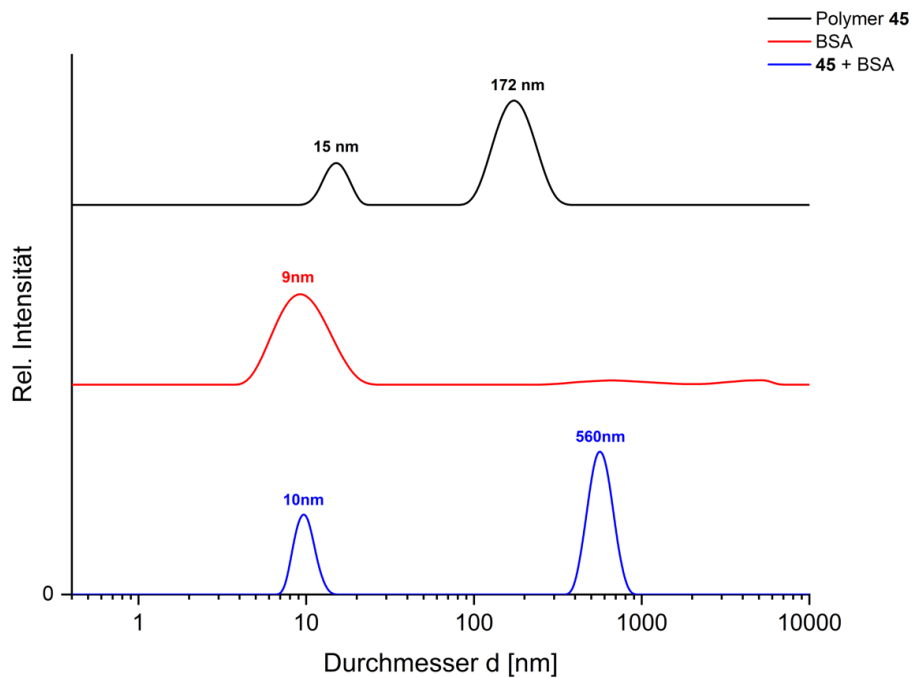


Abbildung 4.18: DLS-Messungen von **45** (0.05 g/L) (PDI = 0.326), BSA (10 μ M) (PDI = 0.247) und dem jeweiligen Protein-Polymerkomplex (PDI = 0.665) (pH = 7.0, 50 mM NaCl).^[211]

In Tabelle 4.10 sind die gemessenen Durchmesser der reinen Proteine sowie der jeweiligen Komplexe mit P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) zusammengestellt. Alle gebildeten Aggregate mit dem jeweiligen Protein weisen deutlich größere Durchmesser als die des reinen Polymers auf. Beispielsweise bildet das Polymer mit Papain Aggregate mit einem Durchmesser von 285 nm, wohingegen die Komplexe mit HSA eine Größe von 398 nm aufweisen. Demnach verursachen stärker negativ geladene Proteine wie BSA oder Insulin eine stärkere Aggregation,

was zu größeren Teilchen führt. Positiv geladene Analyten wie Lysozym oder Papain wechselwirken nur schwach mit der hydrophilen Polymeranordnung resultierend in der Bildung kleinerer Aggregate. Diese Ergebnisse zeigen eine signifikante pI-Abhängigkeit des Analyten von der Größe der erhaltenen Polymer/Protein-Anordnung. Ähnliche Resultate wurden bei Untersuchungen der Wechselwirkung verschiedener Proteine mit micellaren Sensorsystemen erhalten.^[154] Neben der Bestimmung der Komplexbildung mittels DLS wurden TEM-Messungen durchgeführt.

Tabelle 4.10: Daten der DLS-Messungen: Durchschnittliche Durchmesser der Komplexe von **45** (0.05 g/L) nach der Proteinzugabe (10 μ M) in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0 + 50 mM NaCl).^[211]

Protein	pI	Durchmesser Protein [nm]	Durchmesser Partikel [nm]		
<i>BSA</i>	4.8	9	560	10	-
<i>HSA</i>	5.2	9	398	9	-
<i>Insulin</i>	5.6	7	404	-	-
<i>Papain</i>	8.8	7	342	8	-
<i>Lysozym</i>	11.0	8	287	21	7
<i>Transferrin</i>	5.3	12	430	-	-
<i>Myoglobin</i>	7.2	7	305	16	6
<i>Hämoglobin</i>	7.0	12	328	-	-

Abbildung 4.19 zeigt eine TEM-Aufnahme des Protein-Polymer-Komplexes aus BSA und P(Py₄DMAEMA₁₈₇). Zu erkennen sind Aggregate in der Größe von 500 nm bis 600 nm, welches mit der DLS-Messung übereinstimmt. Im Vergleich zu den reinen Polymeraggregaten aus Abbildung 4.12 weisen die Proteinkomplexe eine insgesamt geringere Dichte und keine klare Struktur auf. Weiterhin erkennbar sind innerhalb der Aggregate dunklere Stellen die auf eine höhere Substanzdichte deuten. Da elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen DMAEMA-Funktionen und negativen Resten am Protein ein wichtiger Faktor bei der Komplexbildung darstellen, wurde im nächsten Schritt die Kompensation der Polymerladung durch die steigende Proteinzugabe untersucht. Hierfür wurde eine Zeta-Potential Ladungstitration durchgeführt (Abbildung 4.20).

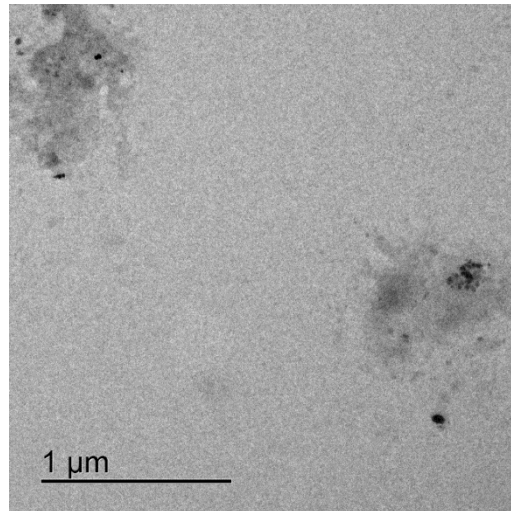


Abbildung 4.19: TEM-Aufnahme von P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) (0.05 g/L) in Anwesenheit von BSA (10 µM) in Wasser bei pH=7.0.

Das Zeta-Potential beschreibt allgemein das elektrische Potential an der Abscherschicht eines bewegten Partikels in einer Suspension. Sie gibt Aufschluss über die Anzahl und Art der Ladung auf der Oberfläche. Aufgrund des Detektionslimits des Zetasizers musste eine Polymerkonzentration von 1.0 g/L (30.6 µM, bezogen auf M_w) verwendet werden. Die reinen Polymeraggregate besitzen ein Zeta-Potential von +27.7 mV. Durch die Zugabe von BSA nimmt dieses linear ab, da bei einem pH-Wert von 7.0 BSA negativ geladen ist und somit die positive Ladung kompensiert. Da das reine Protein ein Zeta-Potential von -12.8 mV, besitzt zeigte eine Erhöhung der BSA-Konzentration über 100 µM keine weitere Absenkung. Mittels linearer Regression kann der Punkt der Ladungsneutralität bestimmt werden. Dieser liegt bei einer Proteinkonzentration von 63.6 µM vor, was in Relation zur Polymerkonzentration in etwa 2.0 Äquivalenten entspricht.

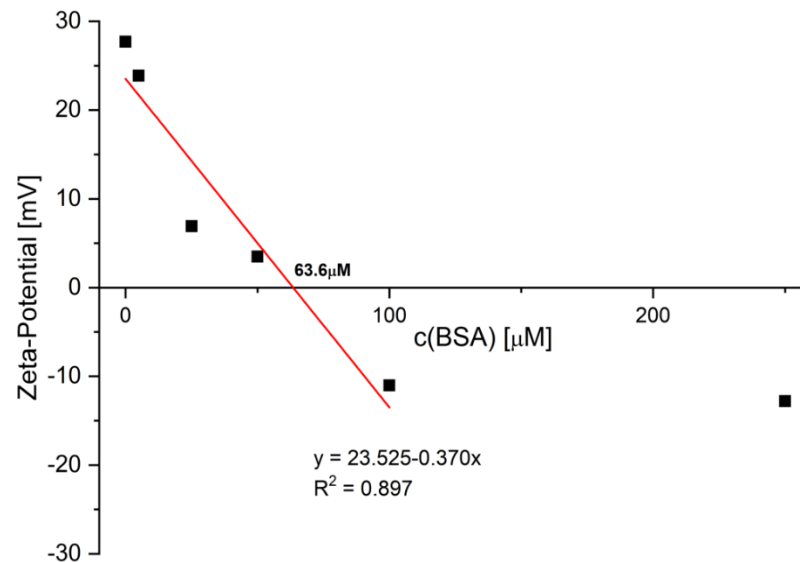


Abbildung 4.20: Zeta-Potential Ladungstitration von **45** (1.0 g/L bzw. 30.6 µM (bezogen auf M_w) mit BSA in Wasser bei pH=7.0.

Neben der Änderung des Zeta-Potentials kann die Komplexbildung von **45** mit BSA ebenfalls durch Messen der Transmission beobachtet werden (Abbildung 4.21). Die reine Polymerlösung zeigte eine Transmission von 100 %. Durch die Zugabe von nur 1 µM BSA sank diese bereits auf einen Wert von 33 %. Bei Abwesenheit von Inertsalzen bilden sich aufgrund der Ladungskompensation unlösliche Protein-Polymer-Komplexe und verringern somit die Transmission. Hierbei wurde die geringste Transmission von 7 % bei der Anwesenheit von 3 µM ($\cong 2$ Äq.) BSA beobachtet. Dies entspricht dem Punkt der vollständigen Ladungsneutralisation und stimmt mit den Ergebnissen aus der Ladungstitration überein. Steigt die Proteinkonzentration über 10 µM, so wurde ein Anstieg der Transmission festgestellt. Durch die weitere Zugabe von BSA werden überschüssige negative Ladungen in den Komplexen erzeugt, was zur erhöhten Wasserlöslichkeit führt. Bei einer BSA-Konzentration von 30 µM ($\cong 20$ Äq.) lag wieder eine Transmission von 100 % vor. In Anwesenheit von 50 mM NaCl wurde keine Änderung der Transmission über den gesamten Konzentrationsbereich festgestellt. Der Einfluss des Inertsalzes spiegelt sich ebenfalls im Emissionsverhalten des Protein-Polymer-Komplexes wider.

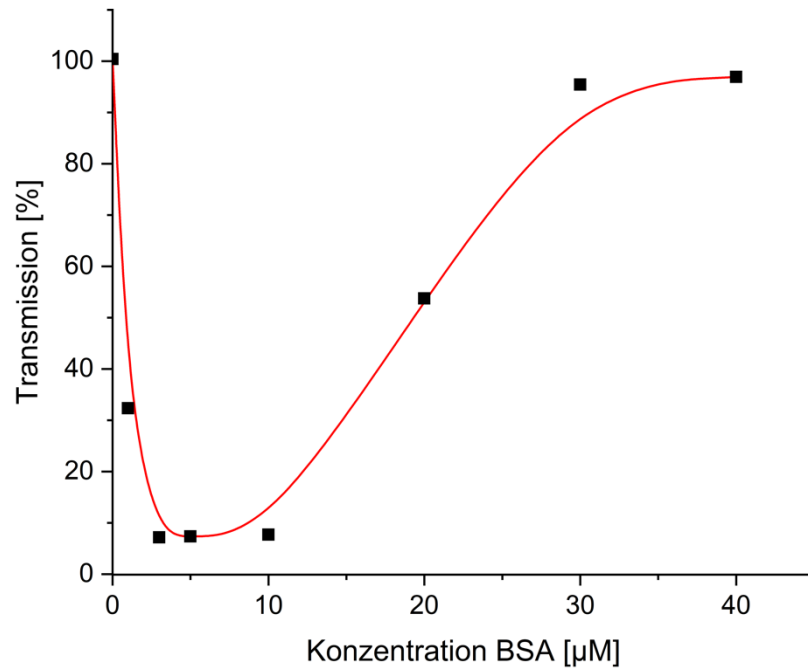


Abbildung 4.21: Änderung der Transmission von **45** (0.05 g/L bzw. 1.5 μM) in Abhängigkeit zur BSA Konzentration in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0).

Abbildung 4.22 zeigt die prozentuale Änderung der Monomer- und Excimeremission bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen und einer BSA-Konzentration von 10 μM . Deutlich erkennbar ist hierbei die verringerte Signalantwort bei beiden Wellenlängen mit steigender Salzkonzentration. Durch Anlagerung von Gegenionen werden die Ladungen der Polymerkette und des Proteins kompensiert, was eine Verringerung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Protein und Polymer und somit der Komplexbildung zur Folge hat.^[227] Obwohl eine geringe Abschwächung der Signalantwort bei Anwesenheit eines Inertsalzes vorlag, wurde für alle weiteren Messungen eine NaCl-Konzentration von 50 mM verwendet da die Bildung eines Polymer-Protein-Niederschlags Störeffekte auf die Untersuchung der Komplexbildung mittels DLS und Fluoreszenzspektroskopie ausüben kann.

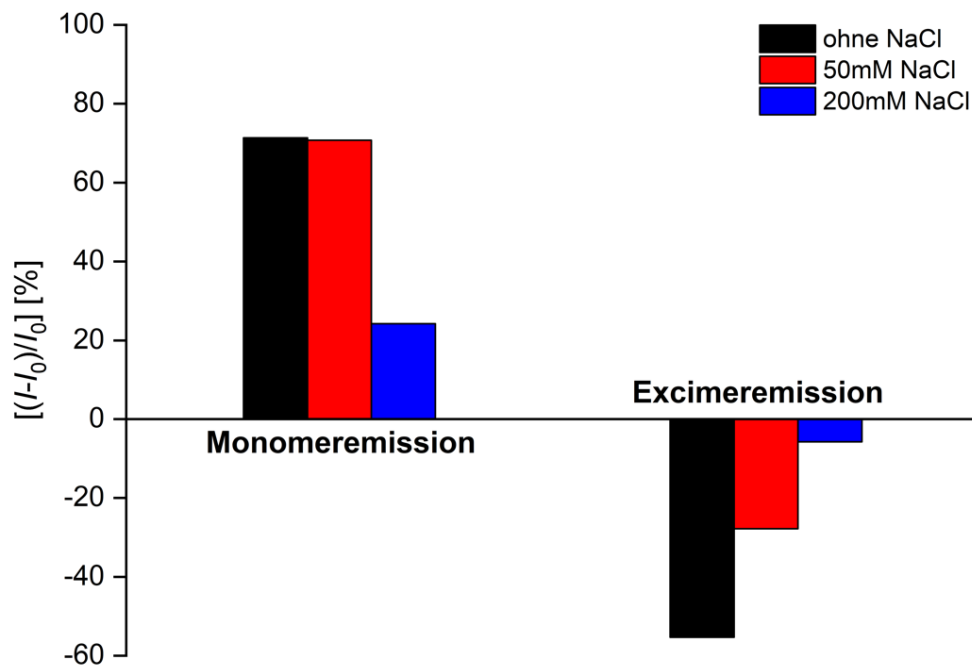


Abbildung 4.22: Änderung der Monomer- (394 nm) und Excimeremission (488 nm) von P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) (0.05 g/L) nach der Zugabe von 10 µM BSA bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen in PBS-Puffer (15mM, pH = 7.0).^[211]

Bisher wurde die Wechselwirkung von Proteinen mit dem Sensorpolymer bei einem pH-Wert von 7.0 betrachtet. Durch Änderung des pH-Wertes verändert sich die Ladungsverteilung sowohl im Protein als auch im Polymer und hat somit maßgeblichen Einfluss auf die Komplexbildung. Für die Anwendung des Copolymers als Proteinsensor muss daher der optimale pH-Wert bei der die größte Signalantwort vorliegt ermittelt werden. Hierfür wurde die Änderung der Monomer- und Excimeremission von BSA (Abbildung 4.23a) und Papain (Abbildung 4.23b) in einem pH-Bereich von 5.0 bis 9.0 untersucht.

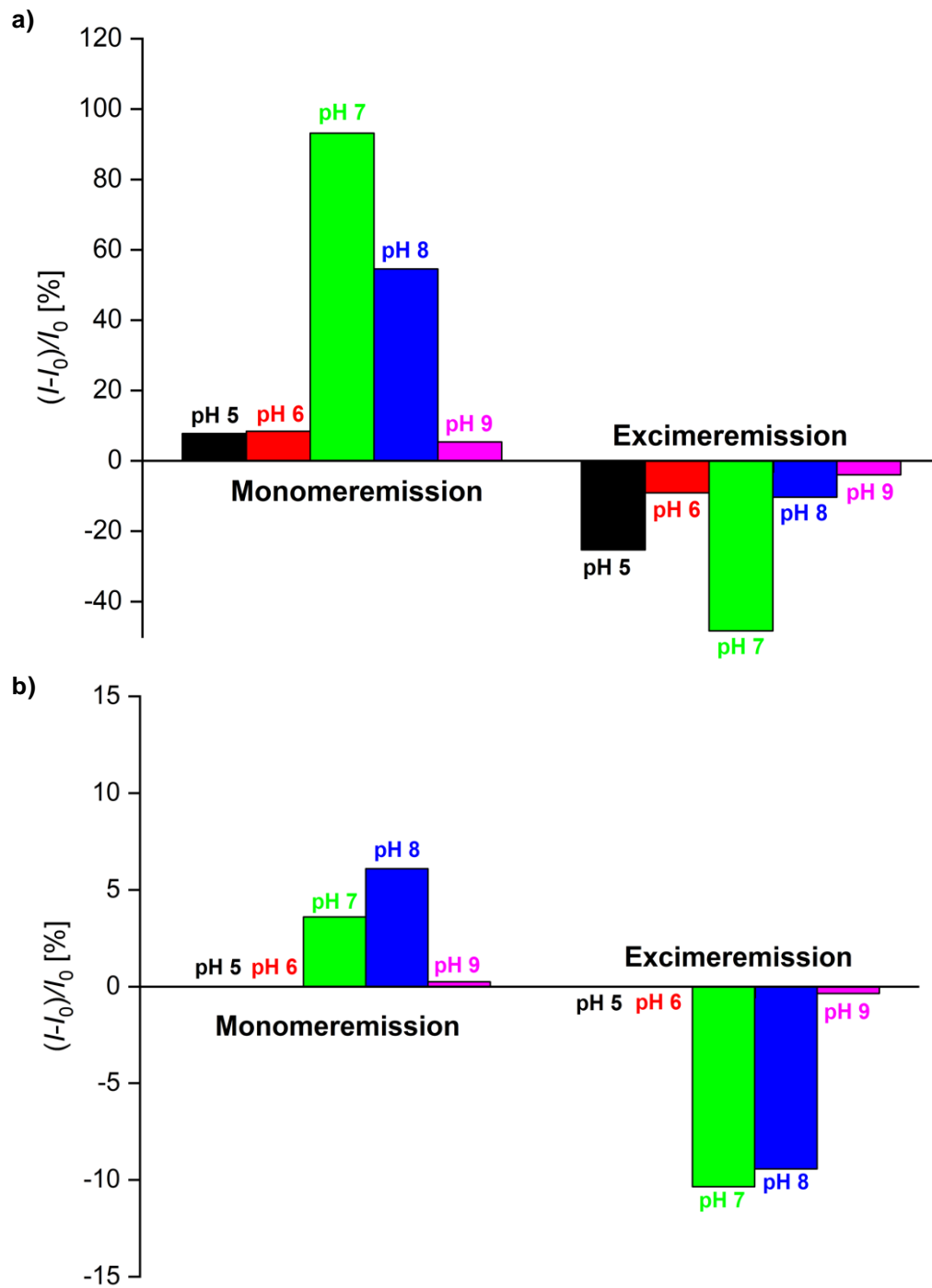


Abbildung 4.23: pH-abhängige Änderung der Monomer-(394 nm) und Excimeremissionen (488 nm) von **45** (0.05 g/L) nach der Zugabe von a) 20 μM BSA und b) 20 μM Papain (15 mM Pufferlösung + 50 mM NaCl).^[211]

Bei einer BSA-Konzentration von 20 μM BSA lag die größte Änderung der Monomerfluoreszenz (Anstieg um 93 %) und der Excimeremission (Absenkung um 48 %) bei einem pH-Wert von 7.0 vor. Die im Vergleich verringerte Signalantwort bei saureren pH-Werten kann auf die geringere Anzahl an negativen Ladungen im Protein zurückgeführt werden. Aber auch bei basischen pH-Werten zeigte sich trotz der größeren Anzahl an negativen Ladungen eine

geringere Änderung beider Emissionen. Ein möglicher Grund hierfür stellen stärker werdende hydrophobe Wechselwirkungen im Polymer aufgrund der geringeren Anzahl an positiven Ladungen ($pK_s = 7.4-7.8$)^[225] dar. Dadurch sind die gebildeten Aggregate stabiler und weniger sensitiv gegenüber äußeren Einwirkungen. Gleiche Resultate wurden bei der Zugabe von Papain beobachtet. Hierbei liegt das Protein bis zu einem pH-Wert von 8.8 positiv geladen vor, wodurch eine verstärkte Signalantwort bei einem pH-Wert von 9.0 erwartet wird. Aber auch hier zeigte sich, dass bei diesem pH-Wert nur eine geringe Signalantwort vorliegt. Aufgrund dieser Resultate wurde für das Erstellen des optischen Protein-Fingerabdrucks ein pH-Wert von 7.0 verwendet.

4.3.4 Optischer Proteinfingerabdruck

Nach Ermittlung der Messbedingungen (Polymerkonzentration = 0.05 g/L, pH = 7.0, 50 mM NaCl und Proteinkonzentration = 10 μ M) wurde ein optischer Fingerabdruck mit Hilfe des Sensorpolymers **45** erstellt (Abbildung 4.24). Hierfür wurde die prozentuale Änderung der Monomerfluoreszenz bei 394 nm und der Excimeremission bei 488 nm nach der Proteinzugabe aufgetragen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit erfolgte jede Messung in fünffacher Ausführung. Wie im optischen Fingerabdruck erkennbar ist, konnte jedem Protein ein spezifisches Muster aus der Änderung der Monomer- und Excimeremission zugewiesen werden.

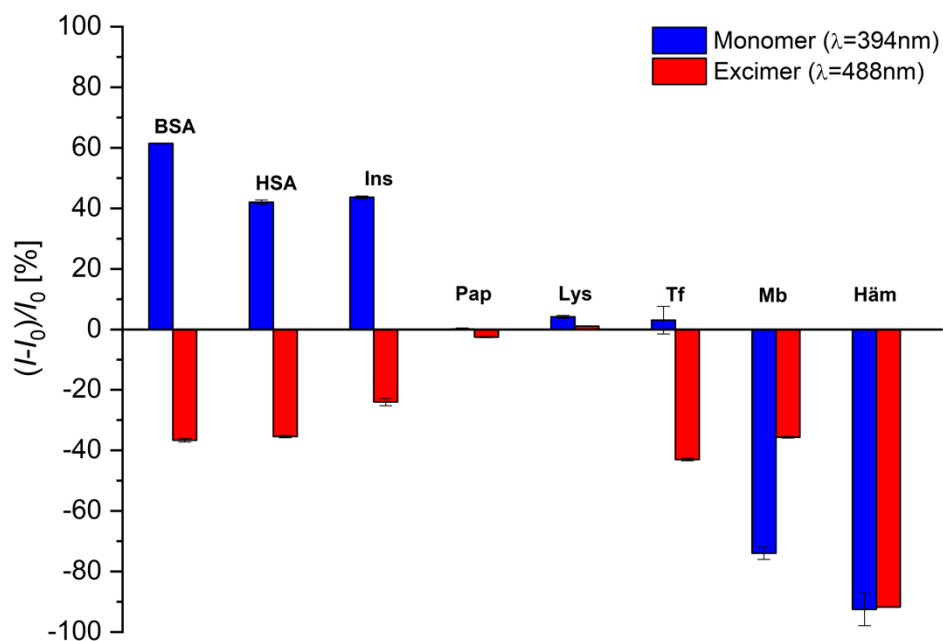


Abbildung 4.24: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μ M) mit P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.^[211]

Weiterhin gab die optische Antwort Aufschlüsse auf die Art des Proteins. Negativ geladene Nichtmetallproteine (BSA, HSA und Insulin) bewirkten eine starke Zunahme der Monomerfluoreszenz mit gleichzeitiger Abnahme der Excimeremission aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung, wodurch die Pyrenexcimere im Aggregatinneren aufgelöst werden. Positiv geladene Nichtmetallproteine (Papain und Lysozym) zeigten im Vergleich geringere Änderungen der beiden Emissionen in beide Richtungen. Dies ist auf geringere molekulare Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Polymeruntereinheiten und dem Protein zurückzuführen, da beide partiell positiv geladen sind. Für diese beiden Proteinarten ist hauptsächlich der „Disassembly“-Mechanismus für die Signalantwort verantwortlich, welche von Art, Anzahl und Verteilung von Ladungen auf der Proteinoberfläche sowie vom Ausmaß an hydrophoben Wechselwirkungen abhängig ist. Im Vergleich hierzu bewirkte die Zugabe von Metallproteinen eine Gesamtabnahme der Fluoreszenzintensität des Protein/Sensor-Aggregats, verursacht durch ein intensives Quenchen des des Anregungszustandes des Pyrens durch die Eisen/Ligand-Zentren der entsprechenden Proteine. Die drei untersuchten Metallproteine zeigten in Abhängigkeit ihrer Molekülstruktur jeweils ein spezifisches Erkennungsmuster. Die Zugabe von Transferrin bewirkte eine starke Absenkung der Excimerfluoreszenz, während die Intensität der Monomerfluoreszenz nahezu unverändert blieb. Myoglobin wies eine im Vergleich dazu stärkere Quenching der Monomeremission auf und Hämoglobin quenchte sowohl die Monomer- als auch Excimerfluoreszenz im gleichen Maße. Diese Resultate können anhand unterschiedlicher Quenchingmechanismen der analysierten Proteine erklärt werden. Im Allgemeinen stellen Elektronentransfer und Energietransfer zwei der Hauptmechanismen der Quenching von Emissionen in organischen Fluorophoren dar. Die Fe^{3+} -Bindungsstelle im Transferrin beinhaltet zwei Tyrosin- und zwei Histidinuntereinheiten und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 465 nm.^[228] Da dieses im Bereich der Excimeremission von Pyren liegt, resultiert die Signalantwort durch Transfer- und Absorptionsprozesse der Excimerfluoreszenz bei nur geringfügiger Änderung der Monomeremission. Das aktive Zentrum in Myoglobin und Hämoglobin besteht aus einem Porphyrin-Cofaktor. Porphyrin ist ein Chromophor mit einer Absorptionsbande nahe der Monomeremission bei 394 nm. In Abbildung 4.25 sind die Absorptionsspektren von Myoglobin und Hämoglobin sowie das Emissionsspektrum von **45** dargestellt.

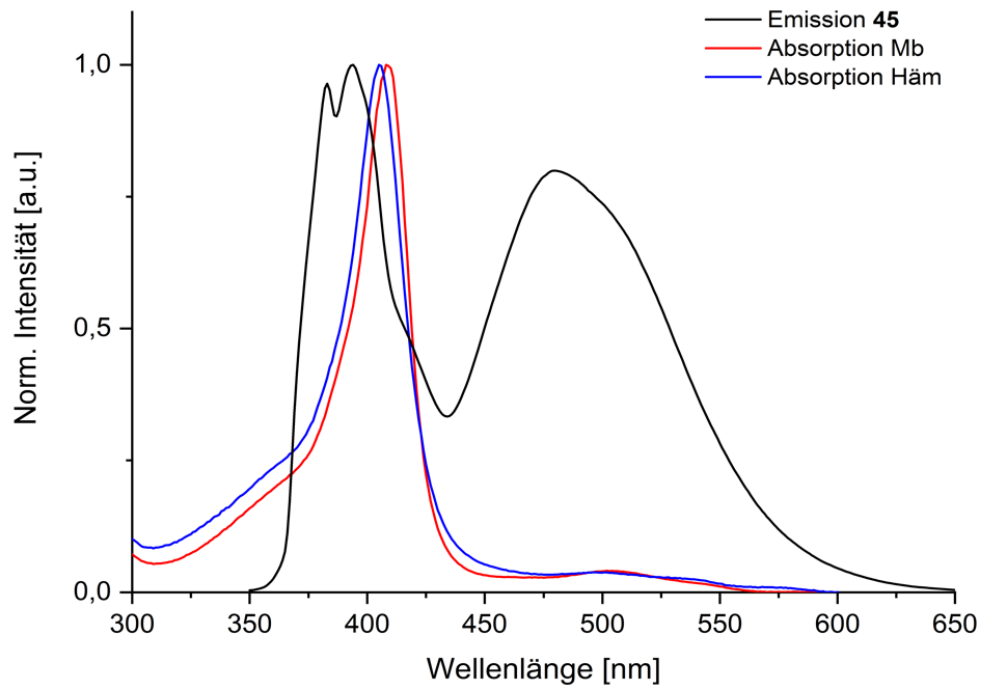


Abbildung 4.25: Absorptionsspektren von Myoglobin und Hämoglobin sowie das Emissionsspektrum von P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) in Wasser bei pH = 7.0.^[211]

Die Proteine zeigen ein Absorptionsmaximum bei 406 nm (Mb) und 409 nm (Häm) wodurch als Mechanismus für das Quenchen der Monomerfluoreszenz ein FÖRSTER-Energietransfer angenommen werden kann. Weiterhin wird deutlich, dass keine Überlappung der Absorptionsbanden mit der Excimeremission vorliegt. Da beide Proteine jedoch ein starkes Quenchen dieser aufwiesen, kann ein elektronentransferbasierter Mechanismus als Ursache in Betracht gezogen werden. Diese Annahme basiert auf kürzlich durchgeführte Studien im Bereich von Proteinsensoren für Metallproteine durch fluorogene Polymere^[153] oder Mizellenstrukturen.^[151,156]

Neben der Identifikation der Metallproteine durch verschiedene Quenchmechanismen, können diese durch Auftragen des I_0/I -Verhältnisses der Excimerfluoreszenz gegen die Proteinkonzentration quantifiziert werden (Abbildung 4.26). Dieser Zusammenhang ist in der STERN-VOLMER-Gleichung (Gl. 4) zusammengefasst.^[229,230]

$$I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}[Q] \quad (\text{Gl. 4})$$

Hierbei ist I die Fluoreszenzintensität bei einer gegebenen Quencherkonzentration $[Q]$, I_0 die ursprüngliche Fluoreszenzintensität bei

Abwesenheit eines Quenchers, und K_{SV} die STERN-VOLMER-Konstante. Die unterschiedlichen K_{SV} -Werte von $6.64 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ für Transferrin, $4.99 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ für Myoglobin und $5.48 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ für Hämoglobin zeigen, dass das Sensorpolymer verschiedene Sensivitäten gegenüber den Metallproteinen besitzt.

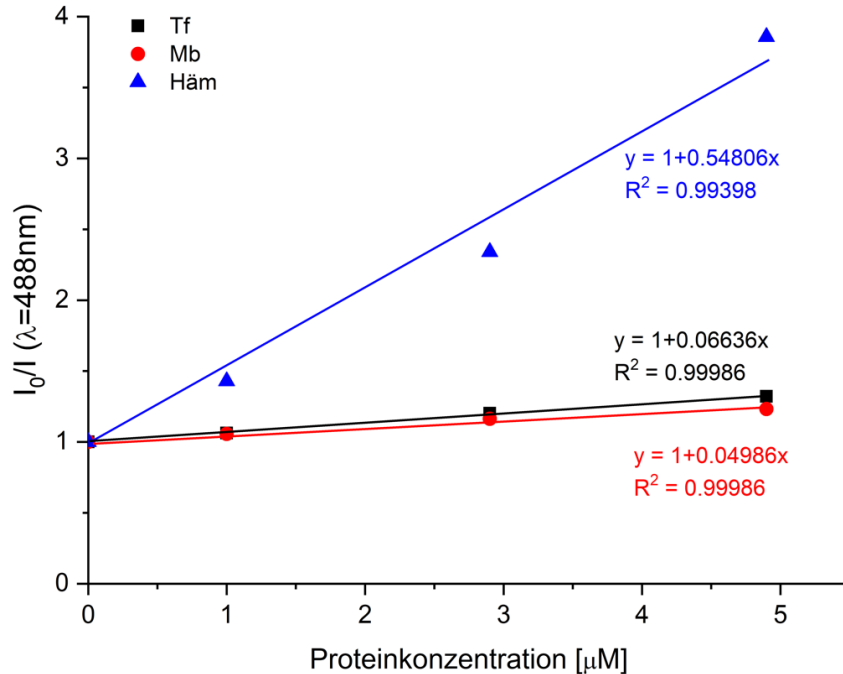


Abbildung 4.26: STERN-VOLMER-Auftragung der drei Metalloproteine ($c(\text{P}(\text{Py}_4\text{DMAEMA}_{187})) = 0.05 \text{ g/L}$, in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0) + 50 mM NaCl).^[211]

Die Konzentration des Analyten ist im Allgemeinen entscheidend für die Selektivität der Klassifizierung. Aus diesem Grund wurde die Trennleistung von **45** bei verschiedenen Proteinkonzentrationen untersucht. Da anhand des Fingerabdruckplots (Abbildung 4.24) diese nicht quantifiziert werden kann, wurde die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA) zur genaueren Beschreibung herangezogen. Die LDA ist ein statistischer Ansatz zur kontrollierten Dimensionsreduktion. Sie wird hierbei häufig zur Klassifizierung von Datengruppen verwendet.^[231,232] Das Prinzip der Diskriminanzanalyse ist mehrere Variablen bei minimalem Informationsverlust durch eine Linearkombination zu einer einzigen zusammenzufassen. Die Kombination der Merkmalsvariablen erfolgt durch die sogenannte Diskriminanzfunktion (Trennfunktion). Es werden im Wesentlichen zwei Arten von Diskriminanzfunktionen: kanonische und lineare bzw. quadratische Diskriminanzfunktionen der Form

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \quad (\text{Gl. 5})$$

mit y als Diskriminanzvariable, x_i als Merkmalsvariable und a_i als Diskriminanzkoeffizient verwendet. Die Koeffizienten a_i werden hierbei so bestimmt, dass die Trennung der Gruppen optimal ist. Nach Entwicklung des mathematischen Modells (bzw. der Diskriminanzfunktionen) wird geprüft, wie gut das Modell die aus den Daten erhaltenden Gruppen vorhersagt. Abbildung 4.27 zeigt beispielhaft die LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA}_{187})$ (**45**) aus Abbildung 4.24. Erkennbar ist hierbei, dass die Gruppen, welche aus fünf Messungen des jeweiligen Proteins bestehen, vollständig voneinander getrennt sind. Die Überprüfung des Modells erfolgte hierbei durch Kreuzvalidierung mit Hilfe der „Leave-One-Out“ (LOO)-Methode. Hierbei wird aus dem erhaltenen Datensatz ein Datenpunkt entfernt und anschließend rechnerisch bestimmt. Anschließend werden rechnerisch ermittelter und tatsächlicher Wert miteinander verglichen und die Abweichung berechnet. Diese Vorgehensweise wird für alle Datenpunkte wiederholt. Nach Zusammenfassen aller Abweichungen wird die Genauigkeit erhalten. Diese beträgt für die in Abbildung 4.27 dargestellte Auftragung 100 %.

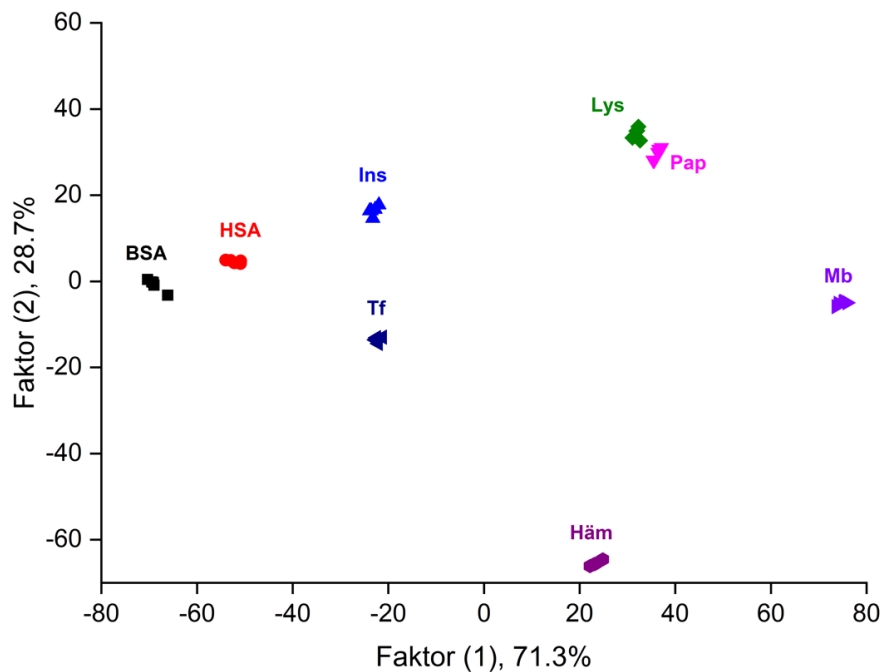


Abbildung 4.27: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA}_{187})$ (**45**) mit den acht untersuchten Proteinen.

Zusätzlich zur Genauigkeit wurden die A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten mit der idealen Prognose verglichen. Bei der idealen Prognose ist jede Messung dem untersuchten Analyten zu 100 % zugeordnet. Tabelle 4.11 zeigt die allgemeine Form der idealen Prognose bezogen auf das untersuchte System.

Tabelle 4.11: Beispiel einer idealen Prognose.

	Analyt 1	Analyt 2	...	Analyt X
Analyt 1, Messung 1	100%	0%	...	0%
Analyt 1, Messung 2	100%	0%	...	0%
...				
Analyt 2, Messung 1	0%	100%	...	0%
Analyt 2, Messung 2	0%	100%	...	0%
...				
Analyt X, Messung n	0%	0%	...	100%

Die A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten zeigen die jeweiligen Zuordnungen erhalten aus dem Datensatz. In Tabelle 4.12 sind beispielhaft die A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten eines einfachen Systems bestehend aus drei Analyten und drei Messungen dargestellt. Bei der Bestimmung der allgemeinen Abweichung werden diese Wahrscheinlichkeiten mit der idealen Prognose verglichen und die prozentualen Unterschiede summiert. Die Abweichung für das untersuchte System aus Abbildung 4.27 beträgt $6.25 \cdot 10^{-5} \%$ und ist somit sehr nah an der idealen Prognose für alle acht Proteine. Liegt eine A-posteriori-Wahrscheinlichkeit über 50 % beim falschen Analyten, d.h. die Messung wird dem falschen Protein zugeordnet (Bsp. Tabelle 4.12, Analyt 2 Messung 2), so liegt eine Fehlmessung vor. Die Anzahl an Fehlmessungen für die LDA-Untersuchung in Abbildung 4.27 beträgt 0.

Tabelle 4.12: Beispiel der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten für drei Analyten bei drei Messungen.

	Analyt 1	Analyt 2	Analyt 3
Analyt 1, Messung 1	68%	22%	10%
Analyt 1, Messung 2	71%	29%	0%
Analyt 1, Messung 3	70%	25%	5%
Analyt 2, Messung 1	45%	55%	0%
Analyt 2, Messung 2	51%	49%	0%
Analyt 2, Messung 3	48%	52%	0%
Analyt 3, Messung 1	2%	3%	95%
Analyt 3, Messung 2	0%	0%	100%
Analyt 3, Messung 3	1%	1%	98%

Anhand dieser Parameter (Genauigkeit, allgemeine Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten und Anzahl der Fehlmessungen) können verschiedene Sensorsysteme effektiv untersucht und miteinander verglichen werden. Tabelle 4.13 zeigt die zusammengefassten Daten bei der Untersuchung des Einflusses der Proteinkonzentration auf die Sensorqualität. Hierbei zeigte sich, dass bis zu einer Konzentration von weniger als 50 μM die Genauigkeit 100 % betrug. Anhand der Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten konnten die drei verbliebenen Systeme eingeordnet werden. Die größte Abweichung lag bei der geringsten Proteinkonzentration von 2 μM vor. Eine fünffache Erhöhung der Proteinkonzentration auf 10 μM bewirkte hierbei eine Verringerung der Abweichung um einen Faktor von 6400. Die weitere Verdopplung auf 20 μM zeigte eine Verringerung um den Faktor 30. Da die Selektivität bei einer Proteinkonzentration von 10 μM bereits sehr hoch ist, wurde diese Konzentration für weitere Vergleiche verwendet.

Tabelle 4.13: LDA-Daten der Untersuchung des Einflusses der Proteinkonzentration auf Selektivität von **45** (0.05 g/L bzw. 1.5 μM)

Proteinkonzentration	Genauigkeit [%]	Abweichung [%]	Anzahl Fehlmessungen
2 μM	100	0.43	0
10 μM	100	$6.25 \cdot 10^{-5}$	0
20 μM	100	$2.11 \cdot 10^{-6}$	0
50 μM	95	1.79	2

Neben der Gesamtbetrachtung der Sensorselektivität kann auch jedes Protein einzeln betrachtet und der Einfluss der Konzentration untersucht werden (Abbildung 4.28). In der LDA-Auftragung ist die deutliche Trennung der Gruppen erkennbar, wodurch die Genauigkeit hierbei bei 100 % liegt. Der lineare Zusammenhang zwischen Faktor (1) und der Proteinkonzentration zeigt, dass das System für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich homogen ist.^[233]

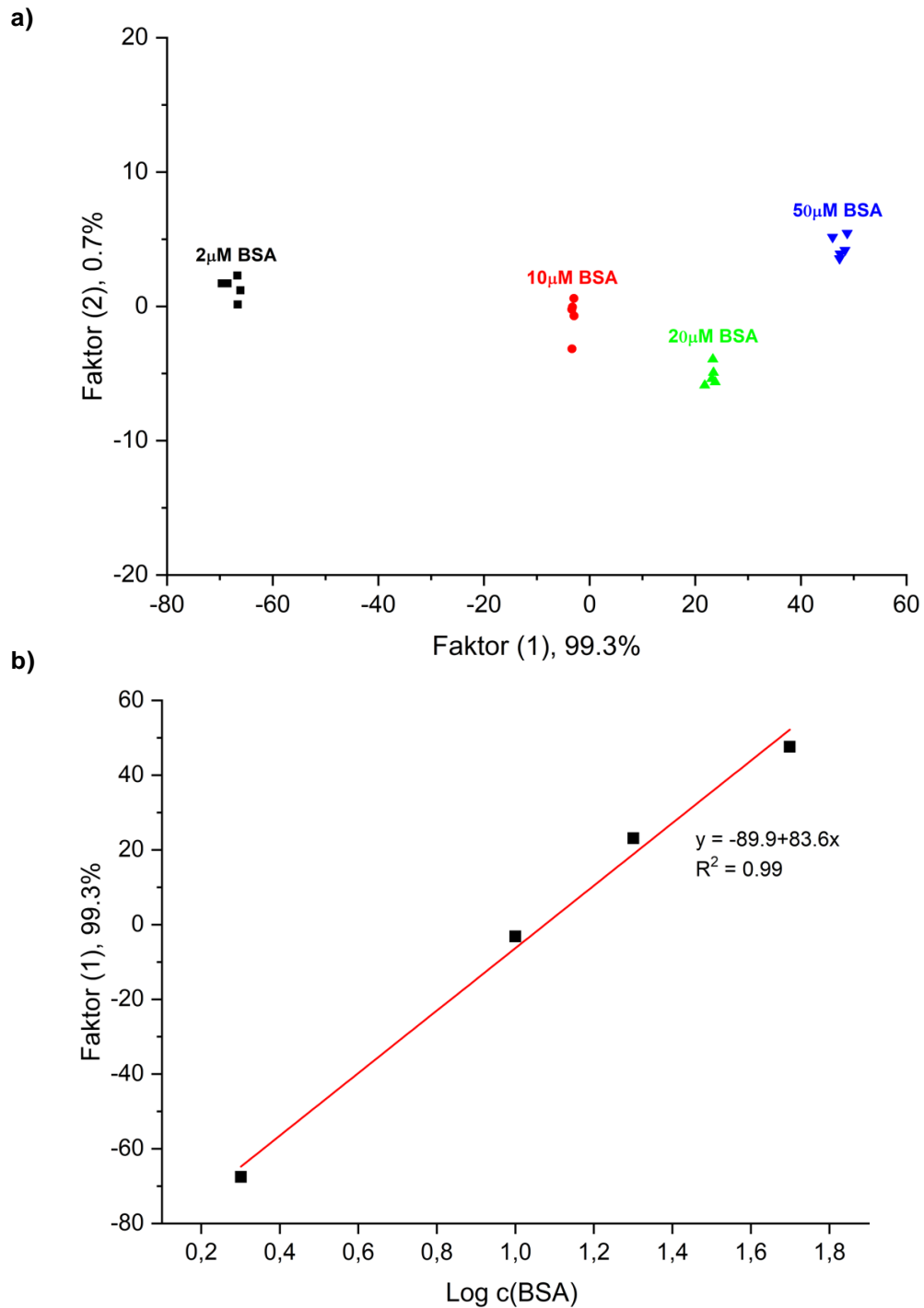


Abbildung 4.28: a) LDA-Auftragung der Untersuchung von **45** bei verschiedenen BSA-Konzentrationen und b) dazugehörige Auftragung.

Nach der Untersuchung der Selektivität des Sensorsystems P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) gegenüber den acht untersuchten Proteinen, können nun weitere Einflüsse wie Polymergröße, Pyren-Rückgratabstand und Pyrengelhalt auf die Klassifizierung betrachtet werden.

4.3.5 Einfluss der Polymereigenschaften auf die Sensorselektivität

4.3.5.1 Polymergröße

Hierfür wurden Fluoreszenzmessungen analog zur bisherigen Klassifizierung bei einer Polymerkonzentration der Polymere **46** und **47** von 0.05 g/L und einer Proteinkonzentration von 10 μM in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl) durchgeführt. Aus den Änderungen der Monomer- und Excimerfluoreszenz nach der jeweiligen Proteinzugabe wurde ein optischer Fingerabdruck erstellt und mittels LDA ausgewertet (siehe Anhang). Tabelle 4.14 zeigt die zusammengefassten Ergebnisse der Selektivitätsuntersuchung sowie als Vergleich die Daten der Erkennung durch den Sensor **45**.

Tabelle 4.14: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit der Kettenlänge auf die Selektivität.

Sensorpolymer	M_w [kDa]	Genauigkeit [%]	Abweichung [%]	Anzahl Fehlmessungen
P(Py₁DMAEMA₃₃) (46)	5.3	100 %	$4.64 \cdot 10^{-7}$	0
P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (45)	30.6	100 %	$6.25 \cdot 10^{-5}$	0
P(Py₁₀DMAEMA₅₀₉) (47)	83.1	92.5 %	2.02	3

Die geringste Selektivität zeigte hierbei das Pyren-modifizierte Polymer mit der größten Kettenlänge auf. Die Verringerung der Polymergröße zeigte einen Anstieg der Genauigkeit unter Abnahme der allgemeinen Abweichung. Zudem lagen bei P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) und P(Py₁DMAEMA₃₃) (**46**) keine Fehlmessungen vor. Aus dieser allgemeinen Tendenz lässt sich folgern, dass kleinere Polymere selektiver auf eine Zugabe der entsprechenden Proteine reagieren. Ein Grund hierfür kann die verringerte Aggregation bei größerer Kettenlänge sein. Anhand der DLS-Messungen in Abbildung 4.29 ist die größere Anzahl von kleineren Aggregaten/Unimeren mit einem Durchmesser von 19 nm für das längere Polymer **46** im Vergleich zu **47** erkennbar. Durch die im Verhältnis geringere Anzahl an größeren Polymeraggregaten sinkt die Zahl der detektierbaren Wechselwirkungen mit den Analytproteinen resultierend in einer verringerten Selektivität.

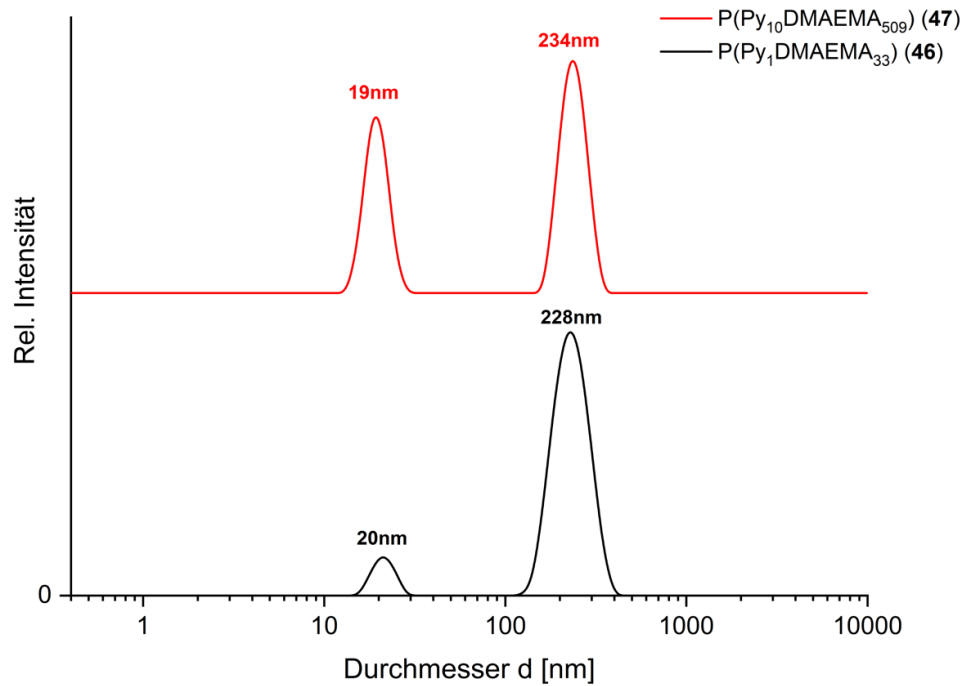


Abbildung 4.29: DLS-Messung von P(Py₁₀DMAEMA₅₀₉) (**47**) und P(Py₁DMAEMA₃₃) (**46**) (0.05 g/L) in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0 + 50 mM NaCl).

Neben der Kettenlänge des Sensorpolymers können weitere Faktoren Einfluss auf die Selektivität ausüben. Im Folgenden wird die Auswirkung des Abstandes zwischen Pyreneinheit und Polymerrückgrat untersucht.

4.3.5.2 Pyren-Polymerrückgratabstand

Die Untersuchung der Sensorselektivität von **48** und **49** erfolgte unter analogen Bedingungen wie zuvor: Polymerkonzentration = 0.05 g/L und Proteinkonzentration = 10 µM in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl). Ein optischer Fingerabdruck wurde anhand der Änderungen der Monomer- und Excimeremissionen erstellt, die Sensorparameter mit Hilfe der LDA berechnet und untereinander sowie mit dem Referenzpolymer **45** verglichen.

Tabelle 4.15: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit des Pyren-Rückgratabstands auf die Selektivität.

Polymer	Genauigkeit [%]	Abweichung [%]	Anzahl Fehlmessungen
P(Py ₄ DMAEMA ₁₈₇) (45)	100	6.25·10 ⁻⁵	0
P(ⁿ BuPy ₃ DMAEMA ₁₇₇) (48)	95	1.87	2
P(^{HEMA} Py ₃ DMAEMA ₁₆₆) (49)	92.5	3.42	2

Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 4.15 ist eine abnehmende Genauigkeit bei steigendem Pyren-Rückgratabstand erkennbar. Weiterhin zeigte sich eine vergrößerte Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten zur idealen Prognose sowie ein Anstieg der Fehlmessungen. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten stellt eine verringerte Änderung der Pyrenpositionen bei Anwesenheit des Analytproteins mit steigendem Rückgratabstand dar. Die Aggregatsauflösung bei Zugabe eines Proteins basiert hauptsächlich auf elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen mit den DMAEMA-Funktionen, wodurch sich das Polymer neu anordnet. Dadurch werden die Pyreneinheiten räumlich voneinander getrennt, was eine Abnahme der Excimerbildung hervorruft. Ist der Abstand zum Rückgrat länger, so wird die Position der Pyrene aufgrund einer größeren Anzahl an Freiheitsgraden weniger von der Neuordnung des Polymers beeinflusst. Da diese ändernde Positionierung der Pyrene entscheidend für die Identifikation des jeweiligen Proteins ist, sinkt somit die Selektivität des Sensorpolymers.

4.3.5.3 Pyrengelhalt

Zur Ermittlung des Einflusses des Pyrengelhalts auf die Proteinerkennung wurden Fluoreszenzmessungen der Polymere **50** und **51** analog zur bisherigen Klassifizierung bei einer Polymerkonzentration von 0.05 g/L und einer Proteinkonzentration von 10 μM in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl) durchgeführt. Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 4.16 ist erkennbar, dass alle drei Copolymere eine hohe Selektivität gegenüber den untersuchten Proteinen aufweisen. Eine Abstufung erfolgte hierbei lediglich über die Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten zur idealen Prognose. Hierbei zeigte sich eine Verringerung der mittleren Abweichung bei steigendem Pyrengelhalt. Eine höhere Pyrenkonzentration im Aggregatinneren erzeugt schon bei geringen Veränderungen der Aggregatstruktur eine detektierbare Veränderung im Fluoreszenzspektrum. Dadurch könnten selbst schwache Wechselwirkungen wie die mit einem positiv geladenen Protein besser erfasst werden. Der Pyrengelhalt im Polymer kann jedoch aufgrund der Verringerung der Wasserlöslichkeit nicht beliebig erhöht werden. Hierbei waren Copolymere mit ähnlicher Molmasse und einem im Vergleich zu P(Py₁₅DMAEMA₁₄₂) (**51**) höherem Pyrengelhalt sowie Polymere mit kleinerer Molmasse und einem Pyrenanteil von etwa 17 mol% nicht mehr wasserlöslich.

Tabelle 4.16: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit des Pyrengehalts auf die Selektivität.

Polymer	Genauigkeit [%]	Abweichung [%]	Anzahl Fehlmessungen
P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (45)	100 %	$6.25 \cdot 10^{-5}$	0
P(Py₆DMAEMA₁₄₆) (50)	100 %	$2.21 \cdot 10^{-8}$	0
P(Py₁₅DMAEMA₁₄₂) (51)	100 %	$9.37 \cdot 10^{-11}$	0

Da das Sensorpolymer **51** im Vergleich zu allen bisher untersuchten Polymeren die höchste Selektivität zeigte, wurde im folgenden Schritt die nötige Proteinkonzentration verringert, um den Einsatz an Protein zu minimieren. Hierzu wurde die fluorometrische Untersuchung bei Proteinkonzentrationen von 0.2 μM , 0.6 μM und 1.0 μM in Anwesenheit von 0.05 g/L bzw. 1.86 μM (bezogen auf M_w) des Polymers durchgeführt. Tabelle 4.17 zeigt die zusammengefassten LDA-Daten.

Tabelle 4.17: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit der Selektivität von **51** bei verschiedenen Proteinkonzentrationen.

Ausschluss	Protein-konzentration [μM]	Genauigkeit [%]	Abweichung [%]	Anzahl Fehlmessungen
-	0.2	67.5	8.65	13
-	0.6	97.5	0.64	1
-	1.0	100	$1.58 \cdot 10^{-10}$	0
Pap, Lys	0.2	96.7	2.28	1
Pap, Lys	0.6	100	$8.15 \cdot 10^{-11}$	0

Wie bei der Untersuchung des Einflusses der Proteinkonzentration auf die Sensorselektivität (Tabelle 4.13) verringert auch hier die Genauigkeit bei sinkender Konzentration des Analyten. Bei einer Konzentration von 1.0 μM lag eine Genauigkeit von 100 % mit einer minimalen Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten von $1.58 \cdot 10^{-10}$ % vor. Im Vergleich zur bisherigen Untersuchung konnte hier die nötige Proteinkonzentration um den Faktor 10 verringert werden, ohne einen nennenswerten Verlust der Selektivität zu

verursachen. Im Vergleich zu bekannten Sensorsystemen liegt diese nötige Analytkonzentration etwas oberhalb des mittleren Durchschnitts. Beispielsweise erfolgte die Proteinerkennung mittels konjugierter Polyelektrolyte in einem Konzentrationsbereich von 40 nM bis 1.3 μM ,^[147,234,235] mittels mizellarer Systeme in einem Bereich von 10 nM bis 8 μM ,^[151,156,236] und mittels modifizierter Nanopartikel zwischen in Analytkonzentrationen zwischen 20 nM und 5 μM .^[233,237–239]

Eine Möglichkeit zur Verringerung der minimalen Proteinkonzentration für das hier verwendete System könnte der geringere Einsatz des Sensorpolymers darstellen. Das Polymer P(Py₁₅DMAEMA₁₄₂) (**51**) besitzt zwar eine CAC von $4.02 \cdot 10^{-4}$ g/L, jedoch ist ein starkes Abfallen des I_E/I_M -Verhältnisses erst unterhalb von 0.05 g/L zu erkennen, was auf eine verringerte Aggregatbildung hindeutet und somit die untere Grenze für den Einsatz als Proteinsensor darstellt. (Abbildung 4.30). Unterhalb dieser Grenze sinkt die Selektivität des Sensors.

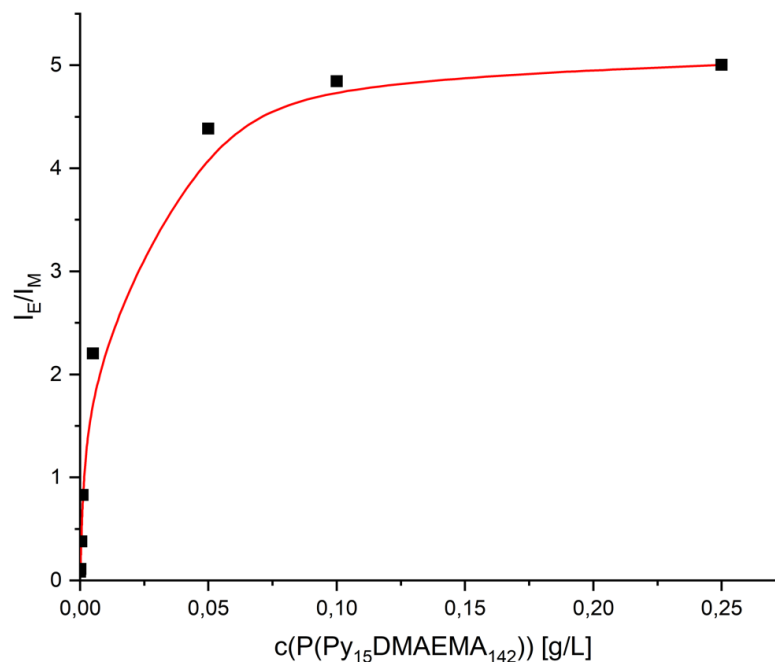


Abbildung 4.30: Änderung des I_E/I_M -Verhältnisses in Abhängigkeit zur Polymerkonzentration von **51** in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl).

Bei Betrachtung der LDA-Untersuchungen zeigte sich, dass die Genauigkeit des Sensorsystems für alle acht Proteine maßgeblich von der Unterscheidung zwischen Papain und Lysozym abhängig war. Erkennbar ist dies an der deutlichen Gruppennähe in den LDA-Auftragungen (Abbildung 4.31). Die Durchführung der Proteinerkennung unter Ausschluss dieser beiden Proteine zeigte hierbei eine starke Erhöhung der Selektivität, sodass eine erfolgreiche Erfassung hierbei schon bei einer Proteinkonzentration von 0.6 μM möglich war (Tabelle 4.17). Da

beide Proteine bei einem pH-Wert von 7.0 positiv geladen sind, gehen diese im Vergleich zu negativ geladenen Proteinen geringere Wechselwirkungen mit dem Sensor ein, wodurch eine selektive Erkennung erschwert wird. Zur besseren Detektion der positiv geladenen Nichtmetalloproteine wurde daher die Wechselwirkung mit einem negativ geladenen Pyrenpolymer untersucht.

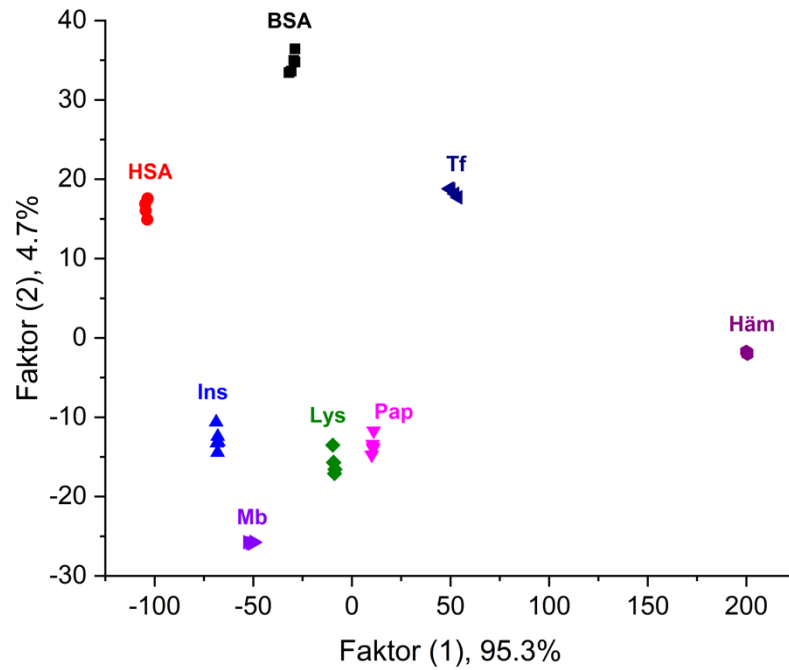


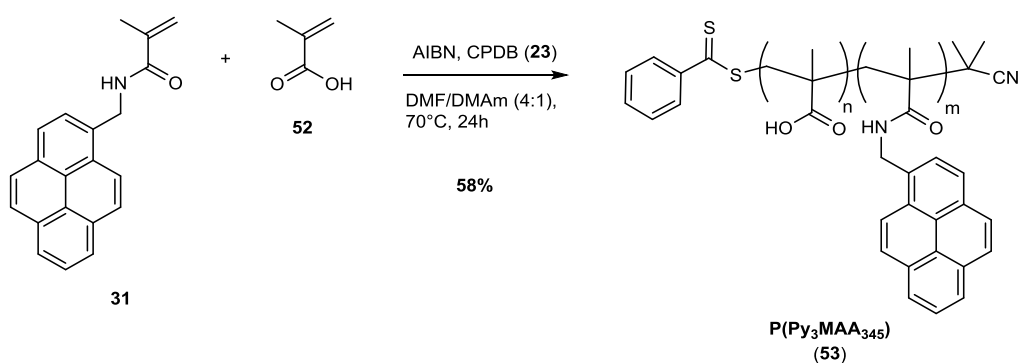
Abbildung 4.31: LDA-Auftragung der Proteinerkennung von **51** (0.05 g/L) bei einer Proteinkonzentration von 1 μM in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl).

4.3.5.4 Erkennung mit einem anionischen Pyrenpolymer

Als anionisches Polymer wurde Polymethacrylsäure (PMA) aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und der schwach aciden Carbonsäuregruppe mit einem pK_s von 4.8^[240] (pH-Wert bei denen 50 % der Säurefunktionen deprotoniert vorliegen) verwendet. Dadurch wird das Einstellen von verschiedenen Protonierungsgraden in einem gemäßigttem pH-Bereich ermöglicht. Anionische Pyrenpolymere fanden bereits Einzug in zahlreiche Anwendungen zur Herstellung von responsiven Systemen.^[241–243] Durch Modifikation von negativen Polyelektrolyten mit Pyrenen wurde beispielsweise die Polymerdynamik in verschiedenen Medien spektroskopisch untersucht.^[244–247] Weiterhin betrachteten Melo *et al.* den Einfluss von verschiedenen Cyclodextrinderivaten auf das Emissionsverhalten von Pyren-modifizierter Polyacrylsäure (PyPAA).^[248,249] Hierbei zeigte sich die Bildung von 1:2-Komplexen der Pyreneinheiten mit γ -CD unter starker Ausprägung der Excimeremission. Eine weitere Komplexbildung von PyPAA konnte durch Zugabe

von Cu^{2+} -Ionen unter Bildung von schaltbaren Mizellen erreicht werden.^[250] Feng *et al.* gelang erstmals die Herstellung von responsiven PyPAA Nanopartikeln ohne den Einsatz von weiteren Komponenten mittels Dialysetechnik.^[251]

Die Herstellug eines anionischen Sensorpolymers erfolgte zunächst durch eine RAFT-Copolymerisation von Methacrylsäure (MAA, **52**) mit 5 mol% PyMAm (**31**) in einem Gemisch aus DMF und Dimethylacetamid (DMAm) (4:1) (Schema 4.9).^[252,253] Hierbei betrug das Monomer:CTA-Verhältnis 300:1 sowie das CTA:AIBN-Verhältnis 5:1 mit einer Gesamtmonomerkonzentration von 2 mol/L. Zur Aufreinigung wurde das Polymer gegen Methanol über einer PES-Membran (MWCO = 5 kDa) ultrafiltriert.



Schema 4.9: RAFT-Copolymerisation von PyMAm (**31**) und MAA (**52**).

Das resultierende Polymer P(Py₄MAA₃₄₅) (**53**) konnte mit einer Ausbeute von 58 %, einer Molmasse von $M_w = 29.7$ kDa mit einer Polydispersität von 1.37 hergestellt werden. Der Pyrengelhalt von 3.4 mol% wurde analog mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Der zweite Schritt der Sensorherstellung erfolgte durch die Bildung von Polymernanopartikeln mittels Dialysetechnik.^[251] Hierbei wurde das Polymer in 1 mL THF gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe mit 1 mL dest. Wasser (1.0 mL/h) versetzt. Anschließend wurden zur Lösung weitere 9 mL dest. Wasser hinzugefügt und für 2 Tage gegen Wasser dialysiert. Die Polymerkonzentration nach der Dialyse konnte aufgrund des bekanntem Pyrengelhalts im Polymer anhand der Extinktion bestimmt werden. Nach Einstellen des pH-Wertes der Dialyselösung auf einen Wert von 5.0 durch Zugabe von 1 M HCl-Lösung wurde die Bildung von Nanopartikeln mittels DLS und TEM untersucht. Hierbei konnten Aggregate mit einem Durchmesser von 102 nm festgestellt werden (Abbildung 4.32).

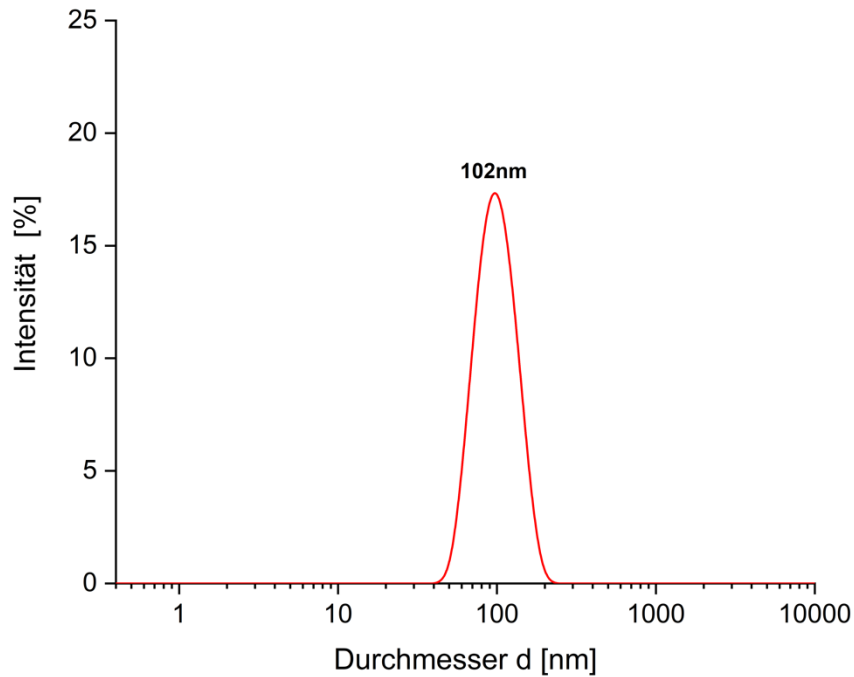


Abbildung 4.32: DLS-Messung von **53** (0.05 g/L) in Wasser bei pH = 5.0 (PDI = 0.137).

Anhand der TEM-Aufnahme ist eine deutliche spherische Form mit einer im Vergleich zu den P(PyDMAEMA)-Aggregaten homogenen Größenverteilung erkennbar (Abbildung 4.33). Grund für dieses Erscheinungsbild ist die Herstellung der Partikel mittels Dialyse. Hierbei konnten sich die Aggregate langsam während der Zugabe von Wasser bilden, wohingegen die DMAEMA-Copolymere spontan aggregierten. Im nächsten Schritt wurde das Absorptions- und Emissionsverhalten des Copolymers untersucht.

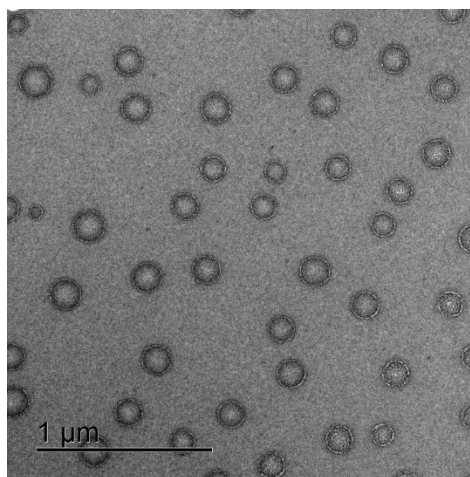


Abbildung 4.33: TEM-Aufnahme von **53** (0.05 g/L) in Wasser bei pH = 5.0.

Aus dem Absorptions- und Emissionsspektrum von P(Py₄MAA₃₄₅) (**53**) in Abbildung 4.34 sind nur geringfügige Abweichungen von den Spektren der

modifizierten DMAEMA-Copolymere (Abbildung 4.10) erkennbar. Hierbei stellen die Absorptionsbanden den bei 312 nm, 325 nm und 343 nm S_0 - S_2 -Übergang dar. Das Emissionsspektrum weist ebenfalls die beiden charakteristischen Banden der Monomerfluoreszenz bei 384 nm und 394 nm ($S_1 \rightarrow S_0$) auf, sowie eine breite Excimeremission bei 488 nm, welche im Vergleich zum positiv geladenem Sensorpolymer um 6 nm zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Das Intensitätsverhältnis I_E/I_M besitzt hierbei einen Wert von 0.8. Anhand dieses Verhältnisses kann die CAC von **53** analog zu den Pyren-modifizierten DMAEMA-Copolymeren fluorometrisch bestimmt werden (Abbildung 4.35).

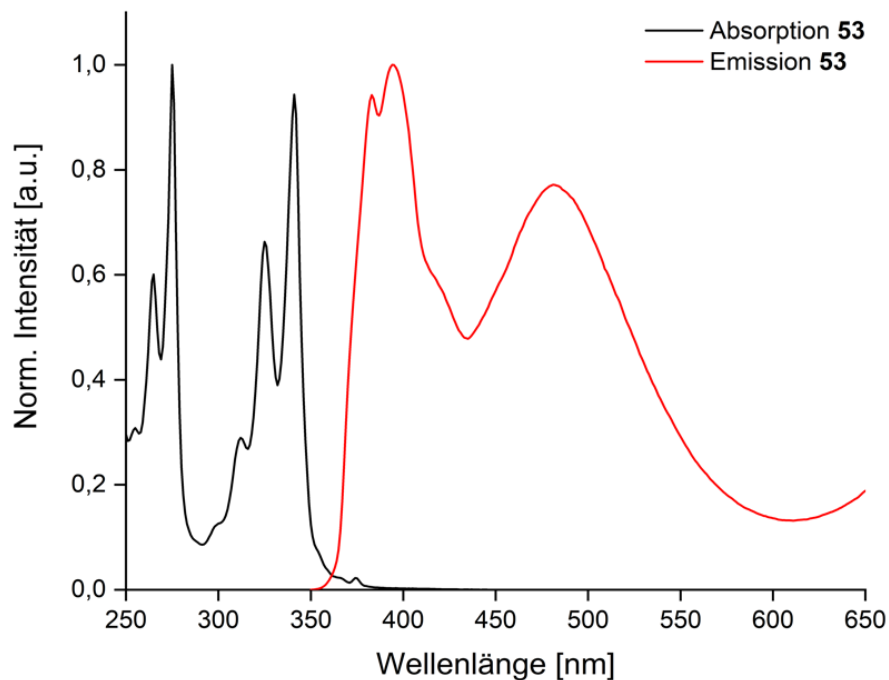


Abbildung 4.34: Absorptions- und Emissionsspektrum der $P(\text{Py}_4\text{MAA}_{345})$ -Nanopartikeln (0.05 g/L) in Wasser bei pH = 5.0 ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm).

Im Konzentrationsbereich von $1.25 \cdot 10^{-5}$ g/L bis $5 \cdot 10^{-5}$ g/L besitzt das I_E/I_M -Verhältnis einen konstanten Wert von 0.13 und zeigt somit den vollständig dissoziierten Zustand des Polymers an. Bei höherer Polymerkonzentration steigt die Bildung der Aggregate, wodurch die Excimeremission ausgeprägter vorliegt. Dieser Anstieg endet bei einer Konzentration von 0.0025 g/L mit einem Verhältnis von 0.8. Bei weiterer Erhöhung der Polymerkonzentration wies der Quotient nur geringfügige Änderungen auf. Der Anstieg des I_E/I_M -Verhältnisses resultiert aus der Aggregatbildung des Copolymers, wobei die Pyreneinheiten sich im hydrophoben Zentrum anreichern. Nach abgeschlossener Bildung dieser Aggregate ändert sich die chemische Umgebung der Pyrenfunktionen nicht weiter und bewirkt somit ein konstantes Emissionsverhalten. Die CAC kann aus dem Schnittpunkt der beiden Fitgeraden erhalten werden und hat für das Polymer

P(Py₄MAA₃₄₅) einen Wert von $1.01 \cdot 10^{-4}$ g/L bzw. $3.14 \cdot 10^{-9}$ M (bezogen auf M_W). Für den Einsatz des anionischen Polymers als Proteinsensors wurde analog zu den bisherigen Untersuchungen eine Konzentration von 0.05 g/L gewählt. Diese liegt weit oberhalb der CAC von **53**, was einen effektiven Vergleich beider Polymertypen ermöglicht. Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Größenverteilung der gebildeten Nanopartikel mittels DLS untersucht (Abbildung 4.36).

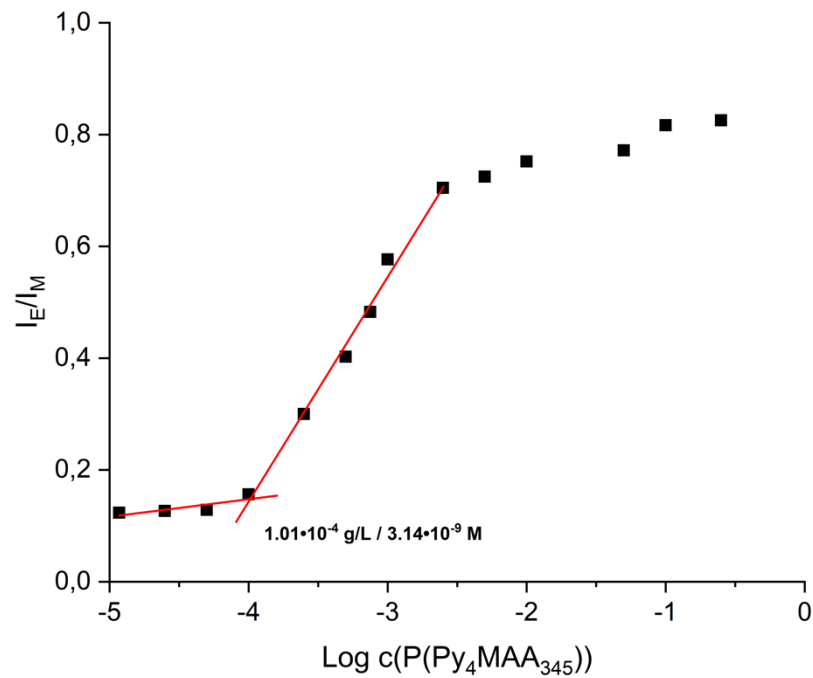


Abbildung 4.35: Bestimmung der CAC von P(Py₄MAA₃₄₅) (**53**) in Wasser bei pH = 5.0.

Bei einem pH-Wert von 3.0 liegen hauptsächlich kleine Aggregate mit einem Durchmesser von 16 nm sowie größere Nanopartikel von 105 nm. Unter schwach sauren Bedingungen (pH = 5.0) ist das ausschließliche Vorliegen von Aggregaten mit einem Durchmesser von 102 nm zu beobachten. Bei diesem pH-Wert sind die Carbonsäurefunktionen vollständig protoniert, wodurch die Nanopartikel aufgrund schwächerer elektrostatischer Abstoßung sowie der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen stärker aggregiert vorliegen. Im basischen Milieu (pH = 8.0) wiesen die Nanopartikel einen vergrößerten Durchmesser von 215 nm sowie das Vorkommen von kleineren Unimern mit 7 nm auf. In diesem pH-Bereich sind die Carbonsäuregruppen vollständig deprotoniert. Dies führt zur starken elektrostatischen Abstoßung der Ketten untereinander, wodurch der Durchmesser der Nanopartikel steigt (expandierte Aggregate). Weiterhin kann die Abspaltung von einzelnen Polymerketten angenommen werden, welche anschließend als Unimere vorliegen. Neben der Änderung der Partikelgrößen und

der Bildung von Unimeren wird auch das Emissionsverhalten des Pyren-modifizierten Polymers maßgeblich vom pH-Wert beeinflusst.

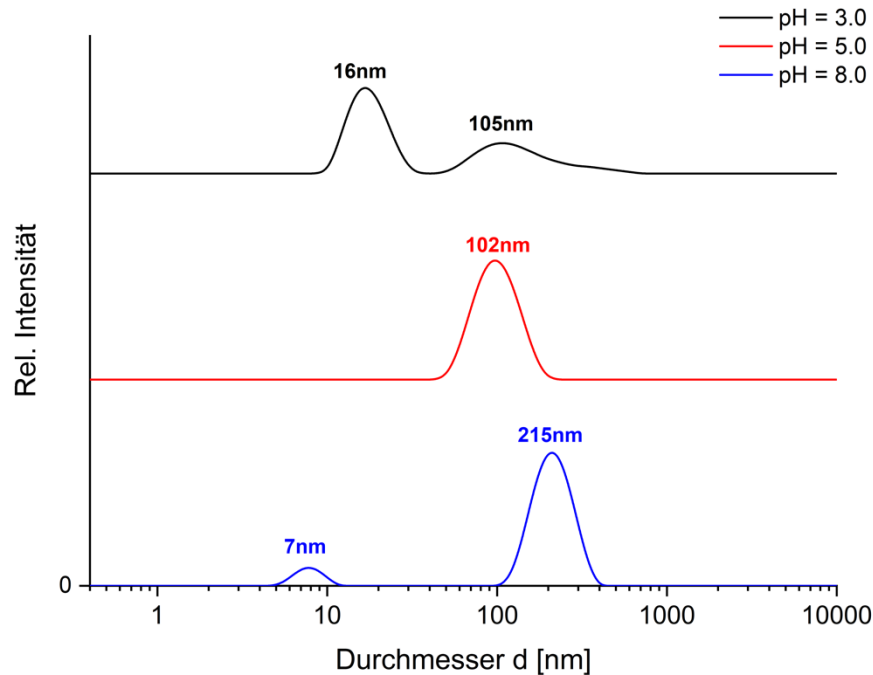


Abbildung 4.36: DLS-Messung der pH-abhängigen Größenverteilung von P(Py₄MAA₃₄₅)-Nanopartikeln (0.05 g/L) in Wasser (PDI(pH=5.0) = 0.226, PDI (pH=7.0) = 0.137, PDI(pH=9.0) = 0.319).

Abbildung 4.37 zeigt die Änderung des Verhältnisses der Excimeremission zur Monomerfluoreszenz (I_E/I_M) von **53**. Unter sauren Bedingungen ($\text{pH} \leq 3$) wird das Emissionsspektrum von der Excimerfluoreszenz mit einem I_E/I_M -Verhältnis von 1.3 dominiert. Hierbei liegen die Polymerketten protoniert und ungeladen vor, weswegen der Abstand der Pyreneinheiten untereinander sinkt und somit eine ausgeprägte Bildung von Excimeren bewirkt wird. Durch Erhöhen des pH-Wertes steigt die Anzahl an negativen Ladungen im Polymer, wodurch aufgrund der Ladungsabstoßung die Ketten stärker dissoziiert vorliegen. Dies spiegelt sich am linearen Abfall des I_E/I_M -Verhältnisses wider. Ab einem pH-Wert von 7.0 geht das Verhältnis der Excimer- zur Monomeremission bei einem Wert von 0.2 in eine Plateauphase über. Hier liegen die Polymerketten in gestreckter Form vor und die Bildung von Excimeren ist stark gehemmt. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass die größte Signalantwort bei partiell geladenen Polymeraggregaten vorlag. Bei einem pH-Wert von 5.0 ist dieser Zustand für das Polymer P(Py₄MAA₃₄₅) (**53**) gegeben und wurde daher für die Proteindetektion verwendet.

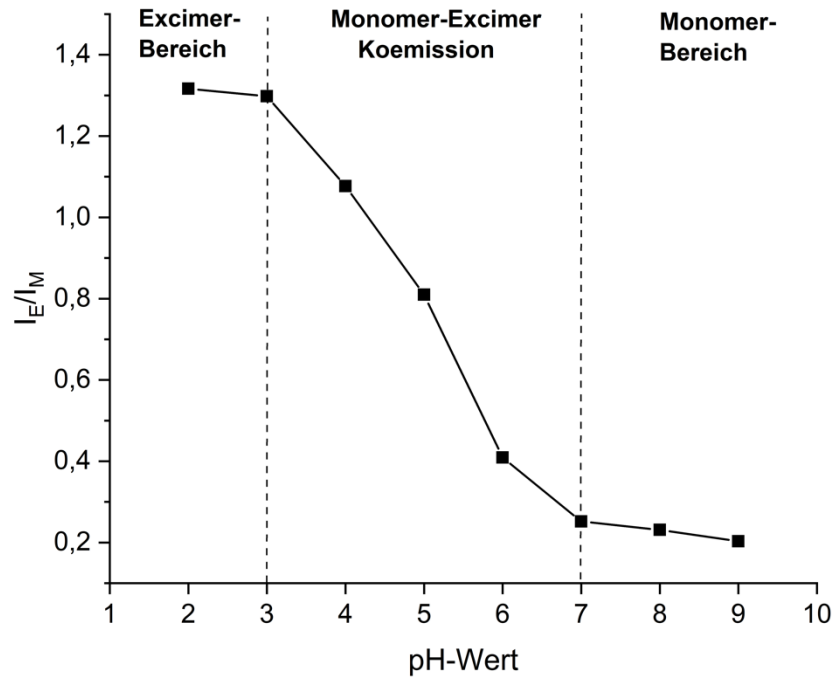


Abbildung 4.37: pH-Abhängigkeit des Excimer-Monomerverhältnis I_E/I_M von P(Py₄MAA₃₄₅) (**53**)-Nanopartikeln (0.05 g/L) in Wasser.

Nach Überprüfung des Aggregations- und Emissionsverhaltens von **53** wurde ein optischer Fingerabdruck für die acht zu untersuchenden Proteinen erstellt. Hierbei wurde eine Polymerkonzentration von 0.05 g/L, eine Proteinkonzentration von 10 μM in einer Acetatpufferlösung (15 mM, pH = 5.0, 50 mM NaCl) eingesetzt. Abbildung 4.38 zeigt die prozentuale Änderung der Monomerfluoreszenz bei 394 nm und der Excimeremission bei 488 nm nach Proteinzugabe. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit erfolgte jede Messung in fünffacher Ausführung. Wie im optischen Fingerabdruck erkennbar ist, konnte jedem Protein ein spezifisches Muster aus der Änderung der Monomer- und Excimeremission zugewiesen werden.

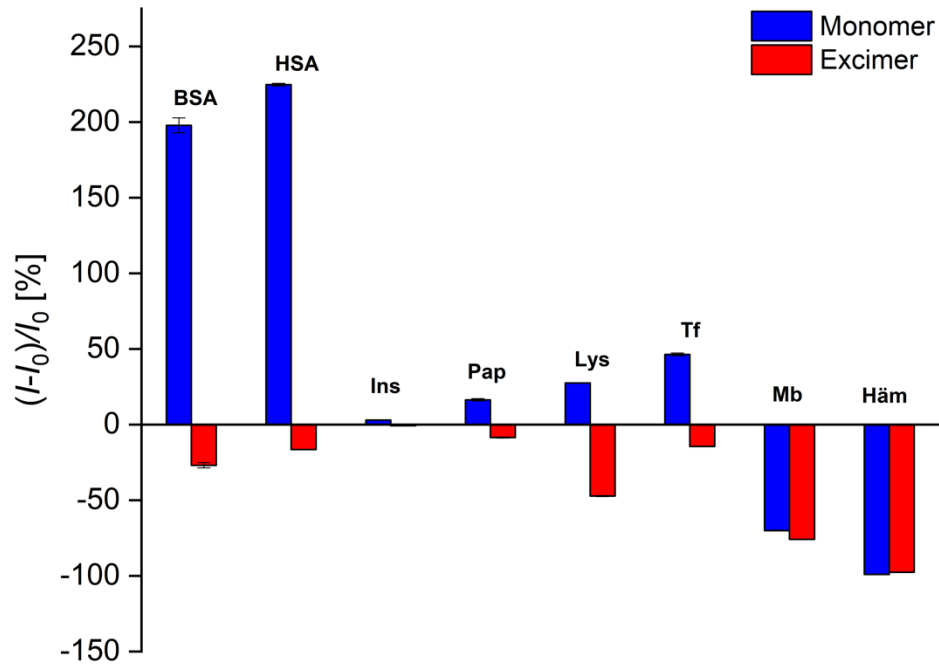


Abbildung 4.38: Optischer Fingerabdruck von **53** (0.05 g/L) mit verschiedenen Proteinen (10 µM) im Acetatpuffer (15 mM, pH = 5.0, 50 mM NaCl) (Monomer = 394 nm, Excimer = 488 nm).

Ähnlich wie im optischen Fingerabdruck der DMAEMA-Copolymere zeigte sich ein Anstieg der Monomeremission und ein Absenken der Excimerfluoreszenz in Anwesenheit von Nichtmetallproteinen. Bei einem pH-Wert von 5.0 sind mit Ausnahme von BSA alle untersuchten Proteine positiv geladen. Die Anwesenheit von BSA und HSA bewirkten eine sehr starke Änderung der Monomerfluoreszenz (200 – 225 %) bei geringfügiger Änderung der Excimeremission (unter 25 %). Hierbei ist nicht eindeutig erkennbar, welche komplexen Wechselwirkungen Grund für diese Emissionsmuster darstellen. Zu erwarten wäre eine geringfügige Änderung für BSA aufgrund der negativen Ladung im Protein. Mit steigendem pI des Analyten sollte ebenfalls die optische Antwort zunehmen. Insulin übte hierbei nur einen geringen Einfluss auf beide Fluoreszenzen aus. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten könnte die geringe Proteingröße darstellen. Weiterhin erkennbar ist ein Anstieg der Fluoreszenzänderungen von Papain zu Lysozym, welcher auf vermehrte positive Ladungen der Proteine zurückgeführt werden kann. Transferrin zeigte einen Anstieg der Monomerfluoreszenz um 50 % mit gleichzeitiger Absenkung der Excimeremission um 10 %. Die beiden Metallproteine Myoglobin und Hämoglobin wiesen ein ähnliches Muster wie in den bisherigen Untersuchungen auf, bei denen beide Wellenlängen intensiv gequencht vorlagen. Zur Überprüfung der Sensorselektivität wurde eine LDA-

Auftragung anhand der Daten des optischen Fingerabdrucks erstellt (Abbildung 4.39).

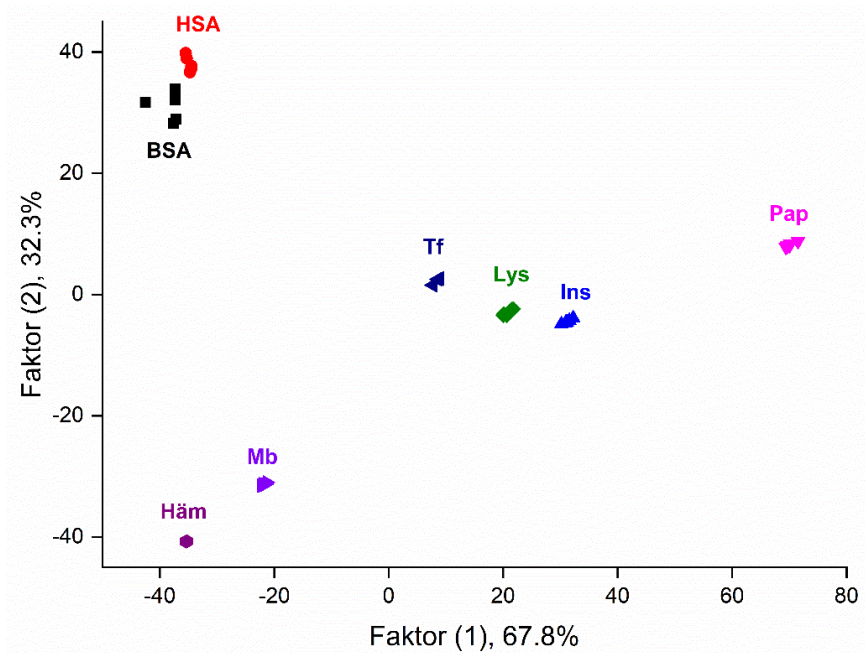


Abbildung 4.39: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von P(Py₄MAA₃₄₅) (53) mit acht verschiedenen Proteinen (10 µM).

Zu erkennen ist hierbei eine deutliche Auftrennung der Analytgruppen. Die Genauigkeit des Systems betrug 100 % mit einer Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten von $8.39 \cdot 10^{-4}$ % ohne das Vorkommen von Fehlmessungen und besitzt daher eine hohe Selektivität gegenüber den untersuchten Proteinen. Weiterhin festzustellen ist die vergrößerte Distanz zwischen Papain und Lysozym, welche bei Sensoren basierend auf DMAEMA-Copolymeren eng beieinanderlagen. Demnach können diese beiden Proteine mit einem anionischen Polymer deutlich besser identifiziert werden.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Pyren-modifizierte Polymere hinsichtlich ihrer Eignung als optische Proteinsensoren untersucht. Der Vorteil gegenüber herkömmlichen Systemen ist, dass die Systeme hier aus nur eine Komponente bestehen und daher sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zur Synthese der amphiphilen Sensorpolymere wurde eine kontrollierte RAFT-Polymerisation von 2-Dimethylaminoethyl-methacrylat (DMAEMA) mit einer Reihe von verschiedenen Pyrenmonomeren durchgeführt. Die Optimierung der Copolymerisation erfolgte durch Variation des eingesetzten CTAs, anhand verschiedener Polymerisationstemperaturen sowie durch unterschiedliche Monomerkonzentrationen. Hierbei zeigte die Verwendung des kommerziell erhältlichen CTAs CPDB (**28**) bei einer Temperatur von 70 °C in einer 4 M DMAEMA-Lösung die Bildung von Polymeren im Molmassenbereich von 30 kDa mit geringer Polydispersität von 1.38. Die Bestimmung des Pyrengehalts im Polymer erfolgte mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie und wies im Durchschnitt eine Einbauquote von 75 % auf.

Mittels DLS- und TEM-Messungen konnte die Bildung von Polymeraggregaten mit Durchmessern zwischen 170 nm und 240 nm in wässriger Lösung beobachtet werden, welche auf hydrophobe Wechselwirkungen zwischen ungeladenen DMAEMA-Einheiten sowie gebundenen Pyrenen beruht. Diese veränderten zusätzlich das Emissionsverhalten des Polymers, wobei neben der Monomeremission bei 394 nm eine ausgeprägte Excimerfluoreszenz bei einer Wellenlänge von 488 nm vorlag, was auf die erhöhte Pyrenkonzentration im Innern der Aggregate zurückzuführen ist. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Aggregation von der Polymerkonzentration sowie des pH-Wertes untersucht. Anhand von fluorometrischen Titrationsexperimenten mit acht verschiedenen Proteinen konnte eine analytspezifische Intensitätsänderung der Monomer- und Excimeremission festgestellt werden. Diese Änderungen wurden durch Auflösen der Aggregatstruktur und der damit verbundenen räumlichen Trennung der gebundenen Pyrene aufgrund von unspezifischen Wechselwirkungen mit den Biomolekülen (*Disassembly*-Mechanismus) sowie durch verschiedene Quenching-Mechanismen hervorgerufen. Weiterhin wurde die Bildung von Protein-Polymerkomplexen anhand von DLS- und TEM-Messungen beobachtet und mittels Transmissions- und Zeta-Potentialänderungen untersucht.

Nach der fluorometrischen Bestimmung der optimalen Messbedingungen (Polymerkonzentration = 0.05 g/L, pH = 7.0 und 50 mM NaCl) wurde durch Auftragen der prozentalen Änderung der Monomerfluoreszenz und der Excimeremission des Polymers P(Py₄DMAEMA₁₈₇) (**45**) nach der Proteinzugabe (10 μM) ein optischer Fingerabdruck erstellt (Abbildung 4.40). Anhand des resultierenden Signalmusters konnten zusätzlich Rückschlüsse auf die zu Grunde liegenden Wechselwirkungen getroffen werden. Die negativ geladenen Proteine BSA, HSA und Insulin bewirkten eine starke Zunahme der Monomerfluoreszenz mit gleichzeitiger Abnahme der Excimeremission aufgrund von starken COULOMB-Wechselwirkung mit dem positiv geladenem Sensorpolymer. Die positiv geladenen Nichtmetallproteine Papain und Lysozym wiesen im Vergleich dazu geringere Änderungen der beiden Emissionen auf, welche auf schwache hydrophobe Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Abhängig von strukturellen Untereinheiten konnten unterschiedliche Quenching-Mechanismen der Metallproteine Transferrin, Myoglobin und Hämoglobin beobachtet werden, welche zusätzlich mittels einer STERN-VOLMER-Auftragung quantifiziert wurden.

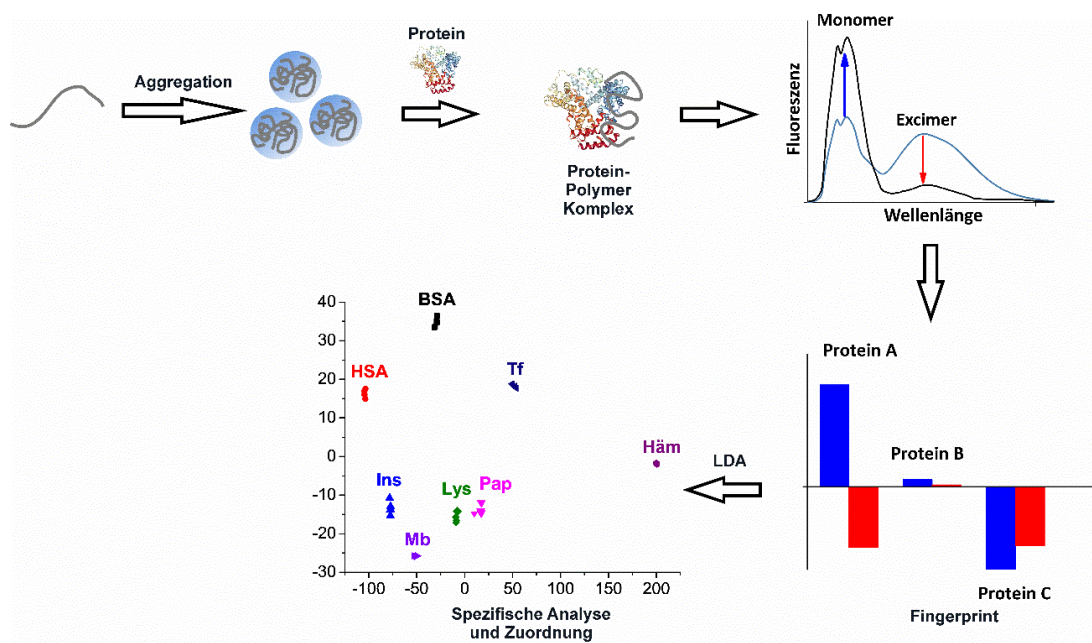


Abbildung 4.40: Prinzip des Proteinsensorsystems.

Die Überprüfung der Sensorselektivität erfolgte mittels linearer Diskriminanzanalyse (LDA). Hierbei wies die Analyterfassung durch das Polymer **45** eine Genauigkeit von 100 % mit einer Abweichung der A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten von $6.25 \cdot 10^{-5}$ % ohne das Auftreten von Fehlmessungen auf und zeigte somit eine hochspezifische Detektion. Zur weiteren Optimierung des Sensorsystems, wurde dieses statistische Verfahren dazu genutzt, um den

Einfluss verschiedener Polymereigenschaften auf die Proteinerkennung zu untersuchen. Eine Verringerung der Polymergröße, eine Erhöhung des Pyrengehalts und eine kleinere Spacerlänge zeigten in diesem Zusammenhang eine erhebliche Steigerung der Sensorselektivität. Hierbei wies das Polymer P(Py₁₅DMAEMA₁₄₂) (**51**) mit einem höherem Pyrenanteil im Vergleich zu allen synthetisierten Polymeren die höchste Selektivität auf. Um die nötige Porteinmenge zu minimieren, wurden *fingerprint*-Messungen von **51** (0.05 g/L bzw. 1.86 µM, bezogen auf M_w) in einem geringeren Analytkonzentrationsbereich durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Erfassung mit diesem Polymer ab einer Proteinkonzentration von 1.0 µM eine äußerst hohe Selektivität besitzt (Genauigkeit: 100 %, Abweichung: $1.58 \cdot 10^{-10}$ %, Anzahl an Fehlmessungen: 0). Die Differenzierung der positiv geladenen Proteinen Papain und Lysozym mit dem gleichgeladenem Sensorpolymer stellte in diesem Zusammenhang aufgrund der schwachen Wechselwirkungen einen einschränkenden Faktor dar. Daher wurde zur besseren Erfassung dieser Analyten ein negativ geladenes Pyrenpolymer auf Basis von Polymethacrylsäure (PMA) eingesetzt. Nach Untersuchung der Aggregations- und optischen Eigenschaften von P(Py₄MA₃₄₅) (**53**) wurde ein optischer Fingerabdruck bei einem pH-Wert von 5.0 erstellt. Anhand der LDA-Auftragung konnte hierbei eine verstärkte Auftrennung dieser beiden Analyte festgestellt werden. Neben der verbesserten Differenzierung zwischen positiv geladenen Proteinen durch negativ geladene Pyrenpolymere zeigen diese Ergebnisse darüber hinaus die Übertragbarkeit dieses Sensorprinzips auf weitere Polymere.

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Die verwendeten Feinchemikalien wurden von den Firmen Fluka, Sigma-Aldrich, Alfa-Aesar, Acros Organics, AppliChem, TCI Chemicals und Carbolution bezogen und sofern nicht angemerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Absolutierte Lösungsmittel wurden gemäß der Standardverfahren getrocknet und entweder direkt eingesetzt. Alle übrigen Chemikalien wurden vom Zentralen Chemikalienlager (ZChL) der Universität des Saarlandes bezogen und in gelieferter Qualität ohne weitere Aufreinigung verwendet. 2,2'-Azobisobutyronitril (AIBN) wurde vor der Verwendung in Methanol umkristallisiert und bei -19°C unter N₂-Atmosphäre gelagert. DMAEMA und Methacryloylchlorid wurden vor der Verwendung mit Hilfe einer Vakuumdestillation aufgereinigt und sofort eingesetzt. Deionisiertes Wasser wurde vor der Verwendung mit einem Milli-Q Wasser Aufbereitungssystem (ELGA PURELAB Classic UFV) aufgereinigt.

5.2 Methoden und Geräte

5.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Dünnschichtchromatogramme wurden mit Fluka Kieselgel PET-Fertigfolien der Firma *Sigma-Aldrich* durchgeführt. Zur Detektion wurde UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm, sowie ein Kaliumpermanganat-Tauchbad verwendet.

5.2.2 Säulenchromatographie

Säulenchromatographie wurde mit Fluka Kieselgel 60, Partikelgröße 0.063-0.2 nm (70-230 mesh ASTM) der Firma *Sigma-Aldrich* durchgeführt.

5.2.3 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem Magnet Spin 400 MHz Ultra shield plus der Firma *Burker Biospin* Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Auswertung der ¹H-, ¹³C-, sowie HH-COSY- und HSQC-Spektren wurde die Software ACD Labs 10.0 der Firma *Advanced Chemistry Development Inc.* verwendet

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit einer Messfrequenz von 400 MHz und 64 Pulsen aufgenommen. Dazu wurden ca. 20 mg der Substanz eingewogen und in 600 μL deuteriertem Lösemittel gelöst. Die Referenzen der nicht vollständig deuterierten Lösemittel zählen als interner Standard ($\delta(\text{DMSO-}d_6) = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26 \text{ ppm}$) bzw. 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure (DSS, $\delta(\text{DSS}) = 0.00 \text{ ppm}$) bei D_2O . Verwendete Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dublett, m = Multiplett.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden mit einer Messfrequenz von 100.6 MHz und 1024 Pulsen aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm (parts per million) angegeben.

5.2.4 Massenspektrometrie

MALDI-Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie an der Universität Duisburg-Essen von Michael Giese an einem Autoflex Speed MALDI-TOF-TOF-Spektrometer der Firma *Bruker* im positiven Reflektormodus durchgeführt (Hohe Auflösung im Bereich von 200-5000 Da mit MTP384 *Big Anchor* 800 als Target und Dithranol als Matrix).

5.2.5 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden von Blandine Bossmann (AK Wenz) durchgeführt. Es wurde eine PSS-Suprema lux 30 Säule verwendet. Als Lösungsmittel wurden THF, CHCl_3 , Wasser oder eine Lösung bestehend aus DMSO + 1 mg/mL LiBr (Flussrate: 1 mL/min) verwendet und die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Standardlösungen wurde ein Polystyrolstandard (1.0 mg in 2 mL) verwendet. Die Detektion erfolgte über einen RI-Detektor (*Bischoff RI*) und einen Fluoreszenzdetektor (*Fluoreszenz Waters 474*).

5.2.6 Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Tesor 27 der Firma *Bruker Optik GmbH* mit der GoldenGate-Micro-ATR-Technik aufgenommen und mittels der Software OPUS der gleichnamigen Firma ausgewertet. Die Wellenzahlen charakteristischer Banden sind als $\nu(\text{Gruppe})$ in cm^{-1} angegeben.

5.2.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Kristallstrukturen wurden mit Hilfe eines X8, Apex II X-ray Diffractometer von Volker Huch an der Universität des Saarlandes (Servicestelle Strukturaufklärung) gemessen.

5.2.8 Polarisationsmikroskopie (POM)

POM-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines *Nikon Eclipse Ni* Mikroskops mit gekreuzten Polarisator und *Linkam* Heizträger von Michael Giese (Institut Organische Chemie, Universität Duisburg-Essen) erstellt. Die Bilder wurden hierbei mit einer Kamera DFK23UX174 der Firma *The Imaging Source*[®] aufgenommen.

5.2.9 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Thermogramme wurden mit einem DSC 3+ der Firma *Mettler Toledo* mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 °C min^{-1} (Probemenge: $\sim 3\text{ mg}$) unter Argonatmosphäre am Institut für Organische Chemie an der Universität Duisburg-Essen von Michael Giese erstellt.

5.2.10 UV/Vis-Spektroskopie

Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma *Thermo Scientific* (Model Evolution 220, Glasküvette Hellma 110-QS) und hochreinen Lösemitteln betrieben. Im Scanmode wurden folgende Parameter eingestellt: Bandbreite: 1 nm, Integrationszeit: 0.20 s, Datenintervall: 1 nm, Scangeschwindigkeit: 500.00 nm/min.

5.2.11 Fluoreszenzspektroskopie

Emissionsspektren wurden am Institut für Biophysikalische Chemie der Universität des Saarlandes an einem Gerät der Firma *Jasco* (Modell FP-6500) durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug sofern nicht anders angegeben 330 nm.

Fluoreszenzmessungen der 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrenderivate wurden in Quartzküvetten (3 mL, Schichtdicke 1 cm, *Hellma Analytix* 117.11-FQS) durchgeführt. Hierzu wurden die Proben zuvor für 15 Minuten mit Stickstoff entgast. Festkörperproben wurden auf Quartzplatten (*Helma Analytix* 363-QC)

gemessen. Hierzu wurden die dünnen Filme durch langsames Abdampfen der Verbindungen in verdünnter THF-Lösung hergestellt.

Die Stammlösungen der Polymere (0.25 g/L) wurden durch Lösen in der jeweiligen Pufferlösung (15 mM, pH=5.0: Natriumacetat, pH=6.0: Natriumcitrat, pH=7.0: Natriumphosphat, pH=8.0: Tris/Boräsure, pH=9.0: Borat) und Einstellung des pH-Wertes mit Hilfe von 1 M HCl- und 1 M NaOH-Lösung hergestellt. Die Stammlösungen der Proteine (20 μ M) wurden vor jeder Messung frisch mit der selben Pufferlösung hergestellt. Nach Mischen der Protein- und Polymerlösung wurde die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Polystyrolküvetten (4.5 mL, Schichtdicke 1 cm, *Sarstedt*) überführt. Für die *fingerprint*-Messungen wurden pro Datenpunkt jeweils fünf gleichwertige Proben vermessen.

5.2.12 Lineare Diskriminanzanalyse

Die LDA-Auftragungen wurden mit Hilfe eines Programms von PD Dr. Martin Becker (Lehrstab Statistik, Universität des Saarlandes) erstellt. Die Programmierung erfolgte in RStudio (*RStudio Inc*). Der Quellcode ist im Anhang dargestellt. Hierfür wurden die Änderungen der Fluoreszenzintensitäten in An- und Abwesenheit der jeweiligen Proteine verwendet.

5.2.13 Computergestützte Berechnungen

Berechnungen wurden an einem Computer mit Intel[®] Core i5-7400 Prozessor und 8 GB RAM mit dem Programm *Crystal Explorer* (**CrystalExplorer (Version 3.1)**, *S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman*, University of Western Australia, 2012) durchgeführt. Die Modellenergien wurden mit Hilfe der Option „*accurate*“ berechnet. Hierzu wurden Molekülcluster innerhalb eines Radius von 3.8 Å vom Referenzmolekül berücksichtigt. HIRSHFELD-Oberflächen und *fingerprint-plots* wurden ebenfalls mittels *Crystal Explorer* erstellt.

5.2.14 Dynamische Lichtstreuung

DLS-Messungen wurden am Institut für Biopharmazie und Pharmazeutische Technologie der Universität des Saarlandes an einem Zetasizer Nano System der Firma Malvern durchgeführt. Hierzu wurden die wässrigen Proben nach

Zusammenführen der Protein- und Polymerlösung für 30 Minuten gerührt und anschließend in einer Polystyrolküvette vermessen.

5.2.15 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Messungen wurden am Institut für neue Materialien von Dr. Marcus Koch durchgeführt. Ein Tropfen der wässrigen Lösung wurde auf ein Kohlenstoffgitter (Typ S147-4, Plano, Wetzlar, Deutschland) aufgetragen und unter Raumluft getrocknet. Die Hellfeldmikroskopie wurde an einem JEOL (Akishima, Tokio, Japan) JEM-2100 LaB6 Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt und mit einer Gatan (Pleasanton, CA, USA) Orius SC1000 CCD Kamera mit einer Spannung von 200 kV aufgenommen.

5.2.16 Zeichenprogramme

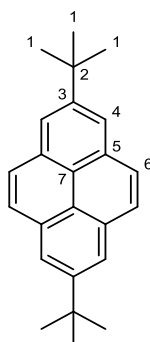
Zur Darstellung der Spektren und weiterer Auftragungen wurde das Programm Origin 2019 der Firma *OriginLab* verwendet. Strukturformeln wurden mit Hilfe von ChemDraw Professional 16.0 der Firma *PerkinElmer* erstellt.

5.3 Präparativer Teil

5.3.1 Synthese und analytische Daten

2,7-Di-*tert*-butylpyren (**7**)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 5.05 g (25.0 mmol, 1.0 Äq.) Pyren (**6**) zusammen mit 667 mg (5.0 mmol, 0.2 Äq.) AlCl₃ in 50 mL dest. DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 6.1 mL (55.0 mmol, 2.2 Äq.) *tert*-Butylchlorid und die Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *n*-Pentan : DCM = 1 : 2) aufgereinigt. Es wurden 6.94 g (24.5 mmol, 98 % d. Th.) des Produktes **7** als weißer Feststoff erhalten.

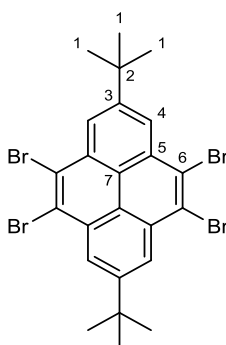


$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 8.21 (s, 4H, H-4), 8.04 (s, 4H, H-6), 1.61 (s, 18H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 149.7, 129.7, 127.0, 126.8, 121.3, 35.2, 31.2 ppm.

2,7-Di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetrabrompyren (**8**)

2.00 g (6.36 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-*tert*-butylpyren (**7**) wurden zusammen mit 1.00 g (17.9 mmol, 2.8 Äq.) Eisenpulver unter N_2 -Atmosphäre in 250 mL CCl_4 gelöst, mit einer Lösung bestehend aus 1.76 mL (34.3 mmol, 5.4 Äq.) Brom in 50 mL CCl_4 tropfenweise versetzt und für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 300 mL Eis gegeben, die Lösung mit DCM (3x 100 mL) extrahiert, mit 100 mL einer 10%igen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung sowie mit einer gesättigten NaCl -Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation in Toluol/*n*-Hexan aufgereinigt. Es wurden 2.24 g (3.56 mmol, 56 % d. Th.) des Produktes **8** als brauner Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 8.88 (s, 4H, H-4), 1.63 (s, 18H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 149.7, 133.4, 125.5, 124.2, 121.4, 35.2, 31.2 ppm.

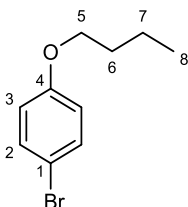
Allgemeine Durchführung der Synthese der Monoalkoxybrombenzole 10a-d

Die Synthese entspricht einer modifizierten Vorschrift der Literatur.^[123]

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 2.60 g (15.0 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromphenol (**9**) in 40 mL trockenem DMSO gelöst, mit dem jeweiligem 1-Bromalkan (14.3 mmol, 0.95 Äq.) sowie 6.22 g (75.0 mmol, 5.0 Äq.) KOH versetzt und für 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach der Zugabe von 100 mL dest. H_2O wurde die Lösung mit Diethylether (3x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über

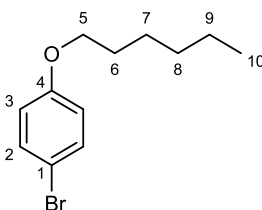
MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Rohprodukte wurden jeweils mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

1-Brom-4-butoxybenzol (**10a**): SiO₂, PE : DCM = 9 : 1. Es wurden 3.12 g (13.7 mmol, 91 % d. Th.) der Verbindung **10a** als gelbes Öl erhalten.



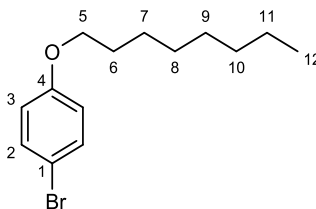
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 7.36 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-2), 6.77 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-3), 3.92 (t, ³J = 6.5 Hz 2H, H-5), 1.79-1.72 (m, 2H, H-6), 1.53-1.43 (m, 2H, H-7), 0.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, H-8) ppm.

1-Brom-4-(hexyloxy)benzol (**10b**): SiO₂, PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 3.44 g (13.5 mmol, 90 % d. Th.) der Verbindung **10b** als gelbes Öl erhalten



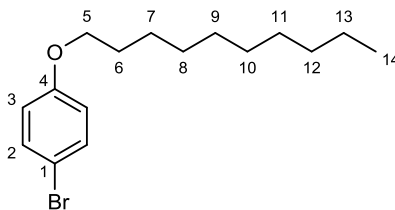
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 7.36 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-2), 6.77 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-3), 3.91 (t, ³J = 6.5 Hz 2H, H-5), 1.80-1.73 (m, 2H, H-6), 1.35-1.31 (m, 6H, H-7/H-8/H-9), 0.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, H-10) ppm.

1-Brom-4-(octyloxy)benzol (**10c**): SiO₂, PE : DCM = 15 : 1. Es wurden 3.60 g (12.6 mmol, 84 % d. Th.) der Verbindung **10c** als gelbes Öl erhalten



¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 7.35 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-2), 6.77 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-3), 3.92 (t, ³J = 6.5 Hz 2H, H-5), 1.79-1.71 (m, 2H, H-6), 1.46-1.41 (m, 2H, H-7), 1.37-1.29 (m, 8H, H-8/H-9/H-10/H-11), 0.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, H-12) ppm.

1-Brom-4-(decoxy)benzol (**10d**): SiO₂, PE : DCM = 15 : 1. Es wurden 4.28 g (13.7 mmol, 91 % d. Th.) der Verbindung **10d** als gelbes Öl erhalten



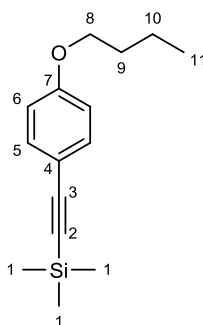
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 7.35 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-2), 6.77 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-3), 3.91 (t, ³J = 6.6 Hz 2H, H-5), 1.78-1.74 (m, 2H, H-6), 1.45-1.42 (m, 2H, H-7), 1.30-1.27 (m, 12H, H-8/H-9/H-10/H-11/H-12/H-13), 0.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, H-14) ppm.

Allgemeine Durchführung der Synthese der Trimethylsilylacetylene **11a-d**

Die Synthese entspricht einer modifizierten Vorschrift der Literatur.^[123]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 5.0 mmol der 1-Brom-4-(alkoxy)benzole (**10a-d**) in 20 mL eines 1:1-Gemisches (v/v) bestehend aus trockenem Toluol und Triethylamin gelöst, mit CuI (40 mol%), Pd(PPh₃)Cl₂ (10 mol%) und Triphenylphosphin (0.8 Äq.) sowie mit Trimethylsilylacetylen (TMSA, 2.0 Äq.) versetzt und für 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach der Zugabe von 100 mL dest. Wasser wurde die Lösung mit Dichlormethan (3x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Rohprodukte wurden mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

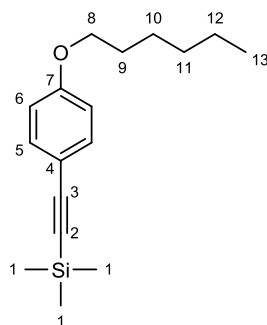
1-Trimethylsilylethynyl-4-butoxybenzol (**11a**): SiO₂, PE : DCM = 20 : 1. Es wurden 1.16 g (4.73 mmol, 95 % d. Th.) der Verbindung **11a** als gelbes Öl erhalten.



¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 7.35 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, H-5), 6.77 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, H-6), 3.91 (t, ³J = 6.6 Hz 2H, H-8), 1.78-1.74 (m, 2H, H-9), 1.44 -1.42 (m, 2H,

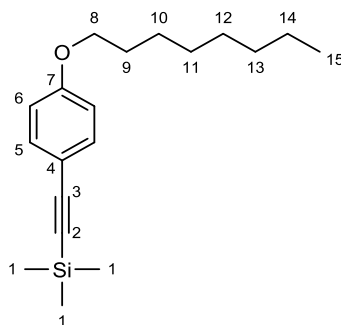
H-10), 0.88 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, H-11), 0.18 (s, 9H, H-1) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem folgender Literatur.

1-Trimethylsilylethynyl-4-(hexyloxy)benzol (**11b**): SiO_2 , PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 1.26 g (4.61 mmol, 92 % d. Th.) der Verbindung **11b** als gelbes Öl erhalten.



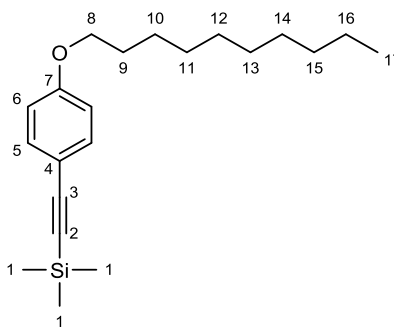
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.39 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, H-5), 6.77 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, H-6), 3.94 (t, $^3J = 6.6$ Hz 2H, H-8), 1.79-1.75 (m, 2H, H-9), 1.46 -1.43 (m, 2H, H-10), 1.35-1.32 (m, 4H, H-11/H-12), 0.90 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, H-11), 0.23 (s, 9H, H-1) ppm.

1-Trimethylsilylethynyl-4-(octyloxy)benzol (**11c**): SiO_2 , PE : DCM = 20 : 1. Es wurden 1.28 g (4.23 mmol, 86 % d. Th.) der Verbindung **11c** als gelbes Öl erhalten.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.38 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, H-5), 6.80 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, H-6), 3.94 (t, $^3J = 6.6$ Hz 2H, H-8), 1.78-1.74 (m, 2H, H-9), 1.46 -1.42 (m, 2H, H-10), 1.32-1.24 (m, 8H, H-11/H-12/H-13/H-14), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, H-15), 0.23 (s, 9H, H-1) ppm.

1-Trimethylsilylethynyl-4-(decyloxy)benzol (**11d**): SiO_2 , PE : DCM = 30 : 1. Es wurden 906 mg (2.74 mmol, 55 % d. Th.) der Verbindung **11d** als gelbes Öl erhalten.

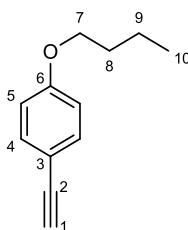


$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.35 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 6.77 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-6), 3.91 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ 2H, H-8), 1.78-1.74 (m, 2H, H-9), 1.45 -1.42 (m, 2H, H-10), 1.30-1.20 (m, 12H, H-11/H-12/H-13/H-14/H-15/H-16), 0.88 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, H-17), 0.19 (s, 9H, H-1) ppm.

Allgemeine Durchführung der Synthese der Acetylene **12a-d**

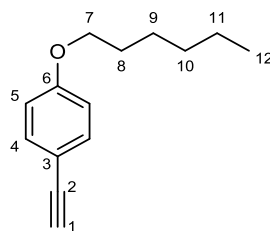
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 3.0 mmol der 1-Trimethylsilylethynyl-4-(alkoxy)benzole (**11a-d**) in 10 mL eines 1:1-Gemisches bestehend aus THF und Methanol gelöst, mit 5.0 Äq. Kaliumfluorid-dihydrat versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

1-Ethynyl-4-butoxybenzol (**12a**): SiO_2 , PE : DCM = 10 : 1. Es wurden 360 mg (2.07 mmol, 69 % d. Th.) der Verbindung **12a** als gelbes Öl erhalten.



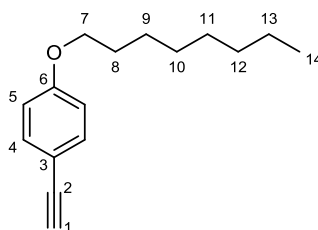
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.41 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-4), 6.83 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 3.96 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ 2H, H-7), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.80-1.73 (m, 2H, H-8), 1.50-1.43 (m, 2H, H-9), 0.97 (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, H-10) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem der Literatur.^[254]

1-Ethynyl-4-hexylbenzol (**12b**): SiO_2 , PE : DCM = 4 : 1. Es wurden 241 mg (1.19 mmol, 37 % d. Th.) der Verbindung **12b** als gelbes Öl erhalten.



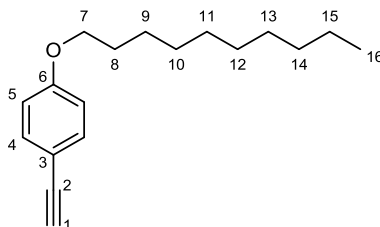
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.41 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, H-4), 6.83 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 3.95 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ 2H, H-7), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.79-1.76 (m, 2H, H-8), 1.46-1.41 (m, 2H, H-9), 1.35-1.30 (m, 4H, H-10/H-11), 0.91 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, H-12) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem der Literatur.^[255]

1-Ethynyl-4-octylbenzol (**12c**): SiO_2 , PE : DCM = 20 : 1. Es wurden 1.67 g (7.26 mmol, 75 % d. Th.) der Verbindung **12c** als gelbes Öl erhalten.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.41 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-4), 6.83 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 3.95 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ 2H, H-7), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.79-1.75 (m, 2H, H-8), 1.45-1.42 (m, 2H, H-9), 1.34-1.28 (m, 8H, H-10/H-11/H-12/H-13), 0.89 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, H-14) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem der Literatur.^[256]

1-Ethynyl-4-decylbenzol (**12d**): SiO_2 , PE : DCM = 30 : 1. Es wurden 732 mg (2.84 mmol, 95 % d. Th.) der Verbindung **12d** als gelbes Öl erhalten.



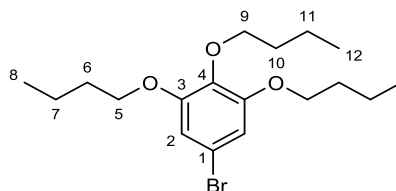
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.41 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-4), 6.83 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 3.95 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ 2H, H-7), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.79-1.75 (m, 2H, H-8), 1.44-1.42 (m, 2H, H-9), 1.30-1.27 (m, 12H, H-10/H-11/H-12/H-13/H-14/H-15), 0.89 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, H-16) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem der Literatur.^[123]

Allgemeine Durchführung der Synthese der Brombenzolderivate 15a-d

Die Synthese entspricht einer modifizierten Vorschrift der Literatur.^[125]

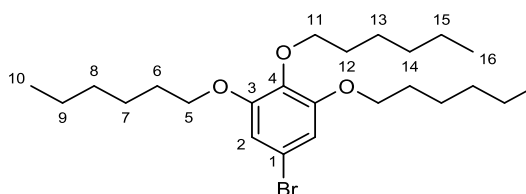
612 mg (3.0 mmol, 1.0 Äq.) 5-Bromphenyl-1,2,3-triol (**14**) wurden zusammen mit 24.0 mmol (8.0 Äq.) der entsprechenden 1-Bromalkanen unter N₂-Atmosphäre in 20 mL trockenem DMF gelöst, mit 6.22 g (45.0 mmol, 15.0 Äq.) K₂CO₃ versetzt und für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach der Zugabe von dest. Wasser (100 mL) wurde die Lösung dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie.

5-Brom-1,2,3-(tributoxy)benzol (**15a**): SiO₂, PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 1.40 g (2.36 mmol, 79 % d. Th.) der Verbindung **15a** als gelbes Öl erhalten.



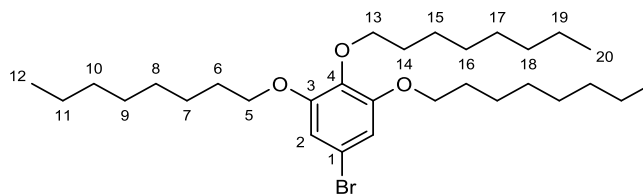
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 6.80 (s, 2H, H-2), 3.92 (m, 6H, H-5/H-9), 1.79-1.68 (m, 6H, H-6/H-10), 1.53-1.46 (m, 6H, H-7/H-11), 0.97 (m, 9H, H-8/H-12) ppm.

5-Brom-1,2,3-(trihexyloxy)benzol (**15b**): SiO₂, PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 269 mg (0.59 mmol, 20 % d. Th.) der Verbindung **15b** als gelbes Öl erhalten.



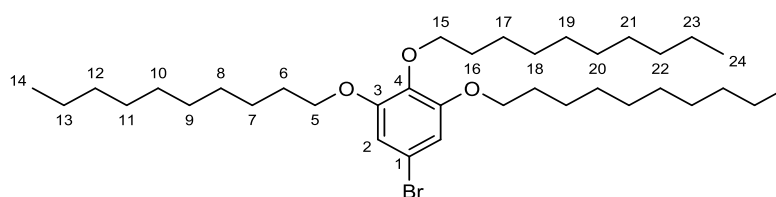
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 6.67 (s, 2H, H-2), 3.92 (m, 6H, H-5/H-11), 1.82-1.68 (m, 6H, H-6/H-13), 1.48-1.43 (m, 6H, H-7/H-11), 1.34-1.30 (m, 12H, H-8/H-9/H-14/H-15) 0.97 (m, 9H, H-10/H-16) ppm.

5-Brom-1,2,3-(trioctyloxy)benzol (**15c**): SiO₂, PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 1.50 g (2.78 mmol, 93 % d. Th.) der Verbindung **15c** als gelbes Öl erhalten.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.67 (s, 2H, H-2), 3.92 (m, 6H, H-5/H-13), 1.89-1.76 (m, 6H, H-6/H-14), 1.48-1.43 (m, 6H, H-7/H-15), 1.34-1.28 (m, 24H, H-8/H-9/H-10/H-11/H-16/H-17/H-18/H-19) 0.97 (m, 9H, H-12/H-20) ppm.

5-Brom-1,2,3-(trioctyloxy)benzol (**15d**): SiO_2 , PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 1.50 g (2.78 mmol, 93 % d. Th.) der Verbindung **15d** als gelbes Öl erhalten.

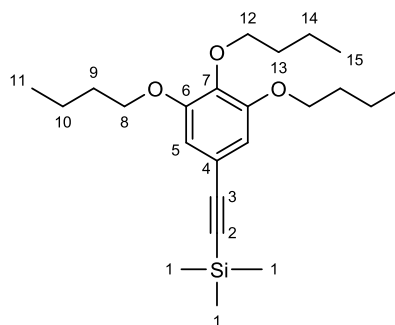


$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.68 (s, 2H, H-2), 3.91 (m, 6H, H-5/H-15), 1.89-1.76 (m, 6H, H-6/H-16), 1.48-1.43 (m, 6H, H-7/H-17), 1.37-1.20 (m, 36H, H-8 - H-13/H-18 - H-23), 0.97 (m, 9H, H-14/H-24) ppm.

Allgemeine Durchführung der Synthese der Trimethylsilylacetylene **16a-d**

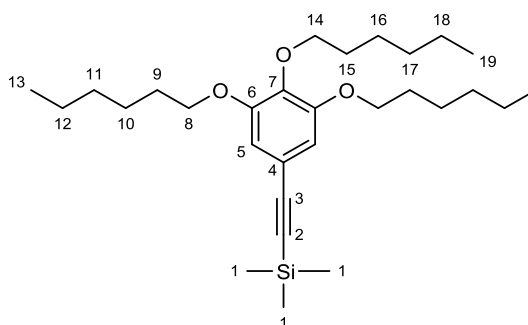
1.0 Äq. der entsprechenden 5-Brom-1,2,3-(trialkoxy)benzole (**15a-d**) wurden in 20 mL eines 1:1-Gemisches (v/v) bestehend aus trockenem Toluol und Triethylamin gelöst, mit CuI (40 mol%), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (10 mol%) und Triphenylphosphin (0.8 Äq.) sowie mit Trimethylsilylacetylen (TMSA, 4.6 Äq.) versetzt und für 20 Stunden bei 80°C gerührt. Nach der Zugabe von 100 mL dest. Wasser wurde die Lösung mit Dichlormethan (3x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Rohprodukte wurden mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

5-Trimethylsilylethynyl-1,2,3-(tributoxy)benzol (**16a**): SiO_2 , PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 827 mg (2.12 mmol, 90 % d. Th.) der Verbindung **16a** als gelbes Öl erhalten.



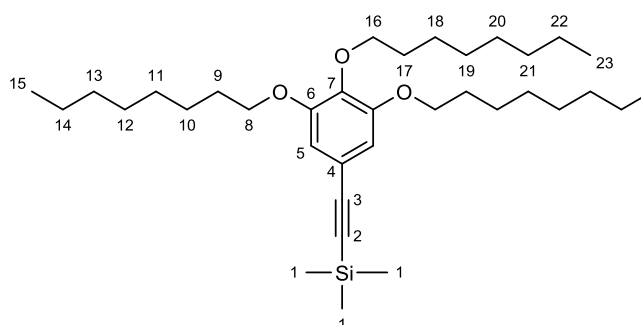
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.67 (s, 2H, H-5), 3.95 (m, 6H, H-8/H-12), 1.79-1.68 (m, 6H, H-9/H-13), 1.51-1.43 (m, 6H, H-10/H-14), 0.97 (m, 9H, H-11/H-15), 0.24 (s, 9H, H-1) ppm.

5-Trimethylsilylethynyl-1,2,3-(trihexyloxy)benzol (**16b**): SiO_2 , PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 265 mg (0.56 mmol, 95 % d. Th.) der Verbindung **16b** als gelbes Öl erhalten.



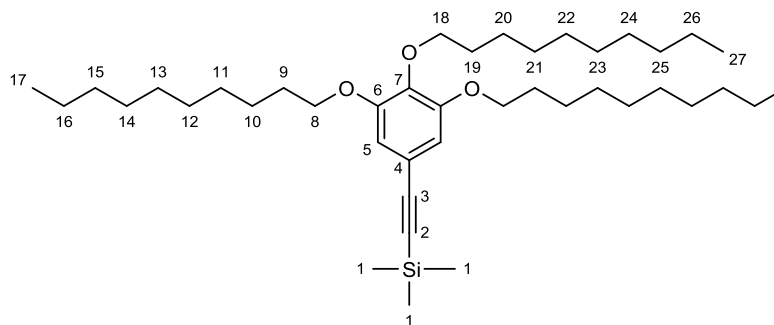
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.66 (s, 2H, H-5), 3.95 (m, 6H, H-8/H-14), 1.80-1.70 (m, 6H, H-9/H-16), 1.48-1.44 (m, 6H, H-10/H-16), 1.34-1.31 (m, 12H, H-11/H-12/H-17/H-18), 0.90 (m, 9H, H-13/H-19), 0.24 (s, 9H, H-1) ppm.

5-Trimethylsilylethynyl-1,2,3-(trioctyloxy)benzol (**16c**): SiO_2 , PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 1.50 g (2.68 mmol, 96 % d. Th.) der Verbindung **16c** als gelbes Öl erhalten.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.66 (s, 2H, H-5), 3.94 (m, 6H, H-8/H-16), 1.80-1.70 (m, 6H, H-9/H-17), 1.47-1.43 (m, 6H, H-10/H-18), 1.28 (m, 24H, H-11 – H-14/H-19 – H-22), 0.88 (m, 9H, H-15/H-23), 0.24 (s, 9H, H-1) ppm.

5-Trimethylsilylethynyl-1,2,3-(tridecyloxy)benzol (**16d**): SiO_2 , PE : DCM = 6 : 1. Es wurden 527 mg (0.89 mmol, 56 % d. Th.) der Verbindung **16d** als gelbes Öl erhalten.

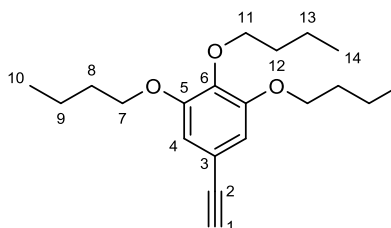


$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.66 (s, 2H, H-5), 3.94 (m, 6H, H-8/H-18), 1.83-1.67 (m, 6H, H-9/H-19), 1.49-1.40 (m, 6H, H-10/H-20), 1.28 (m, 36H, H-11 – H-16/H-21 – H-26), 0.88 (m, 9H, H-17/H-27), 0.24 (s, 9H, H-1) ppm.

Allgemeine Durchführung der Synthese der Acetylene **17a-d**

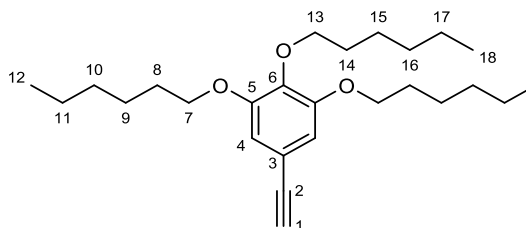
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1.0 Äq. des entsprechenden 1-Trimethylsilylethynyl-4-(alkoxy)benzols (**16a-d**) in 10 mL eines 1:1-Gemisches bestehend aus THF und Methanol gelöst, mit 5.0 Äq. Kaliumfluorid-dihydrat versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

5-Ethynyl-1,2,3-(tributoxy)benzol (**17a**): SiO_2 , PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 554 mg (1.74 mmol, 82 % d. Th.) der Verbindung **17a** als gelbes Öl erhalten.



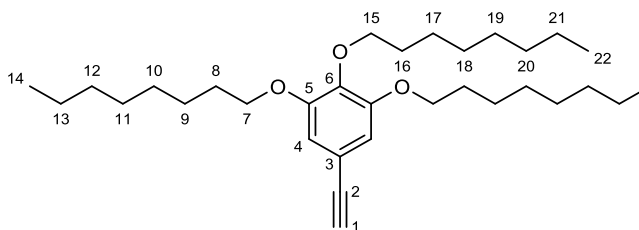
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 6.69 (s, 2H, H-4), 3.96 (m, 6H, H-7/H-11), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.80-1.76 (m, 6H, H-8/H-12), 1.56-1.43 (m, 6H, H-9/H-13), 0.97 (m, 9H, H-10/H-14) ppm.

5-Ethynyl-1,2,3-(trihexyloxy)benzol (**17b**): SiO₂, PE : DCM = 4 : 1. Es wurden 195 mg (0.54 mmol, 98 % d. Th.) der Verbindung **17b** als gelbes Öl erhalten.



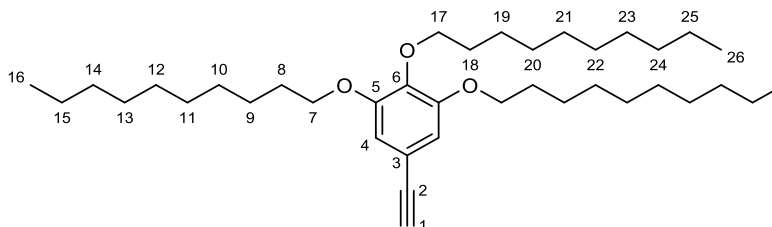
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 6.69 (s, 2H, H-4), 3.96 (m, 6H, H-7/H-11), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.81-1.73 (m, 6H, H-8/H-14), 1.48-1.44 (m, 6H, H-9/H-15), 1.35-1.30 (m, 12H, H-10/H-11/H-16/H-17), 0.90 (m, 9H, H-12/H-18) ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur.^[257]

5-Ethynyl-1,2,3-(trioctyloxy)benzol (**17c**): SiO₂, PE : DCM = 4 : 1. Es wurden 1.12 g (2.51 mmol, 94 % d. Th.) der Verbindung **17c** als gelbes Öl erhalten.



¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 6.69 (s, 2H, H-4), 3.94 (m, 6H, H-7/H-15), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.81-1.71 (m, 6H, H-8/H-16), 1.47-1.41 (m, 6H, H-9/H-17), 1.32-1.28 (m, 24H, H-10 – H-13/H-18 – H-21), 0.88 (m, 9H, H-14/H-22) ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur.^[258]

5-Ethynyl-1,2,3-(trioctyloxy)benzol (**17d**): SiO₂, PE : DCM = 4 : 1. Es wurden 1.12 g (2.51 mmol, 94 % d. Th.) der Verbindung **17d** als gelbes Öl erhalten.

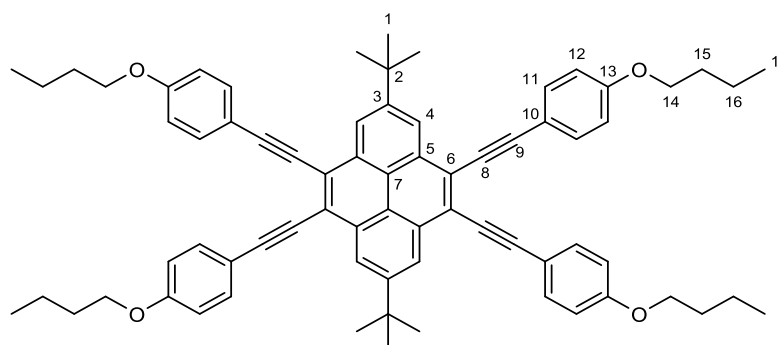


¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 6.66 (s, 2H, H-4), 3.95 (m, 6H, H-7/H-17), 2.99 (s, 1H, H-1), 1.83-1.68 (m, 6H, H-8/H-18), 1.50-1.40 (m, 6H, H-9/H-19), 1.38-1.20 (m, 36H, H-10 – H-15/H-20 – H-25), 0.88 (m, 9H, H-14/H-22) ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur.^[125]

Allgemeine Durchführung der Synthese der 4,5,9,10-Tetrasubstituierten Pyrenderivate **13a-d** und **18a-d**

62.0 mg (0.1 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetrabrompyren (**3**) wurden unter N₂-Atmosphäre zusammen mit 8.0 Äq der entsprechenden Monoalkoxy- (**12a-d**) oder Trialkoxyphenylacetylene (**17a-d**) in einer Mischung aus DMF und Triethylamin (4.0 mL, 1/1. v/v) gelöst, mit CuI (10 mol%), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5 mol%) sowie Triphenylphosphin (15 mol%) versetzt und für 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach der Zugabe von 100 mL Diethylether wurde die Lösung mit jeweils 100 mL einer gesättigten NH₄Cl-Lösung und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie und Umkristallisation in DCM/Ethanol.

Monosubstituiertes *n*-butyl-Derivat (**13a**): SiO₂, PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 35 mg (0.035 mmol, 35 % d. Th.) der Verbindung **13a** als gelber Feststoff erhalten.



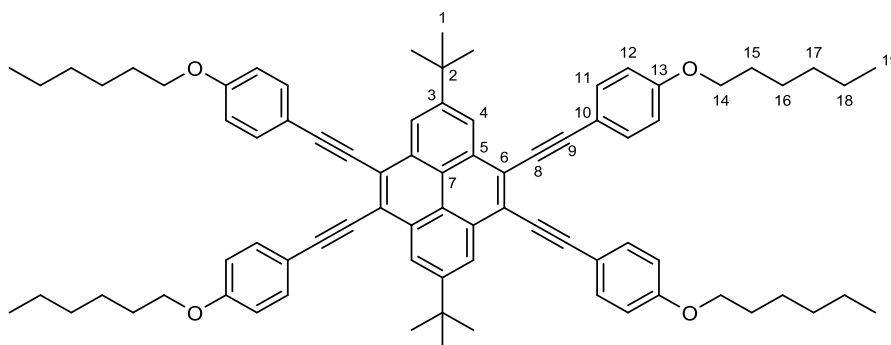
Schmelzpunkt (DSC): >330 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für C₇₂H₇₄O₄: 1002.5587; gefunden: 1002.4735

¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 8.88 (s, 4H, H-4), 7.71 (d, ³J=8.8 Hz, 8H, H-11), 6.98 (d, ³J= 8.8 Hz, 8H, H-12), 4.05 (t, ³J= 6.5 Hz, 8H, H-14), 1.86-1.79 (m, 8H, H-15), 1.68 (s, 18H, H-1), 1.59-1.49 (m, 8H, H-16), 1.02 (t, ³J= 7.4 Hz, 12H, H-17) ppm.

¹³C-NMR: δ(CDCl₃, 100.6 MHz): 159.7, 149.7, 129.7, 124.0, 122.8, 121.2, 115.8, 115.0, 99.8, 86.9, 68.0, 35.8, 32.1 31.4, 19.4, 14.10 ppm.

Monosubstituiertes *n*-hexyl-Derivat (**13b**): SiO₂, PE : DCM = 5 : 1 → 4 : 1. Es wurden 30 mg (0.027 mmol, 27 % d. Th.) der Verbindung **13b** als gelber Feststoff erhalten.



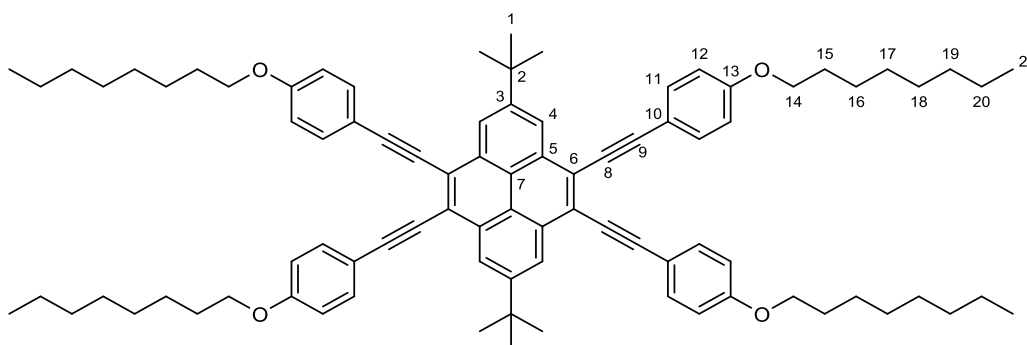
Schmelzpunkt (DSC): 218 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für $C_{80}H_{90}O_4$: 1114.6839; gefunden: 1114.3510

1H -NMR: $\delta(CDCl_3, 400\text{ MHz})$: 8.88 (s, 4H, H-4), 7.71 (d, $^3J=8.8\text{ Hz}$, 8H, H-11), 6.98 (d, $^3J=8.8\text{ Hz}$, 8H, H-12), 4.03 (t, $^3J=6.6\text{ Hz}$, 8H, H-14), 1.87-1.80 (m, 8H, H-15), 1.68 (s, 18H, H-1), 1.52-1.47 (m, 8H, H-16), 1.40-1.35 (m, 16H, H-17/H-18), 0.94 (t, $^3J=7.1\text{ Hz}$, 12H, H-19) ppm.

^{13}C -NMR: $\delta(CDCl_3, 100.6\text{ MHz})$: 159.7, 149.7, 133.4, 129.7, 124.0, 122.8, 121.2, 115.8, 115.0, 99.8, 86.9, 68.3, 35.8, 32.1, 31.8, 29.4, 25.9, 22.8, 14.2 ppm.

Monosubstituiertes *n*-octyl-Derivat (**13c**): SiO_2 , PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 40 mg (0.033 mmol, 33 % d. Th.) der Verbindung **13c** als gelber Feststoff erhalten.



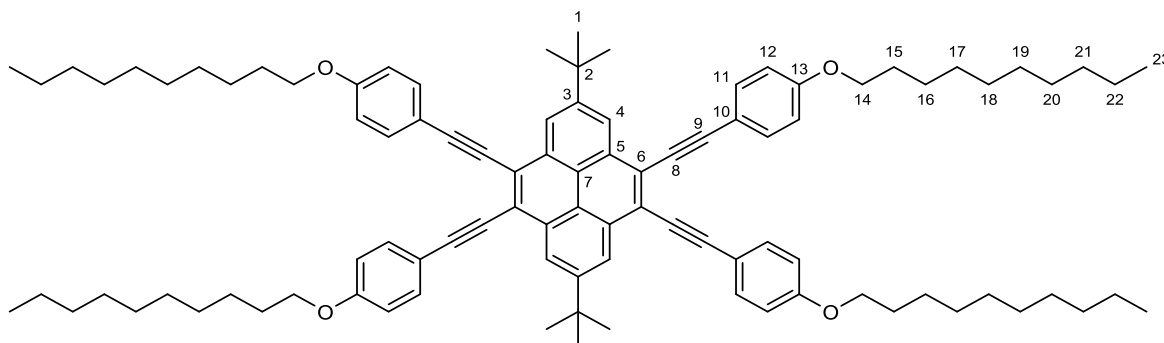
Schmelzpunkt (DSC): 179 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für $C_{88}H_{106}O_4$: 1226.8091; gefunden: 1227.7895

1H -NMR: $\delta(CDCl_3, 400\text{ MHz})$: 8.89 (s, 4H, H-4), 7.71 (d, $^3J=8.8\text{ Hz}$, 8H, H-11), 6.97 (d, $^3J=8.8\text{ Hz}$, 8H, H-12), 4.02 (t, $^3J=6.6\text{ Hz}$, 8H, H-14), 1.84-1.79 (m, 8H, H-15), 1.70 (s, 18H, H-1), 1.51-1.45 (m, 8H, H-16), 1.37-1.29 (m, 32H, H-17 – H-20), 0.94 (t, $^3J=7.1\text{ Hz}$, 12H, H-21) ppm.

^{13}C -NMR: $\delta(CDCl_3, 100.6\text{ MHz})$: 159.7, 149.6, 133.4, 129.7, 123.6, 122.8, 121.2, 115.8, 114.9, 99.8, 86.9, 68.3, 35.8, 32.1, 32.0, 29.9, 29.5, 29.4, 26.2, 22.8, 14.3 ppm.

Monosubstituiertes *n*-decyl-Derivat (**13d**): SiO₂, PE : DCM = 5 : 1. Es wurden 28 mg (0.021 mmol, 21 % d. Th.) der Verbindung **13d** als gelber Feststoff erhalten.



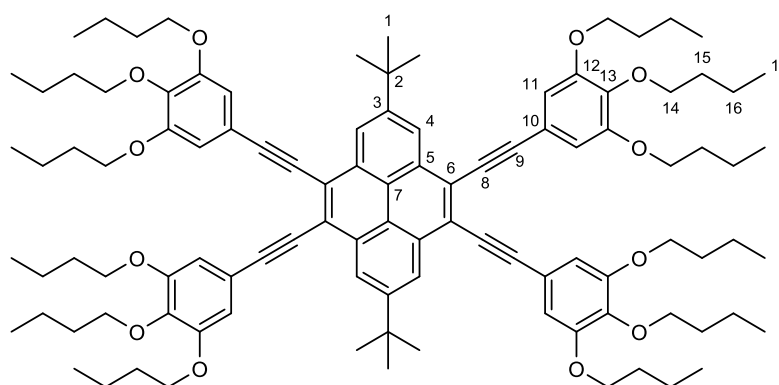
Schmelzpunkt (DSC): 144 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für C₉₆H₁₂₂O₄: 1339.9377; gefunden: 1340.0189

¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 8.89 (s, 4H, H-4), 7.71 (d, ³J=8.8 Hz, 8H, H-11), 6.98 (d, ³J = 8.8 Hz, 8H, H-12), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, H-14), 1.87-1.80 (m, 8H, H-15), 1.68 (s, 18H, H-1), 1.52-1.46 (m, 8H, H-16), 1.38-1.29 (m, 48H, H-17 – H-22), 0.94 (t, ³J = 7.1 Hz, 12H, H-23) ppm.

¹³C-NMR: δ(CDCl₃, 100.6 MHz): 159.7, 149.7, 133.4, 129.7, 124.0, 122.8, 121.2, 115.8, 115.0, 99.8, 86.9, 68.3, 35.8, 32.1, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.2, 22.9, 14.3 ppm.

Trisubstituiertes *n*-butyl-Derivat (**18a**): SiO₂, PE : DCM = 4 : 1 → 2 : 1. Es wurden 65 mg (0.041 mmol, 41 % d. Th.) der Verbindung **18a** als gelber Feststoff erhalten.



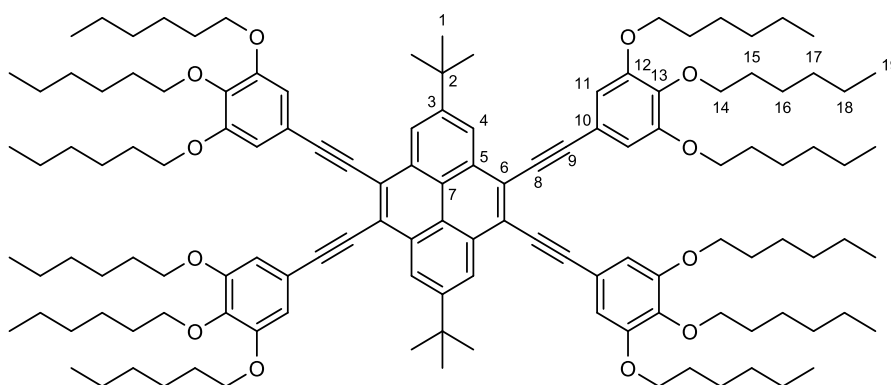
Schmelzpunkt (DSC): 181 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für C₁₀₄H₁₃₈O₁₂: 1558.0222; gefunden: 1558.1122

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 8.87 (s, 4H, H-4), 6.98 (s, 8H, H-11), 4.05-3.97 (m, 24H, H-14), 1.85-1.75 (m, 24H, H-15), 1.68 (s, 18H, H-1), 1.59-1.48 (m, 24H, H-16), 1.01-0.97 (m, 36H, H-17) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 153.4, 149.8, 139.8, 129.7, 124.1, 122.9, 121.3, 118.1, 110.5, 100.3, 86.8, 73.4, 69.1, 35.8, 32.5, 32.0, 31.6, 19.5, 19.4, 14.1, 14.0 ppm.

Trisubstituiertes *n*-hexyl-Derivat (**18b**): $\text{SiO}_2, \text{PE} : \text{DCM} = 4 : 1 \rightarrow 2 : 1$. Es wurden 79 mg (0.042 mmol, 42 % d. Th.) der Verbindung **18b** als gelber Feststoff erhalten.



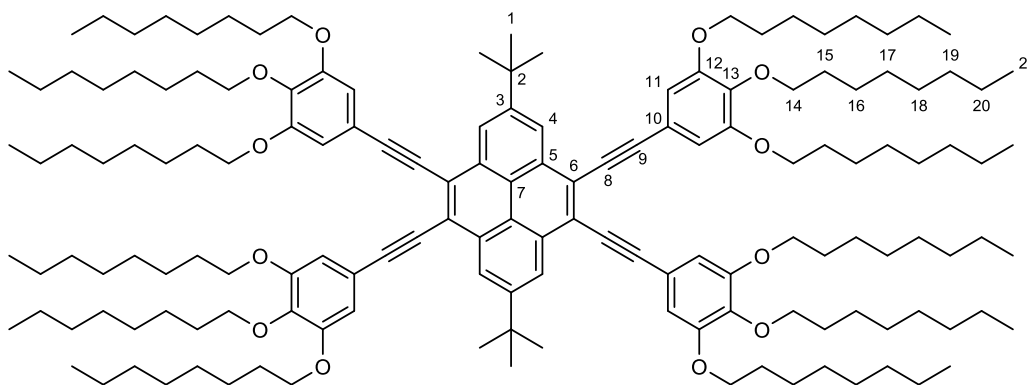
Schmelzpunkt (DSC): 149 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für $\text{C}_{128}\text{H}_{186}\text{O}_{12}$: 1916.3978; gefunden: 1916.8178

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 8.87 (s, 4H, H-4), 6.98 (s, 8H, H-11), 4.04-3.94 (m, 24H, H-14), 1.86-1.76 (m, 24H, H-15), 1.68 (s, 18H, H-1), 1.54-1.46 (m, 24H, H-16), 1.38-1.34 (m, 48H, H-17/H-18), 0.95-0.90 (m, 36H, H-19) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 153.4, 149.8, 139.8, 129.8, 124.2, 122.9, 121.3, 118.1, 110.3, 100.3, 86.8, 73.8, 69.4, 35.8, 32.0, 31.9, 31.8, 30.5, 29.5, 26.0, 25.9, 22.9, 22.8, 14.3, 14.2 ppm.

Trisubstituiertes *n*-octyl-Derivat (**18c**): $\text{SiO}_2, \text{PE} : \text{DCM} = 6 : 1 \rightarrow 3 : 1$. Es wurden 78 mg (0.035 mmol, 35 % d. Th.) der Verbindung **18c** als gelber Feststoff erhalten.



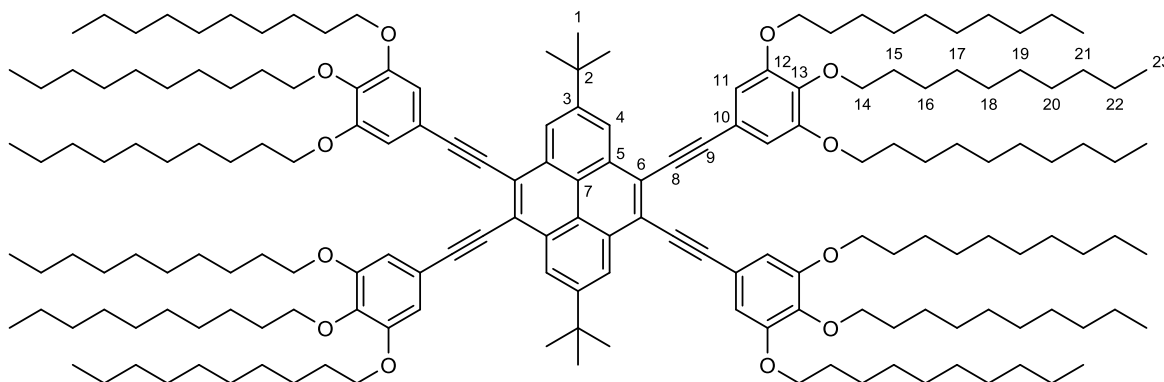
Schmelzpunkt (DSC): 87 °C

HRMS (MALDI): Berechnet für $C_{152}H_{234}O_{12}$: 2252.7734; gefunden: 2253.4869

1H -NMR: δ ($CDCl_3$, 400 MHz): 8.88 (s, 4H, H-4), 6.98 (s, 8H, H-11), 4.05-3.97 (m, 24H, H-14), 1.86-1.76 (m, 24H, H-15), 1.69 (s, 18H, H-1), 1.52-1.46 (m, 24H, H-16), 1.35-1.27 (m, 96H, H-17 – H-20), 0.91-0.89 (m, 36H, H-21) ppm.

^{13}C -NMR: δ ($CDCl_3$, 100.6 MHz): 153.4, 149.8, 139.8, 129.8, 124.2, 122.9, 121.3, 118.1, 110.5, 100.3, 86.8, 73.8, 69.4, 35.8, 32.1, 32.0, 31.8, 30.5, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 26.3, 26.3, 22.9, 22.8, 14.3, 14.3 ppm.

Trisubstituiertes *n*-decyl-Derivat (**18d**): SiO_2 , PE : DCM = 8 : 1 \rightarrow 5 : 1. Es wurden 49 mg (0.019 mmol, 19 % d. Th.) der Verbindung **18d** als gelber Feststoff erhalten.



Schmelzpunkt (DSC): 78 °C

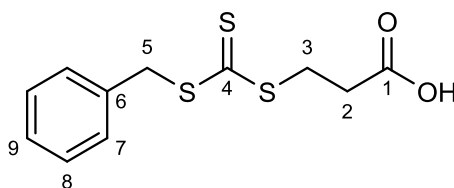
HRMS (MALDI): Berechnet für $C_{176}H_{282}O_{12}$: 2589.1490; gefunden: 2590.1026

1H -NMR: δ ($CDCl_3$, 400 MHz): 8.86 (s, 4H, H-4), 6.96 (s, 8H, H-11), 4.01-3.95 (m, 24H, H-14), 1.86-1.76 (m, 24H, H-15), 1.67 (s, 18H, H-1), 1.54-1.46 (m, 24H, H-16), 1.39-1.22 (m, 144H, H-17 – H-22), 0.89-0.86 (m, 36H, H-23) ppm.

^{13}C -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 153.4, 149.8, 139.8, 129.8, 124.2, 122.9, 121.3, 118.1, 110.5, 100.3, 86.8, 73.8, 69.4, 35.8, 32.1, 32.1, 32.0, 32.0, 30.5, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 26.4, 26.3, 22.9, 22.9, 14.3, 14.3 ppm.

Trithiocarbonat (**21**)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 4.35 mL (50.0 mmol, 1.0 Äq.) 3-Mercaptopropansäure (**20**) in 50 mL dest. Wasser gelöst und langsam mit 5.85 g (104 mmol, 2.0 Äq.) KOH versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die tropfenweise Zugabe von 4.07 mL (67.4 mmol, 1.3 Äq.) CS_2 und die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 5.94 mL (50.0 mmol, 1.0 Äq.) Benzylbromid wurde die Lösung für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 10 mL konz. HCl-Lösung gefolgt von einer Extraktion mittels Dichlormethan (3x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden jeweils mit 50 mL dest. Wasser, und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, sowie über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittel wurden 10.4 g (38.1 mmol, 76 % d. Th.) des Trithiocarbonats **21** als gelber Feststoff erhalten.



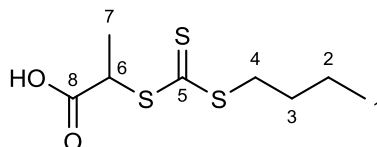
^1H -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 7.36-7.29 (m, 5H, H-7 – H-9), 4.36 (s, 2H, H-5), 3.64 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, H-3), 2.86 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, H-2) ppm.

^{13}C -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 222.7, 177.7, 134.8, 129.2, 128.7, 127.8, 41.5, 32.9, 30.8 ppm.

Trithiocarbonat (**23**)

Eine Lösung bestehend aus 21.5 mL (200 mmol, 1.0 Äq.) *n*-Butanthiol (**22**) in 30 mL dest. Wasser wurde mit 16.0 g (400 mmol, 2.0 Äq.) einer 50 %igen NaOH-Lösung sowie mit 10 mL Aceton versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von 13.6 mL (225 mmol, 1.25 Äq.) Kohlenstoffdisulfid. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden unter Eiskühlung 18.4 mL (205 mmol, 1.05 Äq.) 2-Brompropansäure tropfenweise hinzugefügt. Nach weiteren 30 Minuten wurde die Reaktionslösung mit 80 mL dest. Wasser versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 50 mL einer HCl-Lösung (10 M) und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation in Aceton. Es wurden 35.6 g (150 mmol, 75 % d. Th.) des gewünschten Trithiocarbonats (**23**) als gelber Feststoff erhalten.

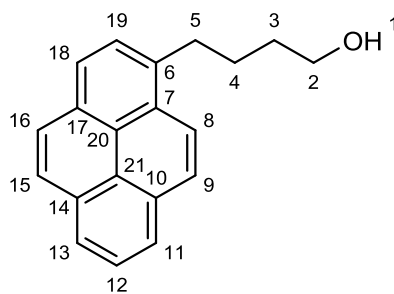


$^1\text{H-NMR}$: δ (DMSO- d_6 , 400 MHz): 13.2 (s, 1H, -COOH), 4.68 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, H-6), 3.39 (t, $^3J = 7.1$ Hz 2H, H-4), 1.62 (m, 2H, H-3), 1.52 (d, $^3J = 6.5$ Hz 3H, H-7), 1.38 (m, 2H, H-2), 0.88 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ (DMSO- d_6 , 100.6 MHz): 222.5, 171.6, 48.1, 36.2, 29.6, 21.5, 16.8, 13.5 ppm.

1-Pyrenbutanol (**25**)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 600 mg (2.08 mmol, 1.0 Äq.) 1-Pyrenbuttersäure (**19**) in 100 mL trockenem THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Nach der Zugabe von 750 mg (19.8 mmol, 9.5 Äq.) LiAlH_4 wurde die Reaktionslösung für 24h unter Rückfluss gerührt. Durch das Versetzen der Lösung mit 20 mL Eis wurde die Reaktion beendet. Die Lösung wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (PE:EE = 1:1) aufgereinigt. Es wurden 614 mg (2.05 mmol, 99 % d. Th.) 1-Pyrenbutanol (**20**) als gelbes Öl erhalten.

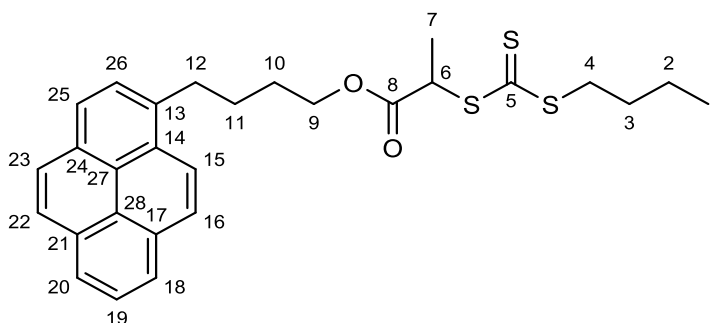


$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.29 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.19-8.16 (m, 2H, H_{arom}), 8.13-8.10 (m, 2H, H_{arom}), 8.05-7.98 (m, 3H, H_{arom}), 7.88 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, H_{arom}), 3.73 (t, $^3J = 3.3$ Hz, 2H, H-2), 3.40 (t, $^3J = 3.3$ Hz, H-5), 2.00-1.92 (m, 2H, H-4), 1.80-1.73 (m, 2H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ (CDCl_3 , 100.6 MHz): 136.6, 131.4, 130.9, 129.8, 128.6, 127.5, 127.2, 126.6, 125.8, 125.1, 125.0, 124.9, 124.8, 124.7, 123.4, 62.9, 33.2, 32.7, 27.9 ppm.

Pyren-CTA (**26**)

170 mg (0.71 mmol, 1.0 Äq.) der Verbindung **23** wurden unter N₂-Atmosphäre in 10 mL abs. DCM gelöst und mit 235 mg (0.86 mmol, 1.2 Äq.) 1-Brombutanol (**25**), 177 mg (0.86 mmol, 1.2 Äq.) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 17.0 mg (0.14 mmol, 0.2 Äq.) 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) versetzt. Nach 3 Tage Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene Harnstoff über Celite abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, PE : DCM = 2 : 1) aufgereinigt. Es wurden 318 mg (0.64 mmol, 91 % d. Th.) des CTAs **26** als gelbes Öl erhalten.



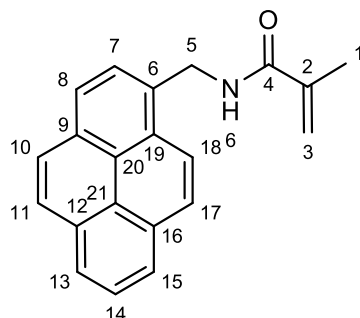
¹H-NMR: δ(CDCl₃, 400 MHz): 8.28 (d, ³J = 9.3 Hz, 1H, H_{arom}), 8.19-8.16 (m, 2H, H_{arom}), 8.14-8.12 (m, 2H, H_{arom}), 8.06-7.98 (m, 3H, H_{arom}), 7.88 (d, ³J = 7.8 Hz H_{arom}), 4.81 (dd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.3 Hz, 1H, H-6), 4.29-4.18 (m, 2H, H-9), 3.39 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, H-4), 3.27 (m, 2H, H-12), 1.99-1.92 (m, 2H, H-3), 1.89-1.82 (m, 2H, H-10), 1.62-1.56 (m, 9H, H-11/H-7/H-3/H-2), 1.39-1.32 (m, 3H, H) 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, H-1) ppm.

¹³C-NMR: δ(CDCl₃, 100.6 MHz): 222.1, 171.26, 136.3, 131.4, 130.9, 129.9, 128.6, 127.5, 127.4, 127.2, 126.7, 125.8, 124.7, 123.3, 65.7, 47.9, 36.9, 33.02, 29.8, 28.5, 28.0, 22.0, 16.8, 13.6 ppm.,

1-Pyrenmethylmethacrylamid (**31**)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 2.00 g (7.46 mmol, 1.0 Äq.) 1-Pyrenmethylaminhydrochlorid (**29**) in 40 mL getrocknetem DCM gelöst und mit 2.6 mL (18.7 mmol, 2.5 Äq.) destilliertem Triethylamin versetzt. Bei einer Temperatur von 0°C erfolgte die Zugabe von 0.85 mL (8.95 mmol, 1.2 Äq.) Methacrylchlorid (**30**) und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie

(DCM:EE = 95:5) aufgereinigt. Es wurden 2.08 g (6.95 mmol, 93 % d. Th.) 1-Pyrenemethylmethacrylamid (PyMAm, **26**) als weißer Feststoff erhalten.

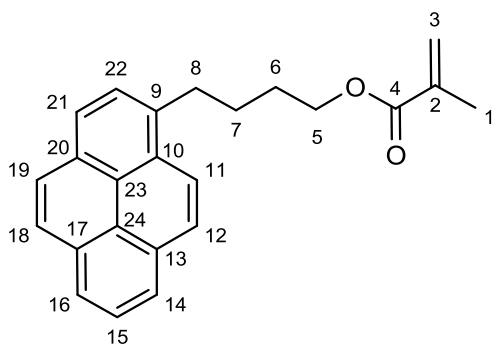


$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 8.28 (d, $^3J = 9.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.22-8.20 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.17-8.14 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.07 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.04 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.98 (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.14 (bs, 1H, H-6), 5.70 (s, 1H, H-3a), 5.33 (m, 1H, H-3b), 5.21 (d, $^3J = 5.3 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 1.99 (s, 3H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 100.6 \text{ MHz})$: 168.3, 139.8, 131.3, 130.9, 130.7, 129.1, 128.3, 127.6, 127.3, 127.3, 126.1, 125.4, 125.3, 125.0, 124.8, 124.7, 122.7, 119.8, 42.2, 18.7 ppm.

1-Pyrenbutylmethacrylat (**33**)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1.50 g (5.47 mmol, 1.0 Äq.) 1-Pyrenbutanol (**32**) in 30 mL getrocknetem DCM gelöst und mit 9.0 mL (38.3 mmol, 7.0 Äq.) destilliertem Triethylamin versetzt. Bei einer Temperatur von 0°C erfolgte die Zugabe von 1.34 mL (13.7 mmol, 2.5 Äq.) Methacrylchlorid (**30**) und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (DCM:EE = 1:1) aufgereinigt. Es wurden 1.43 g (4.18 mmol, 76 % d. Th.) 1-Pyrenbutylmethacrylat ($n\text{BuPyMA}$, **33**) als weißer Feststoff erhalten.



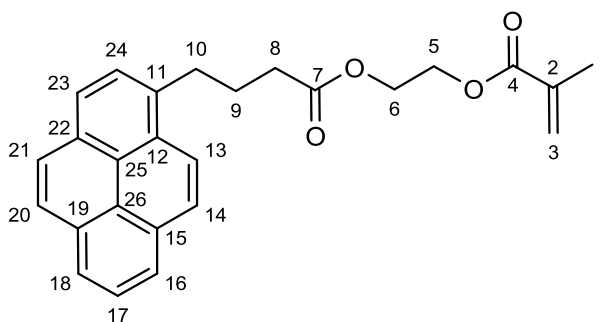
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}) = 8.15$ (d, $^3J = 9.3 \text{ Hz}$ 1H, H-16), 8.07-8.04 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.01-7.98 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.94-7.86 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.75 (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.00 (s, 1H, H-3a), 5.47-5.44 (m, 1H, H-3b), 4.13 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, H-5),

3.28 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, H-8), 1.91-1.83 (m, 2H, H-6), 1.84 (s, 3H, H-1) 2.45 (s, 3H, H-1) 1.79-1.72 (m, 2H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3, 101 \text{ MHz}) = 167.6, 136.4, 129.89, 127.5, 127.3, 127.2, 126.7, 125.9, 125.4, 124.8, 123.3, 64.5, 33.1, 28.7, 28.1, 18.4$ ppm.

HEMA-PyMA (**35**)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1.00 g (3.47 mmol, 1.0 Äq.) Pyren-1-butansäure (**24**) zusammen mit 0.45 g (3.47 mmol, 1.0 Äq.) 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, **34**) in 50 mL dest. Dichlormethan gelöst und bei einer Temperatur von 0 °C mit 85.0 mg (0.62 mmol, 0.6 Äq.) DMAP sowie 0.73 g (3.51 mol, 1.1 Äq.) EDCI versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , PE:DCM = 1:1) aufgereinigt. Es wurden 1.13 g (3.19 mmol, 92 % d. Th.) des Produktes **35** als weißer Feststoff erhalten.



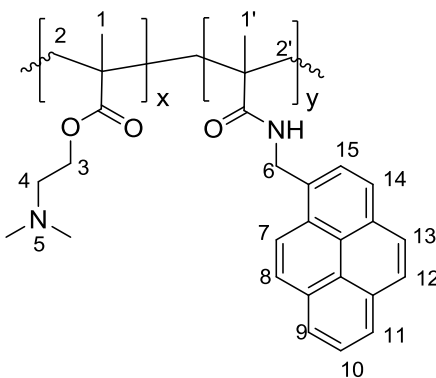
^1H -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}) = 8.28$ (d, $^3J = 9.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.19-8.17 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.14-8.11 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.04-7.99 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.88 (d, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.12 (m, 1H, H-5^a), 5.55 (m, 1H, H-5^b), 4.37 (m, 4H, H-5/H-6), 3.41 (t, $^3J = 7.6$ Hz, H-10), 2.50 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, H-8), 2.25-2.18 (m, 2H, H-9), 1.93 (s, 3H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3, 101 \text{ MHz}) = 173.3, 167.2, 130.0, 128.8, 127.5, 127.4, 127.4, 126.8, 126.1, 125.9, 125.1, 124.9, 124.8, 123.3, 62.5, 62.1, 33.7, 32.7, 26.7, 18.3$ ppm.

Allgemeine Durchführung der RAFT-Copolymerisation

1.35 mL (8.0 mmol, 1.0 Äq.) frisch destilliertes 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA, **19**) wurden in einem Reaktionsgefäß mit Schraubdeckelverschluss und Septum zusammen mit dem jeweiligen Pyrenmonomer und AIBN sowie dem jeweiligen CTA in dest. 1,4-Dioxan gelöst. Nach dem Durchleiten von Stickstoff für 45 Minuten (Entgasung) wurde das Reaktionsgefäß in einem vorgeheiztem

Heizblock gesetzt und für 24 Stunden unter erhöhter Temperatur gerührt. Zum Abbruch der Polymerisation wurde die Reaktionslösung durch Tauchen in flüssigem Stickstoff abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer in kaltem Petrolether gefällt, in Methanol aufgenommen und über einer PES-Membran gegen Methanol ultrafiltriert. Weitere Parameter der Umsetzungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}) = 8.25\text{-}7.95$ (m, 0.35H, H-7 – H-15), 4.02 (bs, 2H, H-3), 2.52 (bs, 2H, H-4), 2.24 (bs, 6H, H-5), 2.07-1.78 (m, 2H, H-2/H-2'), 1.01-0.86 (m, 3H, H-1/H-1') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3, 101 \text{ MHz}) = 177.8, 177.4, 177.1, 176.3, 131.0, 130.6, 128.7, 127.9, 127.2, 125.9, 125.2, 124.5, 70.3, 62.8, 62.6, 56.9, 56.8, 54.0, 45.5, 44.5, 18.3, 16.5$ ppm.

FTIR: 3378 cm^{-1} (N-H), 2941 cm^{-1} (C-H_{arom}), 1772 cm^{-1} (C=O), 1252 cm^{-1} (C-N).

UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) = 265 \text{ nm} + 275 \text{ nm}, 312 \text{ nm} + 321 \text{ nm}$ (S₀-S₂)

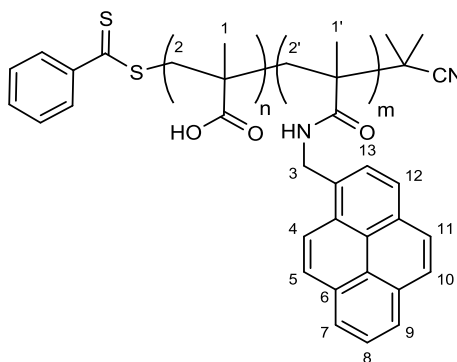
FL: $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}, \lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}) = 384 \text{ nm} + 394 \text{ nm}$ (Monomer), 488 nm (Excimer)

Tabelle 5.1: Parameter der RAFT-Copolymerisation.

Polymer	CTA	Comonomer-	Äq.(Py) [mol%]-	Mono:CTA:Ini	T [°C]	c(DMAEMA)	Ausbeute [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI
37	21	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	70	2 M	76	28.6	113.8	3.98
38	26	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	70	2 M	81	19.3	70.8	3.66
39	27	PyMAm (31))	5	300:1:0.2	70	2 M	67	22.1	33.6	1.52
40	28	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	70	2 M	79	22.9	32.0	1.40
41	28	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	70	2 M	81	19.2	27.3	1.42
42	28	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	80	2 M	69	11.5	16.9	1.47
43	28	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	90	2 M	62	7.3	14.6	2.01
44	28	PyMAm (31))	5	300:1:0.2	70	1 M	77	14.1	22.3	1.58
45	28	PyMAm (31)	5	300:1:0.2	70	4 M	80	22.2	30.6	1.38
46	28	PyMAm (31)	5	50:1:0.2	70	4 M	74	3.9	5.3	1.35
47	28	PyMAm (31)	5	900:1:0.2	70	4 M	68	45.2	83.1	1.84
48	28	ⁿ BuPyMA (33)	5	300:1:0.2	70	4 M	85	20.9	28.9	1.38
49	28	HEMA ⁿ PyMA (35)	5	300:1:0.2	70	4 M	91	18.2	27.1	1.49
50	28	PyMAm (31)	10	300:1:0.2	70	4 M	91	17.4	24.7	1.42
51	28	PyMAm (31)	20	300:1:0.2	70	4 M	45	11.5	26.9	2.34

P(Py₄MAA₃₄₅) (**53**)

In einem Reaktionsgefäß mit Schraubdeckelverschluss und Septum wurden 0.68 mL (8.0 mmol, 1.0 Äq.) frisch destillierte Methacrylsäure (MAA, **52**) zusammen mit 120 mg (0.04 mmol, 5 mol%) PyMAM (**31**) in einem 4:1-Gemisch bestehend aus DMF/DMAm gelöst und mit 5.3 mg (0.027 mmol) des CTAs **23** sowie mit 1.1 mg (0.07 mmol) AIBN versetzt (Verhältnis Monomer:CTA:Ini = 300:1:0.2). Nach dem Durchleiten von Stickstoff für 45 Minuten (Entgasung), wurde das Reaktionsgefäß in einem vorgeheiztem Heizblock gesetzt und für 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Zum Abbruch der Polymerisation wurde die Reaktionslösung durch Tauchen in flüssigem Stickstoff abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer in kaltem Petrolether gefällt, in Methanol aufgenommen und über einer PES-Membran (5 kDa MWCO) gegen Methanol ultrafiltriert. Es wurden 410 mg (4.76 mmol, 52 % d. Th.) des Polymers **53** als rosafarbener Feststoff erhalten.



¹H-NMR: δ (MeOD₄, 400 MHz) = 8.31-7.96 (m, 0.34H, H-4 – H-13), 2.01-1.91 (2H, H-2/H-2'), 1.21-1.12 (m, 3H, H-1/H-1') ppm.

GPC: M_n = 21.7 kDa, M_w = 29.7 kDa, PDI = 1.37

UV: λ_{max} (H₂O) = 255 nm + 265 nm + 275 nm, 312 nm + 325 nm + 343 nm (S₀-S₂).

FL: λ_{max} (H₂O, λ_{exc} = 330 nm) = 384 nm + 394 nm (Monomer), 488 nm (Excimer)

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturen

Tabelle 7.1: Daten der Kristallstruktur (-anpassung) von **13a**.

Identification code	sh4089	
Empirical formula	C72 H74 O4	
Formula weight	1003.31	
Temperature	122(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4191(5) Å	a = 87.451(2)°.
	b = 11.0485(5) Å	b = 81.0290(10)°.
	c = 13.1357(5) Å	g = 75.138(2)°.
Volume	1443.64(11) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.154 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.070 mm ⁻¹	
F(000)	538	
Crystal size	0.494 x 0.255 x 0.090 mm ³	
Theta range for data collection	1.907 to 30.764°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -18<=l<=18	
Reflections collected	77583	
Independent reflections	8961 [R(int) = 0.0779]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7117	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8961 / 0 / 491	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1139	
R indices (all data)	R1 = 0.0993, wR2 = 0.1407	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.279 e.Å ⁻³	

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalent istrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **13a**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	270(1)	5469(1)	-277(1)	14(1)
C(2)	-329(1)	6111(1)	-1109(1)	15(1)
C(3)	233(1)	7016(1)	-1650(1)	17(1)
C(4)	1379(1)	7298(1)	-1402(1)	17(1)
C(5)	1950(1)	6669(1)	-578(1)	17(1)
C(6)	1419(1)	5764(1)	-10(1)	14(1)
C(7)	2028(1)	5105(1)	839(1)	15(1)
C(8)	1494(1)	4205(1)	1385(1)	15(1)
C(9)	1979(1)	8264(1)	-2043(1)	22(1)
C(10)	3363(2)	8265(2)	-1795(1)	30(1)
C(11)	1041(2)	9572(2)	-1835(1)	33(1)
C(12)	2145(2)	7953(2)	-3192(1)	28(1)
C(13)	3193(1)	5396(1)	1103(1)	17(1)
C(14)	4173(1)	5661(1)	1297(1)	18(1)
C(15)	5334(1)	5955(1)	1577(1)	17(1)
C(16)	5846(1)	5413(1)	2456(1)	20(1)
C(17)	6962(1)	5681(1)	2756(1)	20(1)
C(18)	7583(1)	6507(1)	2173(1)	18(1)
C(19)	7089(1)	7052(1)	1288(1)	20(1)
C(20)	5981(1)	6780(1)	992(1)	19(1)
O(1)	8674(1)	6840(1)	2404(1)	24(1)
C(21)	9248(1)	6254(1)	3281(1)	22(1)
C(22)	10435(1)	6769(2)	3373(1)	25(1)
C(23)	11135(2)	6190(2)	4275(1)	28(1)
C(24)	12421(2)	6583(2)	4297(2)	42(1)
C(25)	2062(1)	3592(1)	2250(1)	17(1)
C(26)	2470(1)	3092(1)	3008(1)	19(1)
C(27)	2960(1)	2512(1)	3914(1)	18(1)
C(28)	2360(1)	1645(1)	4483(1)	20(1)
C(29)	2845(1)	1086(1)	5353(1)	21(1)
C(30)	3941(1)	1370(1)	5683(1)	18(1)
C(31)	4538(1)	2235(1)	5131(1)	22(1)
C(32)	4045(1)	2798(1)	4259(1)	23(1)
O(2)	4347(1)	766(1)	6541(1)	21(1)
C(33)	5480(1)	1030(1)	6903(1)	19(1)
C(34)	5749(1)	241(1)	7844(1)	20(1)
C(35)	6969(2)	411(2)	8266(1)	29(1)
C(36)	7220(2)	-378(2)	9223(1)	34(1)

Tabelle 7.3: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **13a**.

C(1)-C(2)	1.4151(16)	C(23)-H(21)	0.987(18)
C(1)-C(6)	1.4155(16)	C(24)-H(24)	0.98(2)
C(1)-C(1)#1	1.423(2)	C(24)-H(23)	1.01(2)
C(2)-C(3)	1.3993(17)	C(24)-H(22)	0.99(2)
C(2)-C(8)#1	1.4462(16)	C(25)-C(26)	1.1993(18)
C(3)-C(4)	1.3958(17)	C(26)-C(27)	1.4293(17)
C(3)-H(1)	1.006(17)	C(27)-C(32)	1.3927(18)
C(4)-C(5)	1.3898(17)	C(27)-C(28)	1.4011(18)
C(4)-C(9)	1.5281(17)	C(28)-C(29)	1.3779(18)
C(5)-C(6)	1.3963(17)	C(28)-H(25)	0.989(17)
C(5)-H(2)	0.982(16)	C(29)-C(30)	1.3922(18)
C(6)-C(7)	1.4448(17)	C(29)-H(26)	0.980(17)
C(7)-C(8)	1.3818(17)	C(30)-O(2)	1.3538(15)
C(7)-C(13)	1.4280(17)	C(30)-C(31)	1.3890(18)
C(8)-C(25)	1.4278(17)	C(31)-C(32)	1.3861(18)
C(8)-C(2)#1	1.4462(16)	C(31)-H(27)	0.958(18)
C(9)-C(10)	1.527(2)	C(32)-H(28)	1.011(17)
C(9)-C(11)	1.532(2)	O(2)-C(33)	1.4377(15)
C(9)-C(12)	1.537(2)	C(33)-C(34)	1.5018(18)
C(10)-H(4)	1.009(19)	C(33)-H(29)	1.003(16)
C(10)-H(3)	1.000(17)	C(33)-H(30)	0.997(16)
C(10)-H(5)	1.020(18)	C(34)-C(35)	1.519(2)
C(11)-H(7)	0.998(17)	C(34)-H(32)	0.991(16)
C(11)-H(6)	1.021(19)	C(34)-H(31)	1.004(16)
C(11)-H(8)	1.033(19)	C(35)-C(36)	1.516(2)
C(12)-H(10)	1.017(18)	C(35)-H(33)	1.004(19)
C(12)-H(9)	1.03(2)	C(35)-H(34)	1.023(19)
C(12)-H(11)	1.008(17)	C(36)-H(35)	0.957(19)
C(13)-C(14)	1.1976(17)	C(36)-H(36)	1.01(2)
C(14)-C(15)	1.4337(17)	C(36)-H(37)	1.01(2)
C(15)-C(16)	1.3938(18)	C(2)-C(1)-C(6)	119.16(11)
C(15)-C(20)	1.4027(18)	C(2)-C(1)-C(1)#1	120.30(13)
C(16)-C(17)	1.3882(18)	C(6)-C(1)-C(1)#1	120.54(13)
C(16)-H(12)	1.025(16)	C(3)-C(2)-C(1)	119.18(11)
C(17)-C(18)	1.3870(19)	C(3)-C(2)-C(8)#1	121.90(11)
C(17)-H(13)	0.968(16)	C(1)-C(2)-C(8)#1	118.92(11)
C(18)-O(1)	1.3605(15)	C(4)-C(3)-C(2)	121.99(11)
C(18)-C(19)	1.3939(18)	C(4)-C(3)-H(1)	119.7(9)
C(19)-C(20)	1.3790(18)	C(2)-C(3)-H(1)	118.3(9)
C(19)-H(14)	0.986(16)	C(5)-C(4)-C(3)	118.22(11)
C(20)-H(15)	0.994(16)	C(5)-C(4)-C(9)	121.95(11)
O(1)-C(21)	1.4335(16)	C(3)-C(4)-C(9)	119.83(11)
C(21)-C(22)	1.5097(19)	C(4)-C(5)-C(6)	121.85(11)
C(21)-H(16)	0.995(15)	C(4)-C(5)-H(2)	120.3(9)
C(21)-H(17)	1.000(15)	C(6)-C(5)-H(2)	117.8(9)
C(22)-C(23)	1.519(2)	C(5)-C(6)-C(1)	119.59(11)
C(22)-H(18)	0.985(17)	C(5)-C(6)-C(7)	121.48(11)
C(22)-H(19)	1.006(17)	C(1)-C(6)-C(7)	118.92(11)
C(23)-C(24)	1.515(2)	C(8)-C(7)-C(13)	120.51(11)
C(23)-H(20)	1.015(17)	C(8)-C(7)-C(6)	120.56(11)

C(13)-C(7)-C(6)	118.93(11)	C(22)-C(21)-H(17)	110.0(8)
C(7)-C(8)-C(25)	120.48(11)	H(16)-C(21)-H(17)	109.1(12)
C(7)-C(8)-C(2)#1	120.75(11)	C(21)-C(22)-C(23)	111.88(13)
C(25)-C(8)-C(2)#1	118.75(11)	C(21)-C(22)-H(18)	107.9(9)
C(10)-C(9)-C(4)	112.24(11)	C(23)-C(22)-H(18)	110.6(9)
C(10)-C(9)-C(11)	108.70(13)	C(21)-C(22)-H(19)	108.7(9)
C(4)-C(9)-C(11)	109.44(12)	C(23)-C(22)-H(19)	111.0(9)
C(10)-C(9)-C(12)	107.50(12)	H(18)-C(22)-H(19)	106.5(13)
C(4)-C(9)-C(12)	109.28(11)	C(24)-C(23)-C(22)	112.18(15)
C(11)-C(9)-C(12)	109.64(12)	C(24)-C(23)-H(20)	111.3(9)
C(9)-C(10)-H(4)	112.4(10)	C(22)-C(23)-H(20)	110.2(9)
C(9)-C(10)-H(3)	111.8(10)	C(24)-C(23)-H(21)	109.3(10)
H(4)-C(10)-H(3)	106.5(14)	C(22)-C(23)-H(21)	108.4(10)
C(9)-C(10)-H(5)	106.5(10)	H(20)-C(23)-H(21)	105.1(14)
H(4)-C(10)-H(5)	108.5(14)	C(23)-C(24)-H(24)	108.8(12)
H(3)-C(10)-H(5)	111.1(13)	C(23)-C(24)-H(23)	111.8(12)
C(9)-C(11)-H(7)	111.3(10)	H(24)-C(24)-H(23)	107.1(16)
C(9)-C(11)-H(6)	110.6(10)	C(23)-C(24)-H(22)	110.2(11)
H(7)-C(11)-H(6)	105.5(14)	H(24)-C(24)-H(22)	108.6(17)
C(9)-C(11)-H(8)	110.0(10)	H(23)-C(24)-H(22)	110.2(16)
H(7)-C(11)-H(8)	109.1(14)	C(26)-C(25)-C(8)	176.39(14)
H(6)-C(11)-H(8)	110.3(15)	C(25)-C(26)-C(27)	179.18(14)
C(9)-C(12)-H(10)	112.3(10)	C(32)-C(27)-C(28)	118.16(12)
C(9)-C(12)-H(9)	109.6(10)	C(32)-C(27)-C(26)	120.76(12)
H(10)-C(12)-H(9)	110.3(14)	C(28)-C(27)-C(26)	121.07(12)
C(9)-C(12)-H(11)	109.3(9)	C(29)-C(28)-C(27)	120.59(12)
H(10)-C(12)-H(11)	107.8(13)	C(29)-C(28)-H(25)	121.4(10)
H(9)-C(12)-H(11)	107.4(14)	C(27)-C(28)-H(25)	118.0(10)
C(14)-C(13)-C(7)	177.99(14)	C(28)-C(29)-C(30)	120.70(13)
C(13)-C(14)-C(15)	177.30(14)	C(28)-C(29)-H(26)	120.3(10)
C(16)-C(15)-C(20)	118.33(11)	C(30)-C(29)-H(26)	119.0(10)
C(16)-C(15)-C(14)	119.68(12)	O(2)-C(30)-C(31)	124.40(12)
C(20)-C(15)-C(14)	121.99(12)	O(2)-C(30)-C(29)	116.24(12)
C(17)-C(16)-C(15)	121.39(12)	C(31)-C(30)-C(29)	119.36(12)
C(17)-C(16)-H(12)	118.9(9)	C(32)-C(31)-C(30)	119.79(12)
C(15)-C(16)-H(12)	119.7(9)	C(32)-C(31)-H(27)	119.6(11)
C(18)-C(17)-C(16)	119.47(12)	C(30)-C(31)-H(27)	120.6(11)
C(18)-C(17)-H(13)	121.0(10)	C(31)-C(32)-C(27)	121.39(13)
C(16)-C(17)-H(13)	119.5(10)	C(31)-C(32)-H(28)	118.3(9)
O(1)-C(18)-C(17)	124.13(12)	C(27)-C(32)-H(28)	120.3(9)
O(1)-C(18)-C(19)	115.97(12)	C(30)-O(2)-C(33)	117.87(10)
C(17)-C(18)-C(19)	119.91(12)	O(2)-C(33)-C(34)	108.01(11)
C(20)-C(19)-C(18)	120.39(12)	O(2)-C(33)-H(29)	109.8(9)
C(20)-C(19)-H(14)	122.2(9)	C(34)-C(33)-H(29)	111.0(9)
C(18)-C(19)-H(14)	117.3(9)	O(2)-C(33)-H(30)	110.4(9)
C(19)-C(20)-C(15)	120.52(12)	C(34)-C(33)-H(30)	111.0(9)
C(19)-C(20)-H(15)	118.4(9)	H(29)-C(33)-H(30)	106.7(12)
C(15)-C(20)-H(15)	121.0(9)	C(33)-C(34)-C(35)	112.28(12)
C(18)-O(1)-C(21)	117.58(11)	C(33)-C(34)-H(32)	108.1(9)
O(1)-C(21)-C(22)	107.57(12)	C(35)-C(34)-H(32)	109.7(9)
O(1)-C(21)-H(16)	109.7(8)	C(33)-C(34)-H(31)	108.8(9)
C(22)-C(21)-H(16)	111.2(8)	C(35)-C(34)-H(31)	110.3(9)
O(1)-C(21)-H(17)	109.2(8)	H(32)-C(34)-H(31)	107.6(13)

C(36)-C(35)-C(34)	111.79(14)	C(35)-C(36)-H(35)	110.0(11)
C(36)-C(35)-H(33)	109.9(10)	C(35)-C(36)-H(36)	110.0(12)
C(34)-C(35)-H(33)	107.9(10)	H(35)-C(36)-H(36)	106.6(17)
C(36)-C(35)-H(34)	110.2(10)	C(35)-C(36)-H(37)	114.3(12)
C(34)-C(35)-H(34)	109.4(10)	H(35)-C(36)-H(37)	107.9(16)
H(33)-C(35)-H(34)	107.5(15)	H(36)-C(36)-H(37)	107.8(16)

Symmetrische Transformationen verwendet um äquivalente Atome zu erzeugen:

#1 -x,-y+1,-z

Tabelle 7.4: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **13a**. Der anisotrope Verschiebungsfaktor beinhaltet die Form: $-2p^2[h^2a^2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	14(1)	16(1)	12(1)	1(1)	-3(1)	-4(1)
C(2)	14(1)	17(1)	13(1)	1(1)	-4(1)	-4(1)
C(3)	18(1)	19(1)	15(1)	4(1)	-5(1)	-6(1)
C(4)	18(1)	18(1)	16(1)	2(1)	-3(1)	-7(1)
C(5)	17(1)	20(1)	17(1)	2(1)	-5(1)	-8(1)
C(6)	14(1)	17(1)	13(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)
C(7)	15(1)	18(1)	13(1)	0(1)	-4(1)	-5(1)
C(8)	15(1)	17(1)	13(1)	1(1)	-5(1)	-4(1)
C(9)	24(1)	22(1)	22(1)	6(1)	-6(1)	-12(1)
C(10)	29(1)	36(1)	33(1)	12(1)	-10(1)	-21(1)
C(11)	36(1)	22(1)	40(1)	8(1)	-3(1)	-11(1)
C(12)	32(1)	33(1)	21(1)	9(1)	-4(1)	-16(1)
C(13)	18(1)	19(1)	15(1)	2(1)	-5(1)	-5(1)
C(14)	18(1)	20(1)	18(1)	0(1)	-6(1)	-4(1)
C(15)	14(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	-6(1)	-4(1)
C(16)	18(1)	19(1)	24(1)	3(1)	-7(1)	-7(1)
C(17)	19(1)	21(1)	22(1)	3(1)	-9(1)	-6(1)
C(18)	14(1)	21(1)	22(1)	-4(1)	-6(1)	-5(1)
C(19)	18(1)	22(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-8(1)
C(20)	18(1)	22(1)	18(1)	0(1)	-5(1)	-5(1)
O(1)	19(1)	30(1)	27(1)	2(1)	-10(1)	-12(1)
C(21)	17(1)	27(1)	22(1)	-2(1)	-9(1)	-4(1)
C(22)	18(1)	34(1)	27(1)	-6(1)	-6(1)	-10(1)
C(23)	21(1)	38(1)	29(1)	-7(1)	-10(1)	-8(1)
C(24)	25(1)	71(1)	35(1)	-9(1)	-11(1)	-17(1)
C(25)	17(1)	19(1)	16(1)	0(1)	-4(1)	-5(1)
C(26)	19(1)	21(1)	18(1)	1(1)	-6(1)	-5(1)
C(27)	20(1)	19(1)	14(1)	2(1)	-6(1)	-2(1)
C(28)	21(1)	21(1)	21(1)	2(1)	-10(1)	-7(1)
C(29)	24(1)	20(1)	21(1)	6(1)	-8(1)	-9(1)
C(30)	20(1)	18(1)	14(1)	2(1)	-6(1)	-2(1)
C(31)	20(1)	29(1)	19(1)	6(1)	-9(1)	-11(1)
C(32)	22(1)	29(1)	19(1)	9(1)	-7(1)	-11(1)
O(2)	25(1)	24(1)	18(1)	8(1)	-11(1)	-9(1)
C(33)	20(1)	22(1)	18(1)	3(1)	-8(1)	-6(1)

C(34)	22(1)	22(1)	17(1)	4(1)	-7(1)	-3(1)
C(35)	26(1)	40(1)	24(1)	6(1)	-13(1)	-8(1)
C(36)	32(1)	48(1)	21(1)	2(1)	-14(1)	0(1)

Tabelle 7.5: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **13a**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2760(16)	6841(15)	-386(12)	28(4)
H(1)	-220(16)	7483(15)	-2225(13)	31(4)
H(12)	5397(15)	4798(15)	2890(12)	23(4)
H(14)	7592(16)	7592(15)	872(12)	27(4)
H(4)	4014(18)	7413(18)	-1880(14)	40(5)
H(7)	1429(17)	10229(16)	-2217(13)	33(4)
H(3)	3317(16)	8526(16)	-1068(14)	31(4)
H(5)	3719(17)	8868(17)	-2305(14)	35(5)
H(6)	924(18)	9793(17)	-1074(15)	40(5)
H(16)	8563(15)	6435(14)	3910(12)	18(4)
H(17)	9551(15)	5329(15)	3172(11)	20(4)
H(18)	10107(16)	7683(16)	3454(12)	28(4)
H(13)	7279(16)	5310(15)	3382(13)	28(4)
H(15)	5670(16)	7164(15)	346(13)	28(4)
H(20)	10499(17)	6397(15)	4948(13)	28(4)
H(21)	11345(17)	5270(17)	4217(13)	33(5)
H(29)	6280(16)	838(14)	6348(12)	25(4)
H(32)	4943(16)	479(15)	8376(12)	24(4)
H(30)	5293(15)	1937(15)	7062(11)	22(4)
H(31)	5875(16)	-661(16)	7667(12)	26(4)
H(33)	7767(19)	164(17)	7711(14)	43(5)
H(25)	1584(17)	1449(16)	4241(13)	33(5)
H(34)	6837(18)	1337(18)	8423(14)	41(5)
H(10)	1247(18)	8049(16)	-3442(13)	37(5)
H(9)	2737(19)	7055(19)	-3326(14)	46(5)
H(8)	121(19)	9613(17)	-2053(14)	44(5)
H(11)	2620(16)	8539(16)	-3611(13)	31(4)
H(19)	11073(17)	6620(15)	2706(13)	31(4)
H(24)	13020(20)	6330(20)	3653(17)	57(6)
H(23)	12910(20)	6158(19)	4876(16)	54(6)
H(22)	12224(19)	7510(20)	4362(15)	48(6)
H(27)	5266(18)	2471(17)	5364(14)	41(5)
H(26)	2429(17)	474(16)	5744(13)	34(5)
H(28)	4503(16)	3419(16)	3867(13)	30(4)
H(35)	6460(19)	-142(17)	9752(14)	39(5)
H(36)	7330(20)	-1290(20)	9068(16)	62(6)
H(37)	8040(20)	-310(20)	9515(16)	60(6)

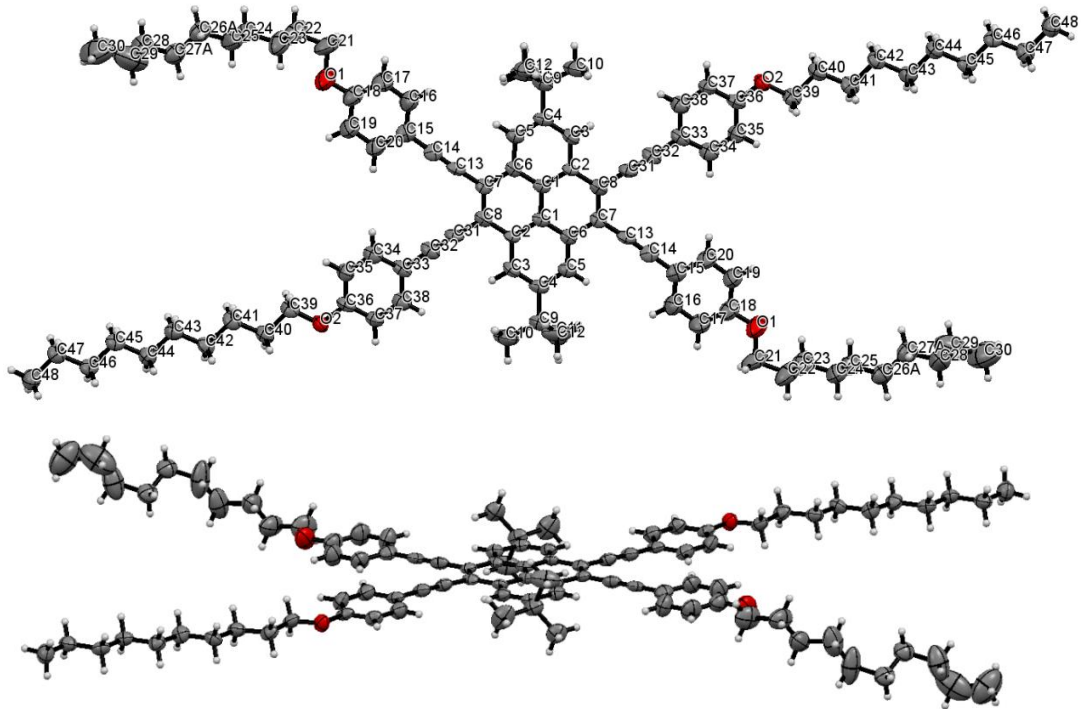


Abbildung 6.1: Einkristallstruktur von **13d**. Oben: Frontalansicht und unten: Seitenansicht.

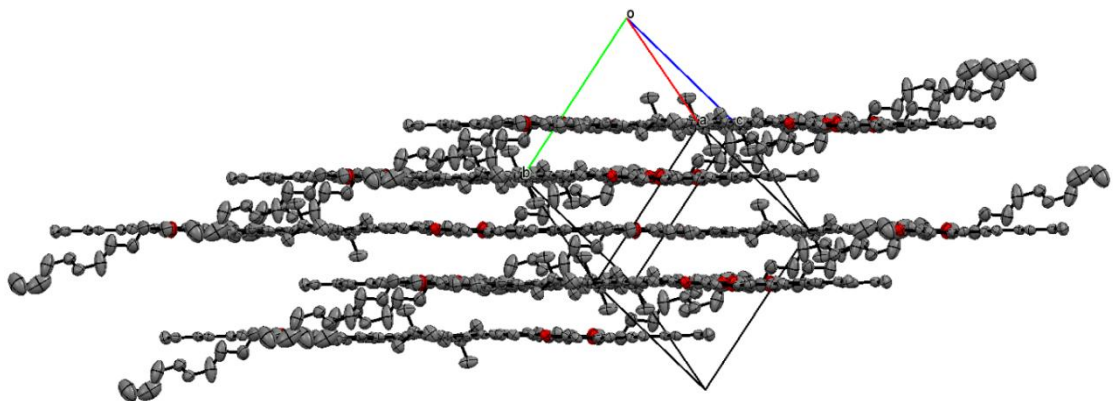


Abbildung 6.2: Molekulare Packung von **13d**. Einzelne Stichten im Abstand von 3.3 Å.

Tabelle 7.6: Daten der Kristallstruktur (-anpassung) von **13d**.

Identification code	sh4092	
Empirical formula	C ₄₈ H ₆₀ O ₂	
Formula weight	1339.94	
Temperature	122(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.701(3) Å	a = 76.316(9)°.
	b = 12.944(4) Å	b = 80.633(8)°.
	c = 17.212(5) Å	g = 74.795(9)°.
Volume	2014.7(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.103 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹	
F(000)	728	
Crystal size	0.696 x 0.322 x 0.028 mm ³	
Theta range for data collection	1.225 to 26.722°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -16<=k<=15, -20<=l<=21	
Reflections collected	16558	
Independent reflections	8277 [R(int) = 0.1055]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6433	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8277 / 57 / 476	
Goodness-of-fit on F ²	0.860	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1197	
R indices (all data)	R1 = 0.2736, wR2 = 0.1838	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.371 e.Å ⁻³	

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalent istrope Verschiebungsparameter (Å² x 10³) für **13d**. U(eq) ist definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	15289(4)	74(3)	4586(2)	20(1)
C(2)	16575(4)	-646(3)	4339(2)	18(1)
C(3)	17107(4)	-506(3)	3527(2)	23(1)
C(4)	16414(4)	315(3)	2950(2)	22(1)
C(5)	15167(4)	1031(3)	3204(2)	24(1)
C(6)	14591(4)	929(3)	4011(2)	20(1)
C(7)	13267(4)	1669(3)	4267(2)	21(1)
C(8)	12726(4)	1527(3)	5068(2)	21(1)

C(9)	16906(5)	400(3)	2048(2)	30(1)
C(10)	18388(5)	-339(3)	1883(2)	48(1)
C(11)	15817(5)	54(4)	1665(2)	49(1)
C(12)	16953(4)	1581(3)	1633(2)	36(1)
C(13)	12580(4)	2538(3)	3679(2)	24(1)
C(14)	12035(5)	3254(3)	3152(2)	25(1)
C(15)	11398(5)	4103(3)	2526(2)	29(1)
C(16)	12075(5)	4242(3)	1754(2)	40(1)
C(17)	11447(5)	5051(4)	1144(3)	44(1)
C(18)	10134(5)	5739(4)	1311(3)	38(1)
O(1)	9424(3)	6565(2)	748(2)	50(1)
C(19)	9451(5)	5627(4)	2087(3)	41(1)
C(20)	10066(5)	4811(3)	2691(2)	36(1)
C(21)	10048(5)	6670(4)	-77(2)	54(2)
C(22)	9040(5)	7592(4)	-571(3)	54(2)
C(23)	8896(5)	8694(4)	-372(3)	50(1)
C(24)	7824(5)	9622(4)	-816(3)	61(2)
C(25)	7776(6)	10731(4)	-665(3)	74(2)
C(26A)	6986(8)	11900(6)	-1047(5)	40(2)
C(27A)	5395(8)	12017(6)	-670(5)	40(2)
C(26B)	6282(8)	11427(6)	-966(5)	42(2)
C(27B)	6091(8)	12574(6)	-767(5)	42(2)
C(28)	4584(6)	13232(5)	-1033(3)	72(2)
C(29)	4534(7)	14248(6)	-751(3)	94(2)
C(30)	3478(7)	15204(4)	-1115(3)	95(2)
C(31)	11432(5)	2273(3)	5318(2)	23(1)
C(32)	10366(5)	2867(3)	5553(2)	26(1)
C(33)	9060(4)	3559(3)	5846(2)	24(1)
C(34)	8306(5)	4460(3)	5336(2)	30(1)
C(35)	7019(4)	5097(3)	5619(2)	30(1)
C(36)	6469(5)	4852(3)	6417(2)	23(1)
O(2)	5199(3)	5427(2)	6741(2)	28(1)
C(37)	7222(4)	3985(3)	6932(2)	26(1)
C(38)	8489(4)	3343(3)	6650(2)	31(1)
C(39)	4346(4)	6281(3)	6208(2)	28(1)
C(40)	2992(4)	6795(3)	6690(2)	28(1)
C(41)	2056(4)	7737(3)	6172(2)	29(1)
C(42)	736(4)	8346(3)	6637(2)	27(1)
C(43)	-159(4)	9318(3)	6116(2)	30(1)
C(44)	-1466(4)	9943(3)	6578(2)	29(1)
C(45)	-2358(4)	10919(3)	6055(2)	27(1)
C(46)	-3704(4)	11505(3)	6520(2)	27(1)
C(47)	-4594(4)	12504(3)	6015(2)	30(1)
C(48)	-5921(4)	13071(3)	6503(2)	37(1)

Tabelle 7.8: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **13d**.

C(1)-C(6)	1.404(5)	C(24)-C(25)	1.506(6)
C(1)-C(2)	1.418(5)	C(24)-H(24A)	0.9900
C(1)-C(1)#1	1.430(6)	C(24)-H(24B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.395(4)	C(25)-C(26A)	1.547(6)
C(2)-C(8)#1	1.439(5)	C(25)-C(26B)	1.587(6)
C(3)-C(4)	1.382(5)	C(25)-H(25A)	0.9900
C(3)-H(3)	0.9500	C(25)-H(25B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.395(5)	C(25)-H(25C)	0.9900
C(4)-C(9)	1.534(5)	C(25)-H(25D)	0.9900
C(5)-C(6)	1.399(4)	C(26A)-C(27A)	1.557(7)
C(5)-H(5)	0.9500	C(26A)-H(26A)	0.9900
C(6)-C(7)	1.460(5)	C(26A)-H(26B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.380(5)	C(27A)-C(28)	1.590(6)
C(7)-C(13)	1.422(5)	C(27A)-H(27A)	0.9900
C(8)-C(2)#1	1.439(5)	C(27A)-H(27B)	0.9900
C(8)-C(31)	1.441(5)	C(26B)-C(27B)	1.559(7)
C(9)-C(10)	1.529(5)	C(26B)-H(26C)	0.9900
C(9)-C(12)	1.536(5)	C(26B)-H(26D)	0.9900
C(9)-C(11)	1.537(5)	C(27B)-C(28)	1.566(6)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(27B)-H(27C)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9800	C(27B)-H(27D)	0.9900
C(10)-H(10C)	0.9800	C(28)-C(29)	1.493(7)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9900
C(11)-H(11C)	0.9800	C(28)-H(28C)	0.9900
C(12)-H(12A)	0.9800	C(28)-H(28D)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9800	C(29)-C(30)	1.467(7)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9900
C(13)-C(14)	1.209(5)	C(29)-H(29B)	0.9900
C(14)-C(15)	1.432(6)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.377(5)	C(30)-H(30B)	0.9800
C(15)-C(20)	1.404(5)	C(30)-H(30C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.386(5)	C(31)-C(32)	1.191(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(32)-C(33)	1.440(5)
C(17)-C(18)	1.381(6)	C(33)-C(34)	1.394(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(33)-C(38)	1.396(5)
C(18)-O(1)	1.378(5)	C(34)-C(35)	1.389(5)
C(18)-C(19)	1.383(5)	C(34)-H(34)	0.9500
O(1)-C(21)	1.439(4)	C(35)-C(36)	1.385(5)
C(19)-C(20)	1.379(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(19)-H(19)	0.9500	C(36)-O(2)	1.369(4)
C(20)-H(20)	0.9500	C(36)-C(37)	1.374(5)
C(21)-C(22)	1.510(6)	O(2)-C(39)	1.427(4)
C(21)-H(21A)	0.9900	C(37)-C(38)	1.378(5)
C(21)-H(21B)	0.9900	C(37)-H(37)	0.9500
C(22)-C(23)	1.511(5)	C(38)-H(38)	0.9500
C(22)-H(22A)	0.9900	C(39)-C(40)	1.518(5)
C(22)-H(22B)	0.9900	C(39)-H(39A)	0.9900
C(23)-C(24)	1.510(5)	C(39)-H(39B)	0.9900
C(23)-H(23A)	0.9900	C(40)-C(41)	1.508(5)
C(23)-H(23B)	0.9900	C(40)-H(40A)	0.9900

C(40)-H(40B)	0.9900	C(4)-C(9)-C(11)	108.4(3)
C(41)-C(42)	1.528(5)	C(12)-C(9)-C(11)	108.1(4)
C(41)-H(41A)	0.9900	C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
C(41)-H(41B)	0.9900	C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
C(42)-C(43)	1.512(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(42)-H(42A)	0.9900	C(9)-C(10)-H(10C)	109.5
C(42)-H(42B)	0.9900	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(43)-C(44)	1.527(5)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(43)-H(43A)	0.9900	C(9)-C(11)-H(11A)	109.5
C(43)-H(43B)	0.9900	C(9)-C(11)-H(11B)	109.5
C(44)-C(45)	1.516(5)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(44)-H(44A)	0.9900	C(9)-C(11)-H(11C)	109.5
C(44)-H(44B)	0.9900	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(45)-C(46)	1.533(5)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(45)-H(45A)	0.9900	C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(45)-H(45B)	0.9900	C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
C(46)-C(47)	1.517(5)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(46)-H(46A)	0.9900	C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
C(46)-H(46B)	0.9900	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(47)-C(48)	1.531(5)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(47)-H(47A)	0.9900	C(14)-C(13)-C(7)	177.1(5)
C(47)-H(47B)	0.9900	C(13)-C(14)-C(15)	179.6(5)
C(48)-H(48A)	0.9800	C(16)-C(15)-C(20)	118.7(4)
C(48)-H(48B)	0.9800	C(16)-C(15)-C(14)	120.9(4)
C(48)-H(48C)	0.9800	C(20)-C(15)-C(14)	120.4(4)
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.9(5)
C(6)-C(1)-C(1)#1	120.5(5)	C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(2)-C(1)-C(1)#1	120.2(5)	C(17)-C(16)-H(16)	119.5
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(4)	C(18)-C(17)-C(16)	119.9(4)
C(3)-C(2)-C(8)#1	121.6(4)	C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(1)-C(2)-C(8)#1	118.9(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(4)-C(3)-C(2)	122.0(4)	O(1)-C(18)-C(17)	124.2(4)
C(4)-C(3)-H(3)	119.0	O(1)-C(18)-C(19)	115.8(5)
C(2)-C(3)-H(3)	119.0	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	117.9(4)	C(18)-O(1)-C(21)	117.8(4)
C(3)-C(4)-C(9)	122.1(4)	C(20)-C(19)-C(18)	120.1(5)
C(5)-C(4)-C(9)	119.7(4)	C(20)-C(19)-H(19)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(4)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0
C(4)-C(5)-H(5)	118.8	C(19)-C(20)-C(15)	120.4(4)
C(6)-C(5)-H(5)	118.8	C(19)-C(20)-H(20)	119.8
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(4)	C(15)-C(20)-H(20)	119.8
C(5)-C(6)-C(7)	121.9(4)	O(1)-C(21)-C(22)	107.3(4)
C(1)-C(6)-C(7)	119.2(3)	O(1)-C(21)-H(21A)	110.3
C(8)-C(7)-C(13)	121.6(4)	C(22)-C(21)-H(21A)	110.3
C(8)-C(7)-C(6)	119.9(4)	O(1)-C(21)-H(21B)	110.3
C(13)-C(7)-C(6)	118.5(4)	C(22)-C(21)-H(21B)	110.3
C(7)-C(8)-C(2)#1	121.3(4)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.5
C(7)-C(8)-C(31)	119.5(4)	C(21)-C(22)-C(23)	113.5(4)
C(2)#1-C(8)-C(31)	119.1(3)	C(21)-C(22)-H(22A)	108.9
C(10)-C(9)-C(4)	112.6(4)	C(23)-C(22)-H(22A)	108.9
C(10)-C(9)-C(12)	108.3(3)	C(21)-C(22)-H(22B)	108.9
C(4)-C(9)-C(12)	111.0(3)	C(23)-C(22)-H(22B)	108.9
C(10)-C(9)-C(11)	108.2(3)	H(22A)-C(22)-H(22B)	107.7

C(24)-C(23)-C(22)	115.0(4)	C(27A)-C(28)-H(28B)	105.5
C(24)-C(23)-H(23A)	108.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	106.0
C(22)-C(23)-H(23A)	108.5	C(29)-C(28)-H(28C)	112.3
C(24)-C(23)-H(23B)	108.5	C(27B)-C(28)-H(28C)	112.3
C(22)-C(23)-H(23B)	108.5	C(29)-C(28)-H(28D)	112.3
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.5	C(27B)-C(28)-H(28D)	112.3
C(25)-C(24)-C(23)	114.6(4)	H(28C)-C(28)-H(28D)	109.9
C(25)-C(24)-H(24A)	108.6	C(30)-C(29)-C(28)	113.5(5)
C(23)-C(24)-H(24A)	108.6	C(30)-C(29)-H(29A)	108.9
C(25)-C(24)-H(24B)	108.6	C(28)-C(29)-H(29A)	108.9
C(23)-C(24)-H(24B)	108.6	C(30)-C(29)-H(29B)	108.9
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.6	C(28)-C(29)-H(29B)	108.9
C(24)-C(25)-C(26A)	132.4(6)	H(29A)-C(29)-H(29B)	107.7
C(24)-C(25)-C(26B)	101.9(5)	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25A)	104.1	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
C(26A)-C(25)-H(25A)	104.1	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	104.1	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
C(26A)-C(25)-H(25B)	104.1	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	105.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	111.4	C(32)-C(31)-C(8)	177.6(5)
C(26B)-C(25)-H(25C)	111.4	C(31)-C(32)-C(33)	178.4(4)
C(24)-C(25)-H(25D)	111.4	C(34)-C(33)-C(38)	117.5(4)
C(26B)-C(25)-H(25D)	111.4	C(34)-C(33)-C(32)	121.3(4)
H(25C)-C(25)-H(25D)	109.3	C(38)-C(33)-C(32)	121.2(4)
C(25)-C(26A)-C(27A)	105.3(6)	C(35)-C(34)-C(33)	120.7(4)
C(25)-C(26A)-H(26A)	110.7	C(35)-C(34)-H(34)	119.6
C(27A)-C(26A)-H(26A)	110.7	C(33)-C(34)-H(34)	119.6
C(25)-C(26A)-H(26B)	110.7	C(36)-C(35)-C(34)	120.4(4)
C(27A)-C(26A)-H(26B)	110.7	C(36)-C(35)-H(35)	119.8
H(26A)-C(26A)-H(26B)	108.8	C(34)-C(35)-H(35)	119.8
C(26A)-C(27A)-C(28)	105.8(6)	O(2)-C(36)-C(37)	116.5(4)
C(26A)-C(27A)-H(27A)	110.6	O(2)-C(36)-C(35)	124.0(4)
C(28)-C(27A)-H(27A)	110.6	C(37)-C(36)-C(35)	119.5(4)
C(26A)-C(27A)-H(27B)	110.6	C(36)-O(2)-C(39)	117.6(3)
C(28)-C(27A)-H(27B)	110.6	C(36)-C(37)-C(38)	120.2(4)
H(27A)-C(27A)-H(27B)	108.7	C(36)-C(37)-H(37)	119.9
C(27B)-C(26B)-C(25)	105.1(6)	C(38)-C(37)-H(37)	119.9
C(27B)-C(26B)-H(26C)	110.7	C(37)-C(38)-C(33)	121.6(4)
C(25)-C(26B)-H(26C)	110.7	C(37)-C(38)-H(38)	119.2
C(27B)-C(26B)-H(26D)	110.7	C(33)-C(38)-H(38)	119.2
C(25)-C(26B)-H(26D)	110.7	O(2)-C(39)-C(40)	108.6(3)
H(26C)-C(26B)-H(26D)	108.8	O(2)-C(39)-H(39A)	110.0
C(26B)-C(27B)-C(28)	104.5(6)	C(40)-C(39)-H(39A)	110.0
C(26B)-C(27B)-H(27C)	110.9	O(2)-C(39)-H(39B)	110.0
C(28)-C(27B)-H(27C)	110.9	C(40)-C(39)-H(39B)	110.0
C(26B)-C(27B)-H(27D)	110.9	H(39A)-C(39)-H(39B)	108.3
C(28)-C(27B)-H(27D)	110.9	C(41)-C(40)-C(39)	111.9(3)
H(27C)-C(27B)-H(27D)	108.9	C(41)-C(40)-H(40A)	109.2
C(29)-C(28)-C(27B)	97.3(5)	C(39)-C(40)-H(40A)	109.2
C(29)-C(28)-C(27A)	127.4(6)	C(41)-C(40)-H(40B)	109.2
C(29)-C(28)-H(28A)	105.5	C(39)-C(40)-H(40B)	109.2
C(27A)-C(28)-H(28A)	105.5	H(40A)-C(40)-H(40B)	107.9
C(29)-C(28)-H(28B)	105.5	C(40)-C(41)-C(42)	114.2(3)

C(40)-C(41)-H(41A)	108.7	C(44)-C(45)-H(45A)	108.9
C(42)-C(41)-H(41A)	108.7	C(46)-C(45)-H(45A)	108.9
C(40)-C(41)-H(41B)	108.7	C(44)-C(45)-H(45B)	108.9
C(42)-C(41)-H(41B)	108.7	C(46)-C(45)-H(45B)	108.9
H(41A)-C(41)-H(41B)	107.6	H(45A)-C(45)-H(45B)	107.7
C(43)-C(42)-C(41)	113.7(3)	C(47)-C(46)-C(45)	114.4(3)
C(43)-C(42)-H(42A)	108.8	C(47)-C(46)-H(46A)	108.7
C(41)-C(42)-H(42A)	108.8	C(45)-C(46)-H(46A)	108.7
C(43)-C(42)-H(42B)	108.8	C(47)-C(46)-H(46B)	108.7
C(41)-C(42)-H(42B)	108.8	C(45)-C(46)-H(46B)	108.7
H(42A)-C(42)-H(42B)	107.7	H(46A)-C(46)-H(46B)	107.6
C(42)-C(43)-C(44)	114.1(3)	C(46)-C(47)-C(48)	112.8(3)
C(42)-C(43)-H(43A)	108.7	C(46)-C(47)-H(47A)	109.0
C(44)-C(43)-H(43A)	108.7	C(48)-C(47)-H(47A)	109.0
C(42)-C(43)-H(43B)	108.7	C(46)-C(47)-H(47B)	109.0
C(44)-C(43)-H(43B)	108.7	C(48)-C(47)-H(47B)	109.0
H(43A)-C(43)-H(43B)	107.6	H(47A)-C(47)-H(47B)	107.8
C(45)-C(44)-C(43)	113.9(3)	C(47)-C(48)-H(48A)	109.5
C(45)-C(44)-H(44A)	108.8	C(47)-C(48)-H(48B)	109.5
C(43)-C(44)-H(44A)	108.8	H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5
C(45)-C(44)-H(44B)	108.8	C(47)-C(48)-H(48C)	109.5
C(43)-C(44)-H(44B)	108.8	H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5
H(44A)-C(44)-H(44B)	107.7	H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5
C(44)-C(45)-C(46)	113.3(3)		

Symmetrische Transformationen verwendet um äquivalente Atome zu erzeugen:

#1 -x+3,-y,-z+1

Tabelle 7.9: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **13d**. Der anisotrope Verschiebungsfaktor beinhaltet die Form: $-2p^2[h^2a^2U^{11} + \dots + 2hka*b*U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	19(3)	24(3)	20(2)	-9(2)	3(2)	-12(2)
C(2)	16(3)	22(2)	17(2)	-6(2)	4(2)	-10(2)
C(3)	21(3)	22(3)	27(3)	-9(2)	6(2)	-8(2)
C(4)	27(3)	25(3)	20(2)	-10(2)	6(2)	-15(2)
C(5)	26(3)	25(3)	23(2)	-8(2)	2(2)	-10(2)
C(6)	19(3)	21(2)	23(2)	-9(2)	-1(2)	-10(2)
C(7)	22(3)	18(2)	25(2)	-5(2)	1(2)	-11(2)
C(8)	22(3)	22(2)	25(2)	-11(2)	1(2)	-11(2)
C(9)	34(3)	29(3)	27(2)	-11(2)	8(2)	-11(2)
C(10)	61(4)	44(3)	30(3)	-8(2)	16(3)	-10(3)
C(11)	58(4)	76(4)	27(3)	-19(2)	7(2)	-40(3)
C(12)	40(3)	38(3)	26(2)	-4(2)	6(2)	-11(3)
C(13)	23(3)	29(3)	22(2)	-10(2)	8(2)	-14(2)
C(14)	22(3)	30(3)	28(3)	-5(2)	-1(2)	-17(2)
C(15)	34(3)	29(3)	30(3)	-7(2)	-5(2)	-14(3)
C(16)	47(4)	31(3)	36(3)	-1(2)	-5(3)	-1(3)
C(17)	44(4)	42(3)	36(3)	4(3)	4(3)	-9(3)
C(18)	44(4)	34(3)	35(3)	3(3)	-9(3)	-14(3)
O(1)	44(2)	52(2)	43(2)	14(2)	-8(2)	-12(2)

C(19)	39(3)	41(3)	36(3)	4(2)	-3(3)	-5(3)
C(20)	35(3)	35(3)	32(3)	4(2)	-2(2)	-11(3)
C(21)	69(4)	63(4)	27(3)	9(3)	-8(3)	-26(3)
C(22)	66(4)	53(4)	45(3)	15(3)	-22(3)	-28(3)
C(23)	46(4)	48(3)	50(3)	10(3)	-12(3)	-16(3)
C(24)	49(4)	75(4)	35(3)	11(3)	-1(3)	4(4)
C(25)	83(5)	65(4)	35(3)	6(3)	7(3)	27(4)
C(26A)	44(5)	42(5)	36(3)	-6(3)	-10(3)	-14(4)
C(27A)	42(5)	44(5)	38(3)	-7(3)	-10(3)	-13(4)
C(26B)	46(5)	42(5)	37(3)	-5(3)	-7(3)	-10(4)
C(27B)	45(5)	44(5)	37(3)	-7(3)	-9(3)	-11(4)
C(28)	59(4)	97(5)	41(3)	-11(3)	-10(3)	16(4)
C(29)	68(5)	157(8)	70(5)	-49(5)	10(4)	-37(5)
C(30)	147(7)	68(5)	60(4)	1(3)	-8(4)	-20(5)
C(31)	28(3)	22(3)	20(2)	-6(2)	6(2)	-12(2)
C(32)	26(3)	24(3)	32(3)	-10(2)	6(2)	-12(2)
C(33)	24(3)	21(2)	31(2)	-12(2)	8(2)	-12(2)
C(34)	34(3)	25(3)	32(3)	-6(2)	2(2)	-11(2)
C(35)	34(3)	20(3)	31(3)	-3(2)	2(2)	-3(2)
C(36)	28(3)	19(3)	25(2)	-10(2)	8(2)	-11(2)
O(2)	24(2)	26(2)	31(2)	-5(1)	4(2)	-2(2)
C(37)	28(3)	27(3)	23(2)	-6(2)	6(2)	-9(2)
C(38)	32(3)	28(3)	32(3)	-6(2)	1(2)	-9(2)
C(39)	29(3)	21(3)	32(3)	-4(2)	4(2)	-10(2)
C(40)	31(3)	23(3)	32(3)	-9(2)	4(2)	-8(2)
C(41)	25(3)	29(3)	34(3)	-7(2)	1(2)	-12(2)
C(42)	20(3)	33(3)	30(2)	-8(2)	1(2)	-9(2)
C(43)	32(3)	30(3)	28(2)	-8(2)	-1(2)	-8(2)
C(44)	30(3)	26(3)	31(3)	-8(2)	-2(2)	-7(2)
C(45)	29(3)	28(3)	28(2)	-6(2)	1(2)	-14(2)
C(46)	28(3)	27(3)	27(2)	-3(2)	1(2)	-13(2)
C(47)	27(3)	31(3)	35(3)	-8(2)	-2(2)	-11(2)
C(48)	36(3)	32(3)	40(3)	-6(2)	-4(2)	-3(3)

6.2 Diagramme

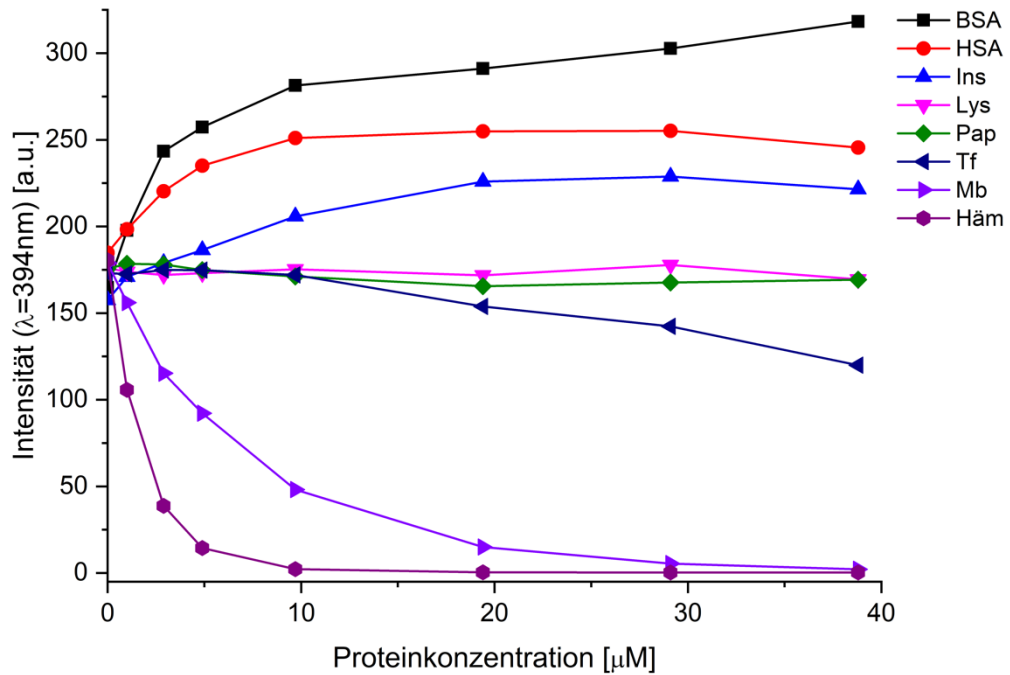


Abbildung 6.3: Fluorometrische Titration der Monomeremission von (45) (0.05 g/L) mit verschiedenen Proteinen (pH = 7.0, 15 mM PBS, 50 mM NaCl).

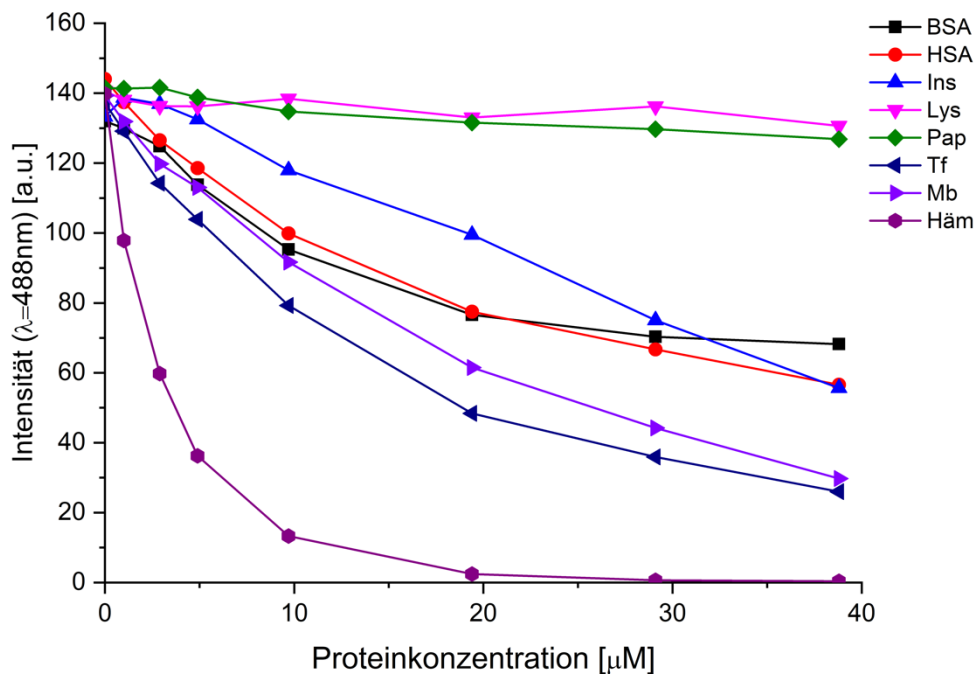


Abbildung 6.4: Fluorometrische Titration der Excimeremission von (45) (0.05 g/L) mit verschiedenen Proteinen (pH = 7.0, 15 mM PBS, 50 mM NaCl).

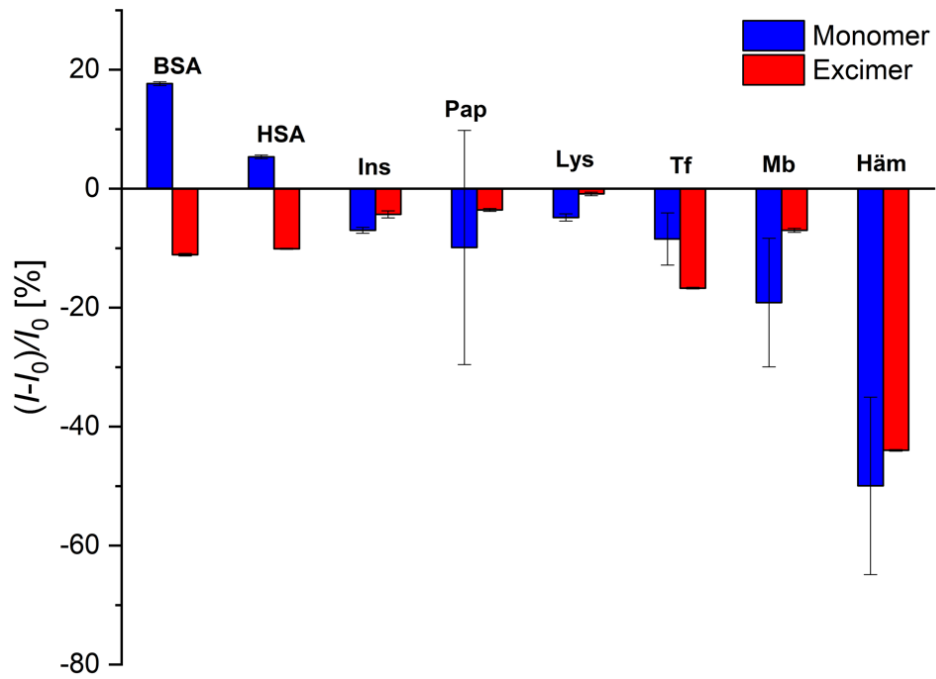


Abbildung 6.5: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (2 μm) mit (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

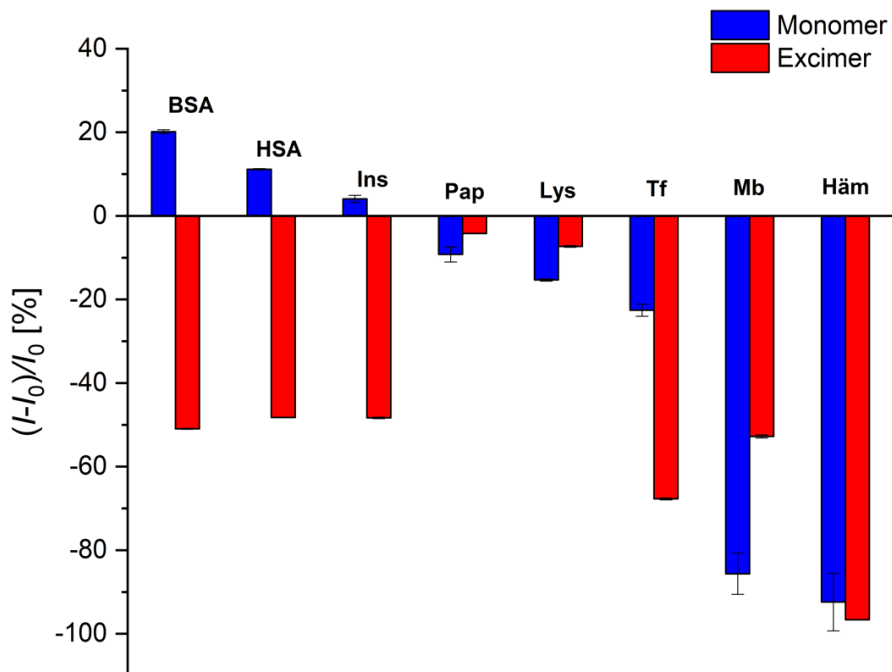


Abbildung 6.6: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (20 μm) mit (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

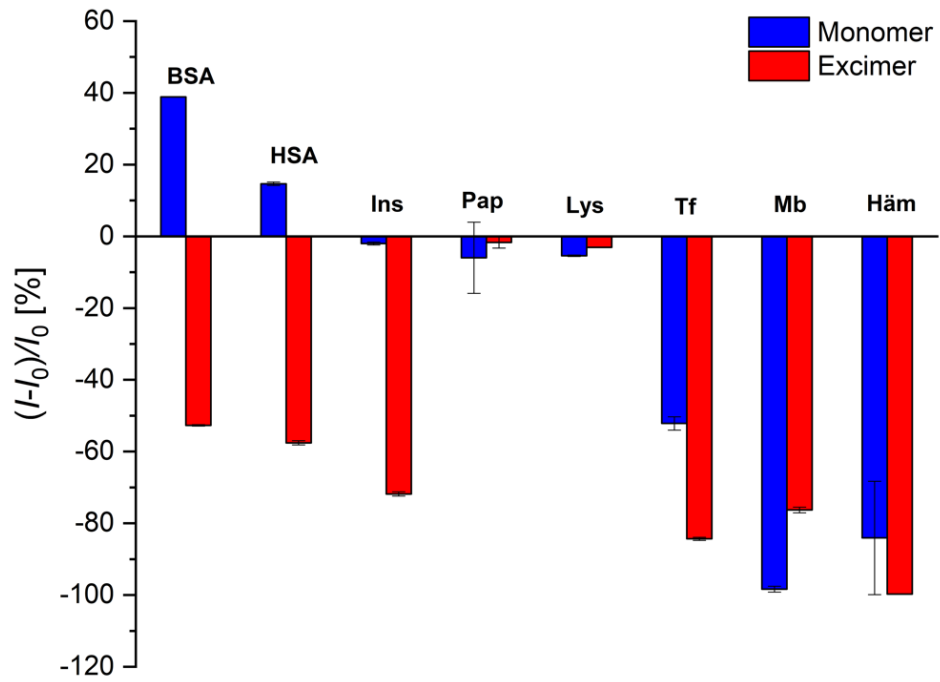


Abbildung 6.7: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (50 μM) mit (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mm NaCl.

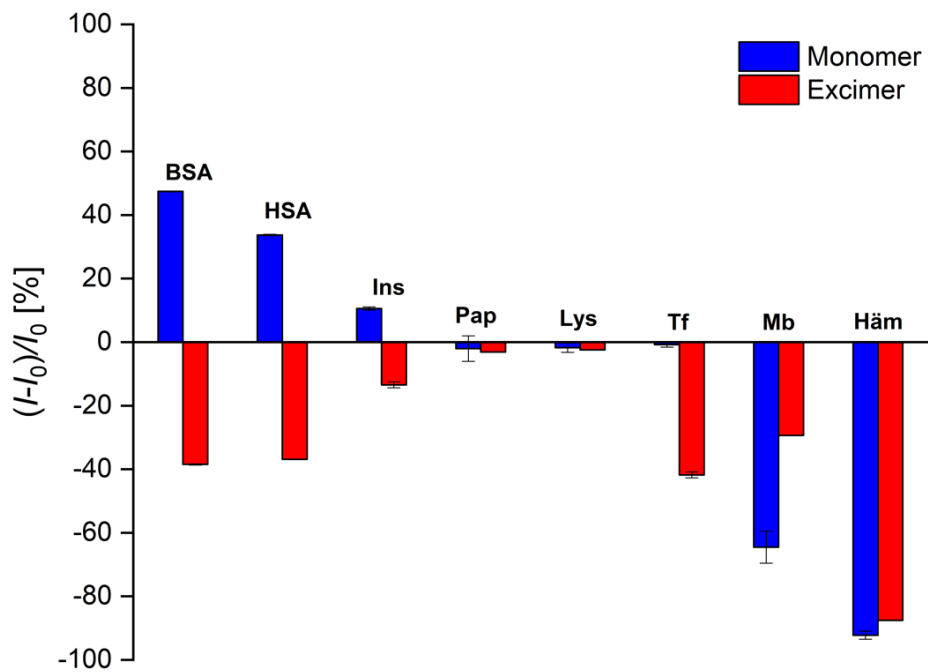


Abbildung 6.8: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (46) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mm NaCl.

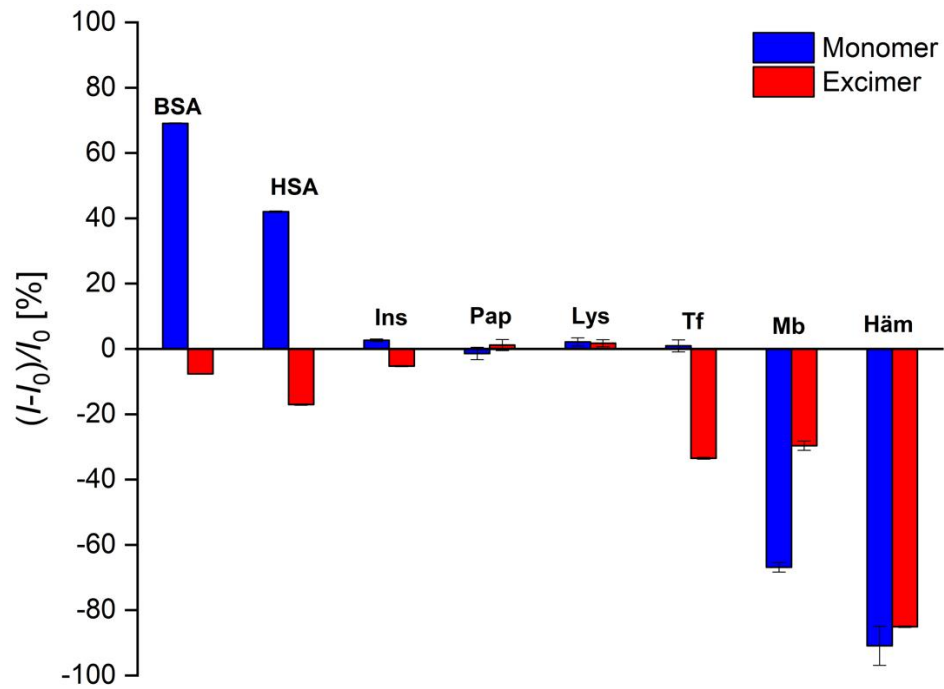


Abbildung 6.9: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (47) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

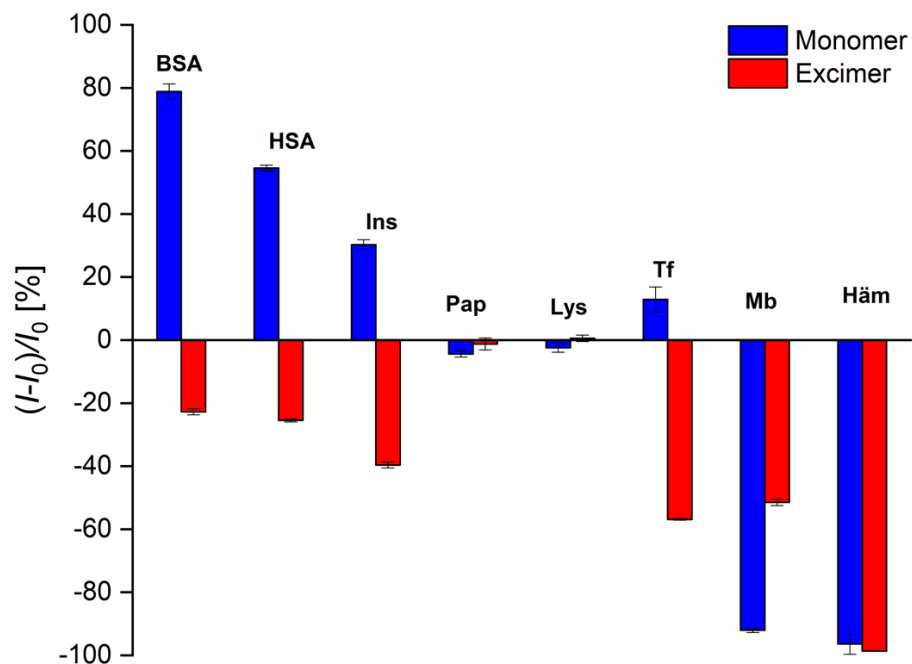


Abbildung 6.10: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (48) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

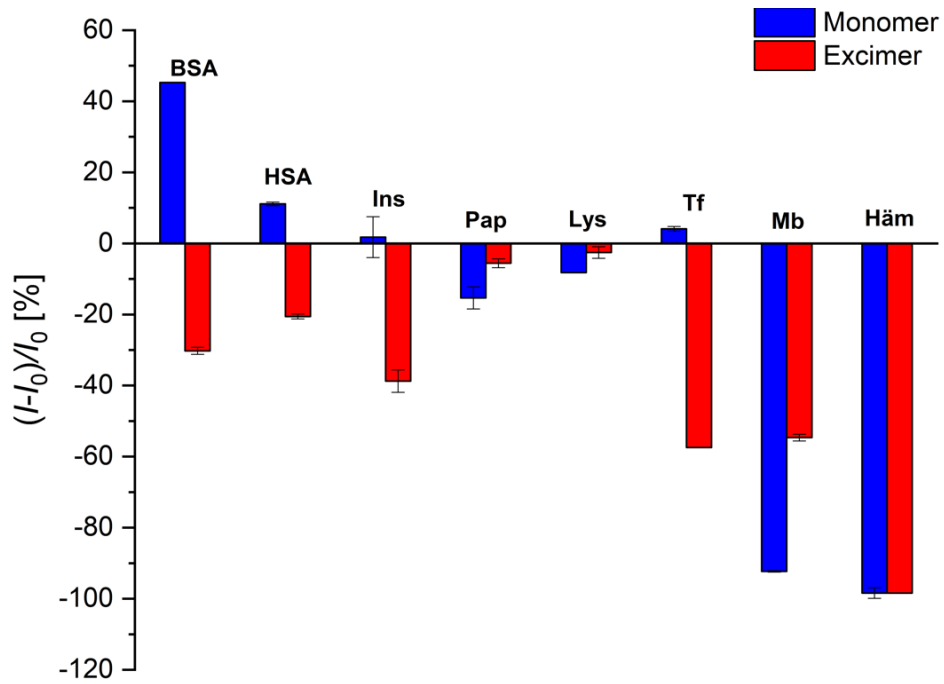


Abbildung 6.11: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μm) mit (49) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

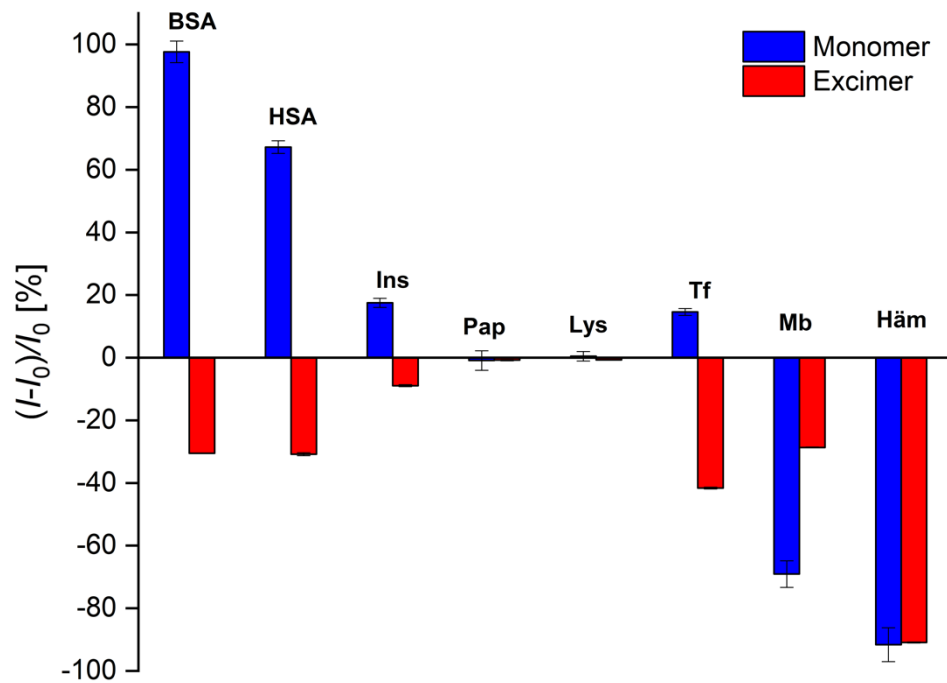


Abbildung 6.12: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μm) mit (50) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

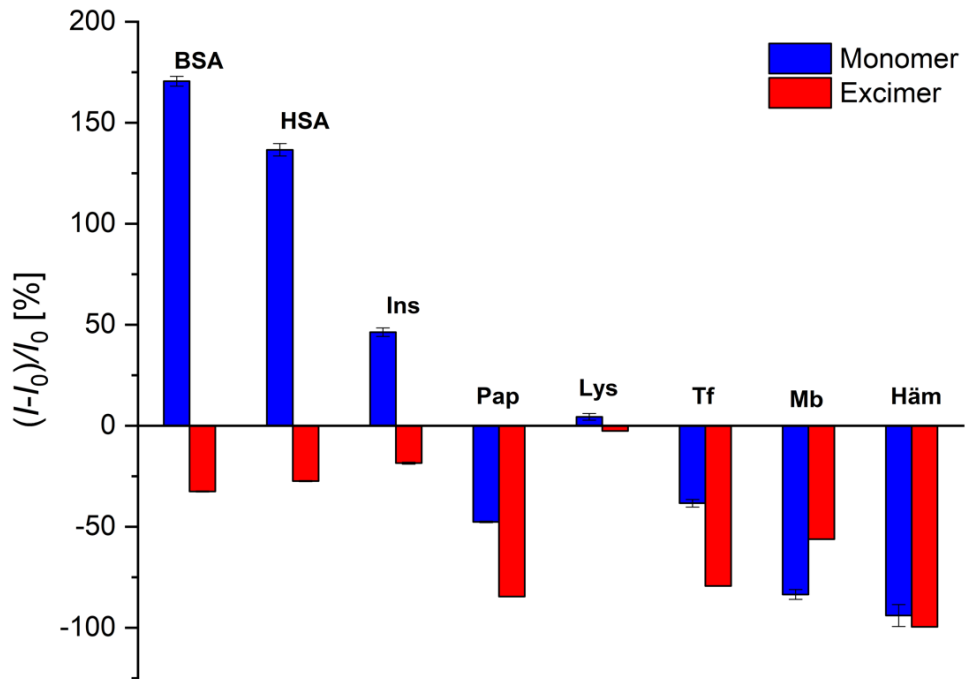


Abbildung 6.13: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (51) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

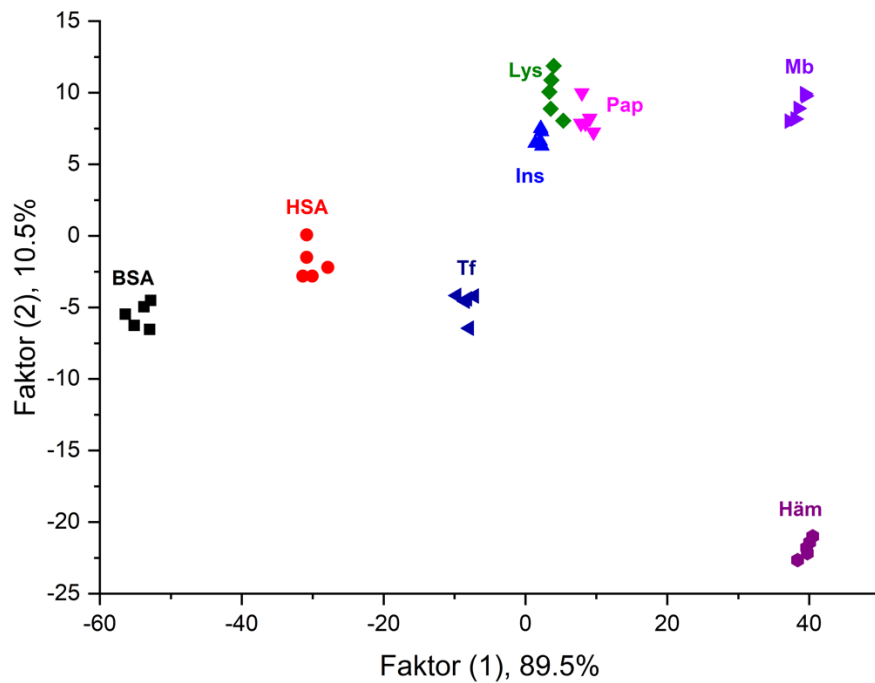


Abbildung 6.14: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (45) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (2 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

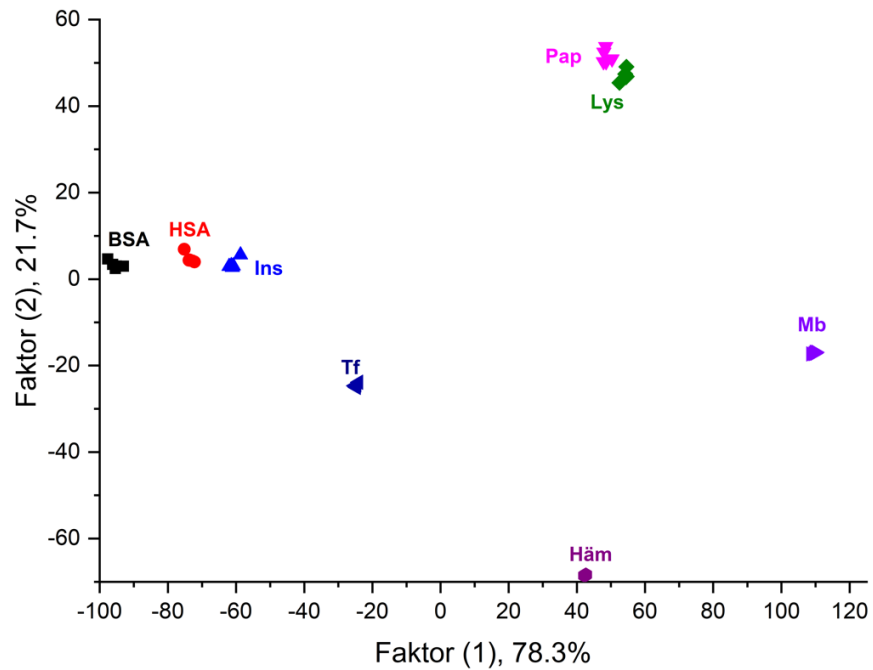


Abbildung 6.15: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (45) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (20 µM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

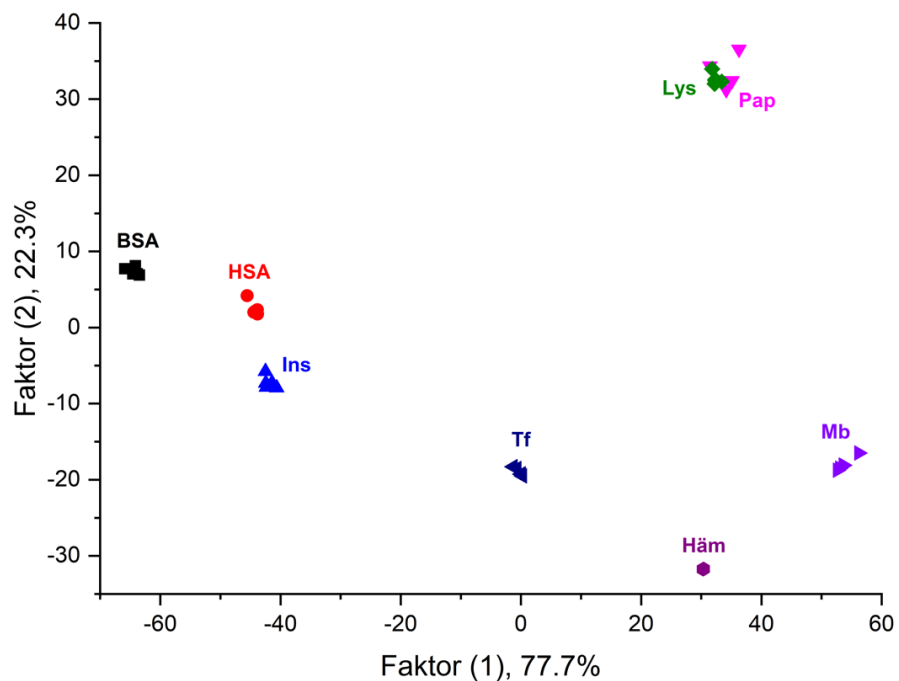


Abbildung 6.16: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (45) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (50 µM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

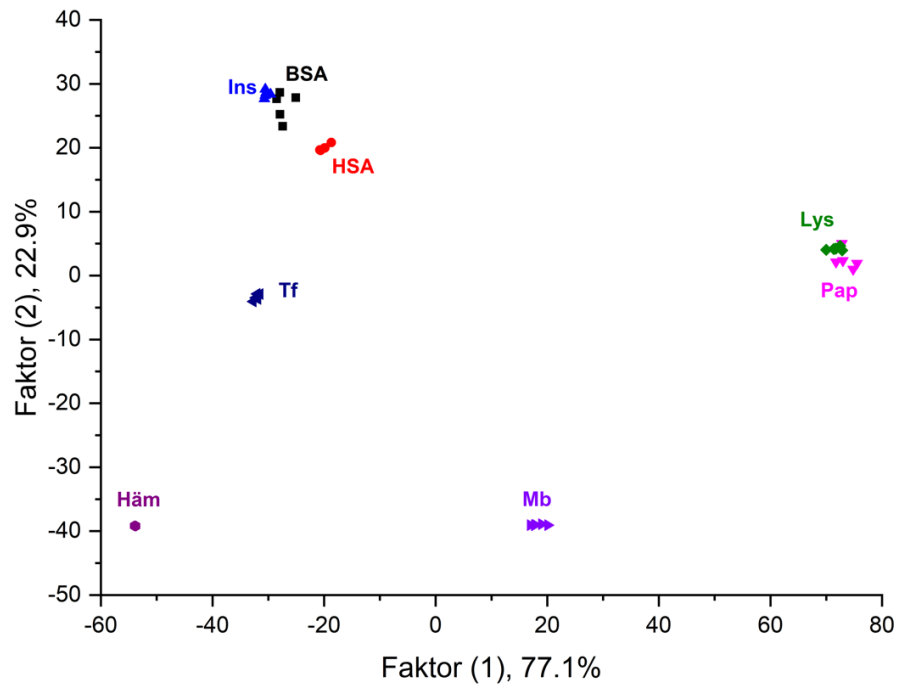


Abbildung 6.17: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (46) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μ m) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

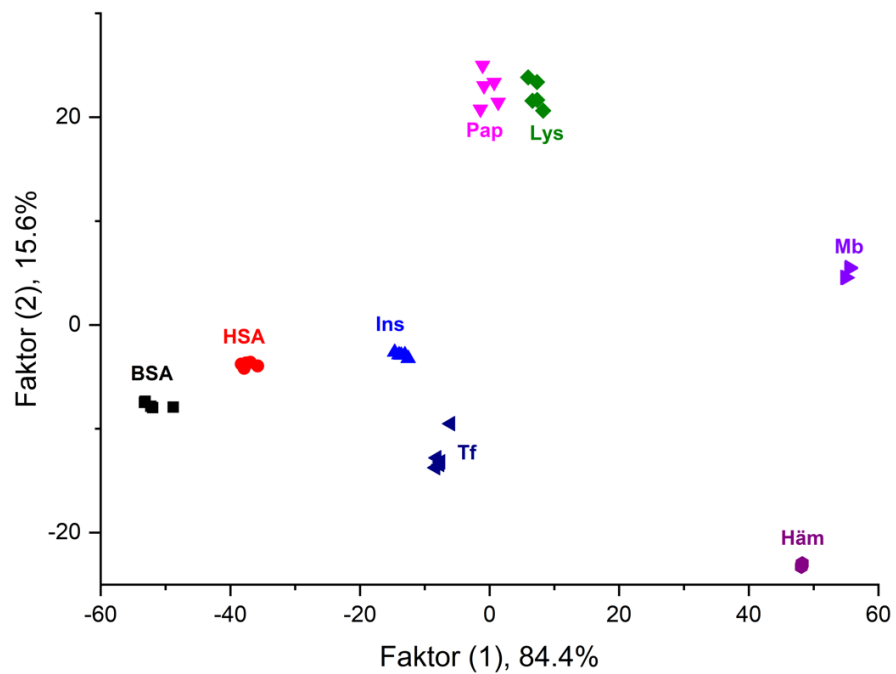


Abbildung 6.18: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (47) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μ m) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

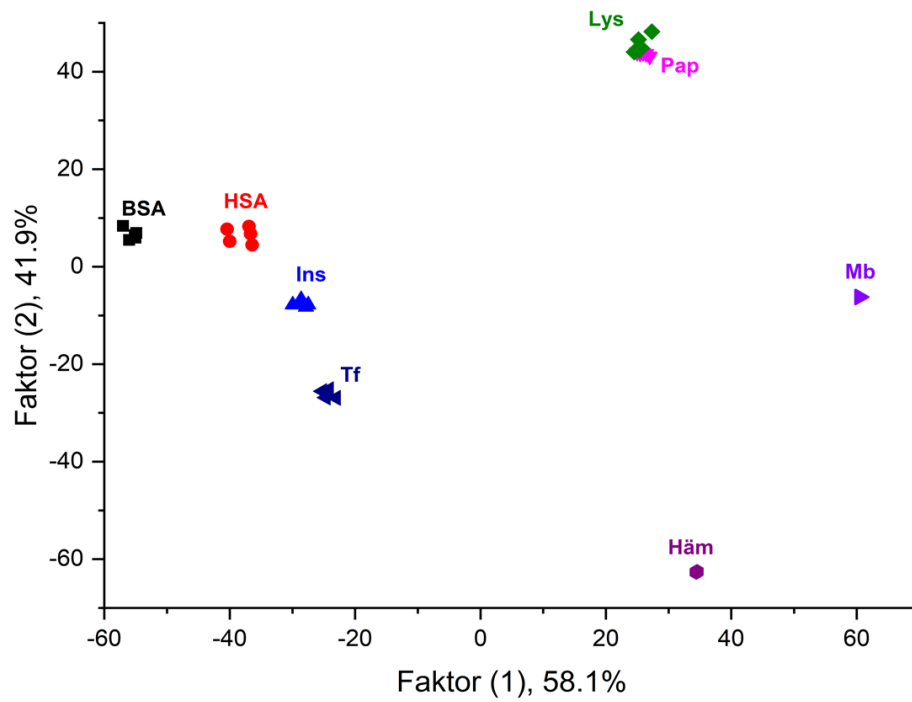


Abbildung 6.19: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (48) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μm) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

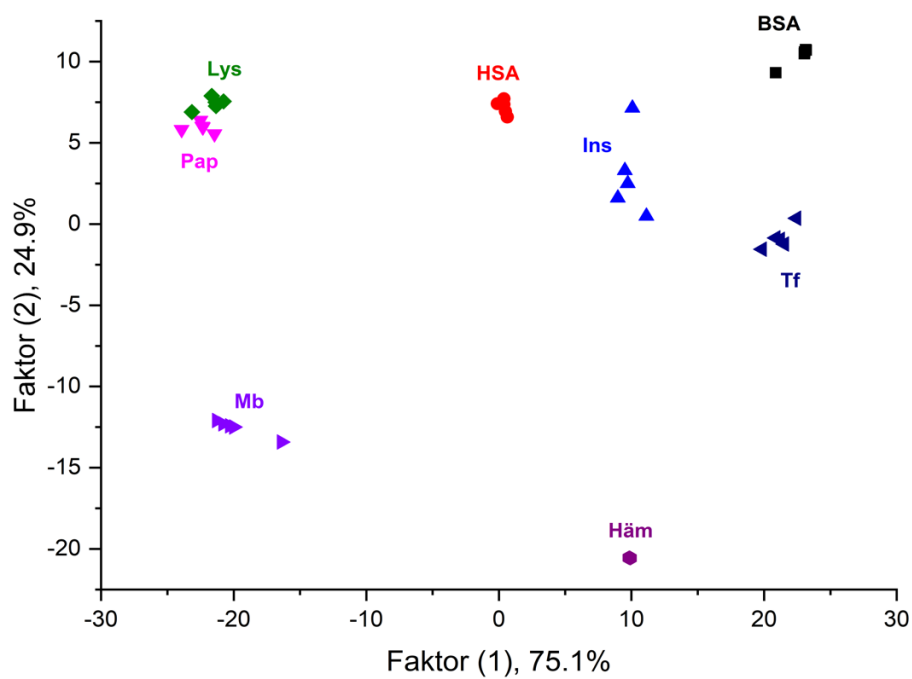


Abbildung 6.20: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (49) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μm) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

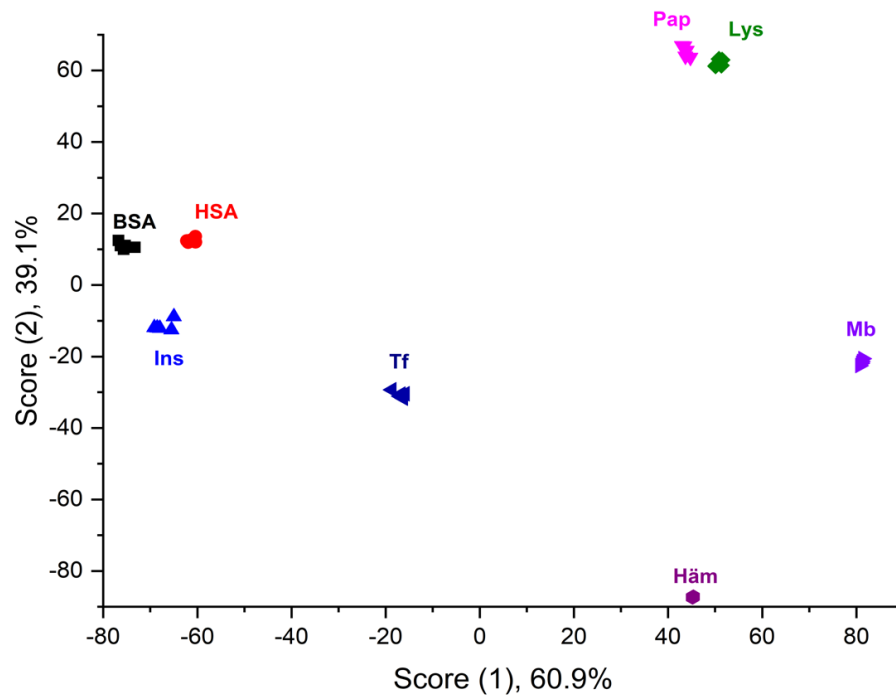


Abbildung 6.21: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (50) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μ M) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

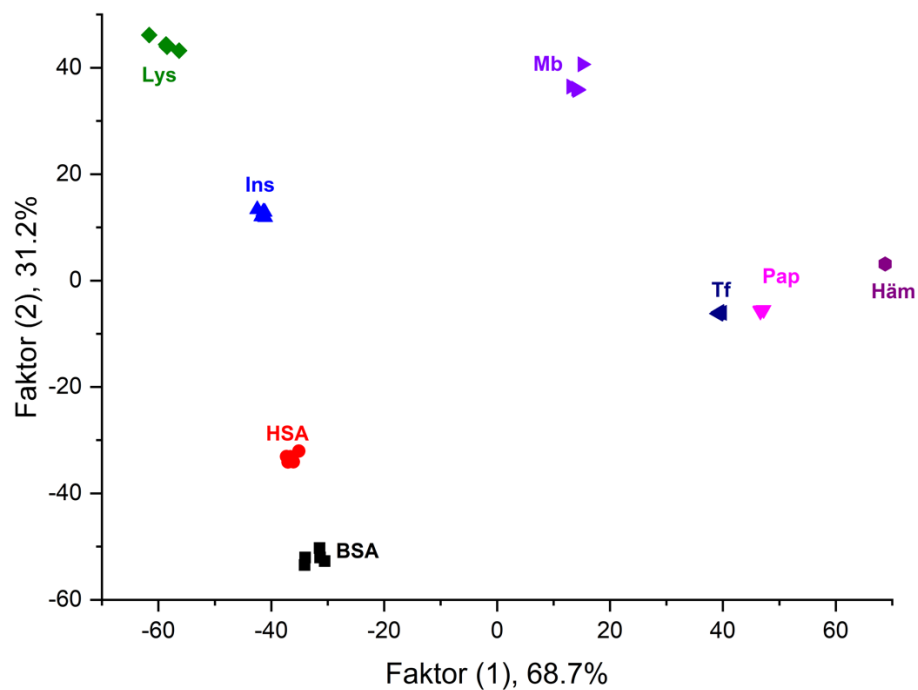


Abbildung 6.22: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (51) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μ M) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

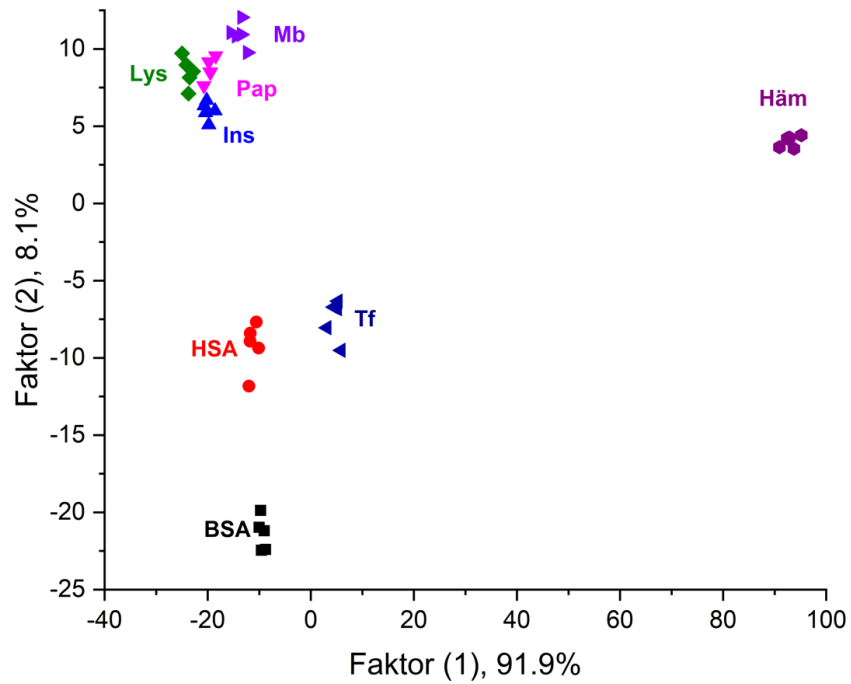


Abbildung 6.23: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (51) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (600 nm) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

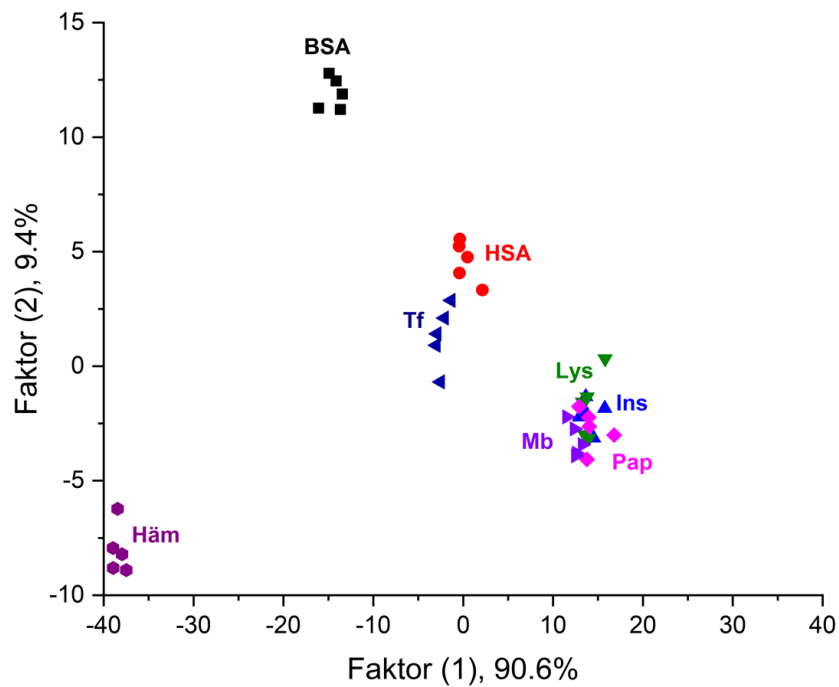


Abbildung 6.24: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (51) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (200 nm) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.

6.3 LDA

Angenommen $f_k(x)$ ist die klassenbedingte Dichte von X in der Klasse $G = k$ und sei π_k die Priorwahrscheinlichkeit der Klasse k , mit $\sum_{k=1}^K \pi_k = 1$. Die Anwendung des Bayes-Theorems resultiert in

$$\Pr(G = k | X = x) = \frac{f_k \pi_k}{\sum_{l=1}^K f_l(x) \pi_l} \quad (\text{Gl. 6})$$

Hierbei ist zu erkennen, dass in Bezug auf die Fähigkeit zur Klassifizierung $f_k(x)$ fast gleichbedeutend ist mit der Menge $\Pr(G=k|X=x)$. Viele Techniken basieren auf Modellen für die Klassendichten. Bei der linearen und quadratischen Diskrimanzanalyse werden die Gaußschen Dichten verwendet. Annahme: Jede Klassendichte wird als multivariates Gauß simuliert:

$$f_k(x) = \frac{1}{(2\pi)^{p/2} |\Sigma_k|^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}(x-\mu_k)^T \Sigma_k^{-1} (x-\mu_k)} \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Lineare Diskrimanzanalyse (LDA) existiert im Sonderfall, wenn die Klassen eine gemeinsame Kovarianzmatrix $\Sigma_k = \Sigma \forall k$ haben. Im Vergleich der zwei Klassen k und l reicht es aus, das log-Verhältnis zu betrachten:

$$\begin{aligned} \log \frac{\Pr(G=k|X=x)}{\Pr(G=l|X=x)} &= \log \frac{f_k(x)}{f_l(x)} + \log \frac{\pi_k}{\pi_l} \\ &= \log \frac{\pi_k}{\pi_l} - \frac{1}{2} (\mu_k + \mu_l)^T \Sigma^{-1} (\mu_k - \mu_l) + x^T \Sigma^{-1} (\mu_k - \mu_l) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 8})$$

Hierbei ist erkennbar, dass die Gleichung linear in x ist. In der Praxis sind die Parameter der Gaußschen Verteilungen nicht bekannt und müssen anhand der Trainingsdaten unter folgenden Angaben geschätzt werden:

- $\hat{\pi}_k = \frac{N_k}{N}$, wobei N_k die Zahl der Klasse – k Beobachtungen ist;
- $\hat{\mu}_k = \sum_{g_i=k} x_i / N_k$;
- $\hat{\Sigma} = \sum_{k=1}^K \sum_{g_i=k} (x_i - \hat{\mu}_k)(x_i - \hat{\mu}_k)^T / (N - K)$.

Letztere gibt an, was aus den (Trainings-)Daten zur Schätzung berechnet werden muss. Diese Größen werden dann in die Wahrscheinlichkeitsdichte (Gl.

7) eingesetzt, um die A-posteriori-Wahrscheinlichkeiten mit Gl. 6 zu berechnen. Die A-priori-Wahrscheinlichkeiten (mit π bezeichnet) sind in der Anwendung in dieser Arbeit gleich und kürzen sich in Gl. 6 vollständig raus.

Programmcode der LDA für RStudio:

```

if (!require(MASS)) { install.packages("MASS"); library(MASS) }
if (!require(ggplot2)) { install.packages("ggplot2"); library(ggplot2) }
if (!require(ellipse)) { install.packages("ellipse"); library(ellipse) }
tmp <- read.csv2("310_200nM2.csv")
nmeas <- nrow(tmp)/length(unique(tmp$sensor))/length(unique(tmp$analyt))/
  length(unique(tmp$dimension))
nsens <- length(unique(tmp$sensor))
nanal <- length(unique(tmp$analyt))
tmp$measurement <- rep(seq_len(nmeas),times=nrow(tmp)/nmeas)
tmp$analyt <- as.factor(tmp$analyt)
tmp$sensor <- as.factor(tmp$sensor)
sensdat <- reshape(tmp,idvar=c("analyt","measurement","sensor"),
  timevar="dimension",direction="wide")
ggplot(sensdat,aes(x=signal.1,y=signal.2,col=analyt)) + geom_point() +
  facet_wrap(~sensor) + scale_color_brewer(palette="Set2")

ldas <- lapply(1:nsens,function(x) lda(analyt~signal.1+signal.2,data=sensdat,
  subset=(sensor==x)))
ldaCV <- lapply(1:nsens,function(x)

lda(analyt~signal.1+signal.2,data=sensdat,
  CV=TRUE,subset=(sensor==x)))
prldas <- lapply(ldas,function(x) predict(x))
dats <- lapply(1:nsens,function(x)
  data.frame(analyt=sensdat$analyt[sensdat$sensor==x],
  lda=prldas[[x]]$x))
scores <- lapply(ldas,function(x) x$svd^2/sum(x$svd^2))
# Daten für Ellipsen, allerdings 'unsinnig'...
dats_ell <- lapply(1:nsens,function(x) {
  res <- data.frame()
  analyts <- as.factor(1:nanal)
  for (analyt in analyts)
  res <- rbind(res,
    cbind(as.data.frame(with(dats[[x]][dats[[x]]$analyt==analyt,]
    ellipse(cor(lda.LD1, lda.LD2),
      scale=c(sd(lda.LD1),sd(lda.LD2)),
      centre=c(mean(lda.LD1),mean(lda.LD2))))),
    analyt=analyt))
  res

```

```
})
# Funktion (lda score plots)
ScorePlot <- function(sensor=1) {
  ggplot(dats[[sensor]], aes(lda.LD1, lda.LD2, col=analyt)) +
    geom_point() + scale_color_brewer(palette="Set2") +
    labs(title=paste0("Sensor ", sensor), x=paste0("Score (1),",
    round(100*scores[[sensor]][1,2], "%"),
    y=paste0("Score (2), ", round(100*scores[[sensor]][2,2], "%")) #+

#geom_path(data=dats_ell[[sensor]], aes(x=x, y=y, color=analyt), size=1, linetype=3
})
```


7 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
a	Koeffizient
abs	absolut
Å	Angström
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AlCl ₃	Aluminium(III)chlorid
ANS	8-Anilinonaphthalin-1-sulfonsäure
Äq.	Äquivalent
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
Bu	Butyl
BPDB	2-Phenyl-2-propylbenzodithioat
BSA	Bovines Serumalbumin
Bsp.	Beispiel
C	Kohlenstoff
CAC	Kritische Aggregationskonzentration
CDCl ₃	Deutiertes Chloroform
CHEF	Chelat-verstärkender Fluoreszenz
CN	Nitril
CPE	Konjugiertes Polyelektrolyt
CuI	Kupfer(I)iodid
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
CPDB	2-Cyano-2-propylbenzodithioat
CRP	Kontrollierte radikalische Polymerisation
CTA	Kettenübertragungsreagenz
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
D	Dimer
D*	Angeregtes Dimer
d.h.	das heißt
D ₂ O	Deutiertes Wasser
Da	Dalton

DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N, N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
dest.	Destilliert
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMEAMA	2-Dimethylaminoethylmethacrylat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	Deutერიertes Dimethylsulfoxid
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
E*	Excimer
ϵ	Extinktionskoeffizient
ELISA	Enzyme-linked Immunosorbent Assay
ESR	Elektronenspinresonanz
Et ₃ N	Triethylamin
<i>et al.</i>	Et alii, und andere
Fe	Eisen
FRET	FÖRSTER-Resonanzenergietransfer
FRP	Freie radikalische Polymerisation
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transform-Spektroskopie
g	Gramm
ges.	gesättigt
Gl.	Gleichung
$h\nu_{\text{exc}}$	Licht zur Anregung
H	Wasserstoff
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
Häm	Hämoglobin
HCl	Salzsäure
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HSA	Humanes Serumalbumin
Hz	Hertz
I _E	Intensität Excimeremission

I_M	Intensität Monomeremission
I_2	Initiator
$I\cdot$	Initiatorradikal
Ins	Insulin
J	Joule
K	Kilo
K_{SV}	STERN-VOLMER-Konstante
KF	Kaliumflourid
KOH	Kaliumhydroxid
k	Geschwindigkeitskonstante
λ	Lambda, Wellenlänge
LC	<i>Liquid crystal</i> , Flüssigkristall
LCST	untere kritische Lösungstemperatur
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
Log	Logarithmus
LOO	<i>Leave-One-Out</i>
Lys	Lysozym
M	Molar
M	Monomer
M^*	Angeregtes Monomer
M	Molmasse
[M]	Monomerkonzentration
MAA	Methacrylsäure
mV	Millivolt
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
MALDI	Matrix unterstützte Laser Desorption/Ionisation
Mb	Myoglobin
MeOH	Methanol
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
MWCO	Molekulare Ausschlussgrenze
μM	Mikromolar
Min	Minuten
mL	Milliliter

mM	Millimolar
nm	Nanometer
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanzspektroskopie
NPN	<i>N</i> -Phenyl-naphthalin
NR	Nile red
ns	Nanosekunden
O	Sauerstoff
OLED	Organische Leuchtdioden
P _{n,m}	Polymerkette
P _{n,m} •	Polymerradikal
Pap	Papain
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung
PCT	Photoinduzierter Ladungstransfer
PDI	Polydispersitätsindex
PEI	Polyethylenimin
PES	Polyethersulfon
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
pH	negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
pl	Isoelektrischer Punkt
pK _s	negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante Säurekonstante
PMAI	Polymethacrylsäure
POM	Polarisationsmikroskopie
ppm	Parts per million
Py	Pyren
PyDMAEMA	Pyrenmodifiziertes DMAEMA-Polymer
PyHEMA	Pyrenmodifiziertes HEMA
PyMAm	1-Pyrenmethacrylamid
[Q]	Quencherkonzentration
R	Rest
R•	Radikalrest
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Transfer
rel.	relative
RT	Raumtemperatur

S_N	Nucleophile Substitution
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung
T	Temperatur
t	Zeit
Tf	Transferrin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>tert</i>	Tertiär
U	Umsatz
X_i	Merkmalsvariable
y	Diskriminanzvariable

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Struktur, Nomenklatur und Spiegelebenen von Pyren. _____	8
Abbildung 1.2: Mechanismus der Bildung von dynamischen Pyren-Excimeren: a) nach dem Mechanismus von Birks und b) anhand eines schematischen Energiediagramms. ^[18] _____	10
Abbildung 1.3: Mechanismus der Bildung von statischen Pyren-Excimeren: a) nach dem Mechanismus von Birks und b) anhand eines schematischen Energiediagramms. ^[18] _____	11
Abbildung 1.4: a) Prinzip des Sensorsystems b) Normalisiertes Anregungsspektrum des Sensors ohne Lysin und c) Normalisiertes Anregungsspektrum des Sensors in Anwesenheit von Lysin. ^[21] _____	12
Abbildung 1.5: Excimerbildung von Pyrenen, gebunden an einem Makromolekül. τ_M : Lebenszeit des Grundzustand, $f(t)$: Funktion der Excimerbildung, τ_{EO} : Lebenszeit des Excimerzustands und k_{-1} : Ratenkonstante der Excimerdissoziation. ^[26] _____	13
Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Blob-Modells. ^[28] _____	13
Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Ausbildung einer säulenartigen flüssigkristallinen Phase. ^[56] _____	16
Abbildung 1.8: Prinzip eines Microarrays basierend auf spezifischen Wechselwirkungen. ^[99] _____	20
Abbildung 2.1: Allgemeine Struktur der 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrenerivate. _____	21
Abbildung 3.1: Berechnete Struktur der untersuchten Pyrendendrimeren. ^[102] _____	24
Abbildung 3.2: Von Geerts untersuchtes 1,3,6,8-tetrasubstituiertes Pyren 1 . ^[103] _____	24
Abbildung 3.3: Struktur des von Kato untersuchten 1,6-Diethinylpyrens 2 (oben). Illustration des Phasenüberganges der kubischen Kristallform mit gelber Excimerfluoreszenz (a) zur säulenartigen Mesophase mit grüner Monomerfluoreszenz (b). ^[108] _____	26
Abbildung 3.4: Strukturen der untersuchten 4,5,9,10-tetraphenylsubstituierten Pyrene 3a-c . ^[118] _____	28
Abbildung 3.5: Strukturen der untersuchten 4,5,9,10-tetrasubstituierten Pyrene 4a-c und Vergleichsverbindung 5 . ^[119] _____	28
Abbildung 3.6: Einkristallstruktur von 13a : a) Frontalansicht und b) Seitenansicht. ^[124] _____	32
Abbildung 3.7: Kristallpackung von 13a : a) Frontalansicht mit π - π -Überlagerungen in hellblau dargestellt und b) Seitenansicht der Schichtstruktur. Wasserstoffatome sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. ^[124] _____	34
Abbildung 3.8: Kristallographische Packung von 13a mit intermolekularen Wechselwirkungen. Linien zwischen den gelb hervorgehobenen Atomen stehen für kurze intermolekulare Kontakte der jeweiligen Atome. ^[124] _____	35
Abbildung 3.9: Kristallographische Packung von 13d mit intermolekularen Wechselwirkungen. Linien zwischen den gelb hervorgehobenen Atomen stehen für kurze intermolekulare Kontakte der jeweiligen Atome. ^[124] _____	35
Abbildung 3.10: Fingerprint-plots von 13a : zusammengefasst (A) und aufgelöst nach den Wechselwirkungen H \cdots H (B), C \cdots H (C) und C \cdots C (D) mit der prozentualen Angabe der	

Kontaktbeiträge zur gesamten HIRSHFELD-Oberfläche des Moleküls. Die Flächen in der rechten Spalte markieren die von der Wechselwirkung betroffenen Flächenfelder in der Molekülstruktur. Rote Bereiche repräsentieren hierbei Akzeptoren und blaue Donoren. ^[124]	37
Abbildung 3.11: Capped stick-Darstellung der sechs energetisch stabilsten Strukturpaare von 13a erhalten durch CrystalExplorer. Blaue Linien stellen Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der betrachteten Atome dar. Wechselwirkende Wasserstoffatome sind als isotrope Kugeln wiedergegeben. Weitere Atome sind in folgenden Farben dargestellt: grau = C, weiß = H, rot = O. ^[124]	38
Abbildung 3.12: POM-Aufnahmen von 18d : (A) bei 90 °C, (B) bei der Abkühlung auf 58 °C, (C) bei 55 °C mit einem höherem Vergrößerungsfaktor und (D) bei der Abkühlung auf 40 °C. ^[124]	40
Abbildung 3.13: Normierte Absorptionsspektren der substituierten Pyrene sowie von 2,7-Di-tert-butylpyren ($\sim 10^{-5}$ M in DCM). ^[124]	43
Abbildung 3.14: Normierte Emissionsspektren der Pyrenderivate 13a-d und 18a-d sowie von 2,7-Di-tert-butylpyren aufgenommen in DCM ($\sim 10^{-5}$ M) bei $\lambda_{exc} = 340$ nm. ^[124]	44
Abbildung 3.15: Normierte Absorptionsspektren von 13c in verschiedenen Lösungsmitteln ($\sim 10^{-5}$ M) und als dünner Film. ^[124]	45
Abbildung 3.16: Normiertes Fluoreszenzspektrum von 18c in DCM ($\sim 10^{-5}$ M) und als dünner Film bei verschiedenen Temperaturen ($\lambda_{exc} = 340$ nm). Kuven der dünnen Filme bei RT (orange) und 50 °C (grün) sind deckungsgleich. ^[124]	46
Abbildung 3.17: Normiertes Fluoreszenzspektrum von 18a in verschiedenen Lösungsmitteln ($\sim 10^{-5}$ M) bei $\lambda_{exc} = 340$ nm. ^[124]	48
Abbildung 3.18: Normierte Fluoreszenzspektren von a) 18a und b) 18d in verschiedenen Wasser/THF-Gemischen ($\sim 10^{-5}$ M) bei $\lambda_{exc} = 340$ nm. ^[124]	49
Abbildung 4.1: Protein-Sensor-Array basierend auf konjugierten Polyelektrolyten (CPE): (oben) Struktur der Polymere und (unten) fingerprint-plots sowie (in Klammern) die jeweilige Proteinkonzentration in nM. ^[147]	53
Abbildung 4.2: Prinzip der Proteinerkennung mittels Polymermizellen. ^[153]	54
Abbildung 4.3: Prinzip der Proteinerfassung mittels mizellarer Systeme und modifizierten Pyrenen. ^[158]	55
Abbildung 4.4: Struktur von DMAEMA.	56
Abbildung 4.5: Allgemeiner Mechanismus der RAFT-Polymerisation. ^[194,195]	58
Abbildung 4.6: Übersicht der Kompatibilität von CTA-Funktionalitäten mit verschiedenen Monomergruppen. Der Transferkoeffizient und die Fragmentierungsrate sinken von links nach rechts. Die gepunktete Linie zeigt eine teilweise Kontrolle an (Kontrolle der Molmasse, aber nicht der Dispersität). Abkürzungen: MMA = Methylmethacrylat, HMPM = N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid, St = Styrol, MA = Methacrylat, AM = Methacrylamid, AN = Acrylnitril, VAc, = Vinylacetat, NVP = N-Vinylpyrrolidon und NVC = N-Vinylcarbazol. ^[195]	60
Abbildung 4.7: Übersicht der verwendeten CTAs.	62
Abbildung 4.8: Konzentrationsabhängige Änderung der Extinktion von PyMAm (31) in THF.	68

Abbildung 4.9: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eines Pyren-modifizierten DMAEMA-Polymers in CDCl_3 .	69
Abbildung 4.10: Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) im PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl).	71
Abbildung 4.11: DLS-Messung von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) im PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl) (PDI = 0.326). ^[211]	72
Abbildung 4.12: TEM-Aufnahme von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) in Wasser (pH=7.0).	72
Abbildung 4.13: Bestimmung der CAC von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) in PBS-Puffer (15 mM, pH=7.0, 50 mM NaCl). ^[211]	74
Abbildung 4.14: DLS-Messung der pH-abhängigen Aggregatbildung von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) (0.05 g/L) in Wasser (PDI: pH=5.0: 0.352, pH=7.0: 0.326, pH=9.0: 0.316). ^[211]	76
Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der pH-abhängigen Änderung des Aggregationsverhalten von $P(\text{PyDMAEMA})$. ^[209]	76
Abbildung 4.16: pH-Abhängigkeit des Excimer-Monomerverhältnis I_E/I_M von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) (0.05 g/L) in Wasser. ^[211]	77
Abbildung 4.17: Fluorometrische Titration von 45 (0.05 g/L) mit BSA (pH = 7.0, 50 mM NaCl) a) Emissionsspektren und b) Änderung der Monomer- und Excimerintensitäten sowie dessen Verhältnis I_E/I_M . ^[211]	79
Abbildung 4.18: DLS-Messungen von 45 (0.05 g/L) (PDI = 0.326), BSA (10 μM) (PDI = 0.247) und dem jeweiligen Protein-Polymerkomplex (PDI = 0.665) (pH = 7.0, 50 mM NaCl). ^[211]	80
Abbildung 4.19: TEM-Aufnahme von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) (0.05 g/L) in Anwesenheit von BSA (10 μM) in Wasser bei pH=7.0.	82
Abbildung 4.20: Zeta-Potential Ladungstitration von 45 (1.0 g/L bzw. 30.6 μM (bezogen auf M_w) mit BSA in Wasser bei pH=7.0.	83
Abbildung 4.21: Änderung der Transmission von 45 (0.05 g/L bzw. 1.5 μM) in Abhängigkeit zur BSA Konzentration in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0).	84
Abbildung 4.22: Änderung der Monomer- (394 nm) und Excimeremission (488 nm) von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) (0.05 g/L) nach der Zugabe von 10 μM BSA bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0). ^[211]	85
Abbildung 4.23: pH-abhängige Änderung der Monomer-(394 nm) und Excimeremissionen (488 nm) von 45 (0.05 g/L) nach der Zugabe von a) 20 μM BSA und b) 20 μM Papain (15 mM Pufferlösung + 50 mM NaCl). ^[211]	86
Abbildung 4.24: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl. ^[211]	87
Abbildung 4.25: Absorptionsspektren von Myoglobin und Hämoglobin sowie das Emissionsspektrum von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}$ (45) ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) in Wasser bei pH = 7.0. ^[211]	89
Abbildung 4.26: STERN-VOLMER-Auftragung der drei Metalloproteine ($c(P(\text{Py}_4\text{DMAEMA})_{187}) = 0.05 \text{ g/L}$, in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0) + 50 mM NaCl). ^[211]	90

Abbildung 4.27: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von $P(\text{Py}_4\text{DMAEMA}_{187})$ (45) mit den acht untersuchten Proteinen.	91
Abbildung 4.28: a) LDA-Auftragung der der Untersuchung von 45 bei verschiedenen BSA-Konzentrationen und b) dazugehörige Auftragung.	94
Abbildung 4.29: DLS-Messung von $P(\text{Py}_{10}\text{DMAEMA}_{509})$ (47) und $(\text{Py}_1\text{DMAEMA}_{33})$ (46) (0.05 g/L) in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0 + 50 mM NaCl).	96
Abbildung 4.30: Änderung des I_E/I_M -Verhältnisses in Abhängigkeit zur Polymerkonzentration von 49 in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl).	99
Abbildung 4.31: LDA-Auftragung der Proteinerkennung von 49 (0.05 g/L) bei einer Proteinkonzentration von 1 μM in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0, 50 mM NaCl).	100
Abbildung 4.32: DLS-Messung von 53 (0.05 g/L) in Wasser bei pH = 5.0 (PDI = 0.137).	102
Abbildung 4.33: TEM-Aufnahme von 53 (0.05 g/L) in Wasser bei pH = 5.0.	102
Abbildung 4.34: Absorptions- und Emissionsspektrum der $P(\text{Py}_4\text{MAA}_{345})$ -Nanopartikeln (0.05 g/L) in Wasser bei pH = 5.0 ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$).	103
Abbildung 4.35: Bestimmung der CAC von $P(\text{Py}_4\text{MAA}_{345})$ (53) in Wasser bei pH = 5.0.	104
Abbildung 4.36: DLS-Messung der pH-abhängigen Größenverteilung von $P(\text{Py}_4\text{MAA}_{345})$ -Nanopartikeln (0.05 g/L) in Wasser (PDI(pH=5.0) = 0.226, PDI (pH=7.0) = 0.137, PDI(pH=9.0) = 0.319).	105
Abbildung 4.37: pH-Abhängigkeit des Excimer-Monomerverhältnis I_E/I_M von $P(\text{Py}_4\text{MAA}_{345})$ (53)-Nanopartikeln (0.05 g/L) in Wasser.	106
Abbildung 4.38: Optischer Fingerabdruck von 53 (0.05 g/L) mit verschiedenen Proteinen (10 μM) im Acetatpuffer (15 mM, pH = 5.0, 50 mM NaCl).	107
Abbildung 4.39: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von $P(\text{Py}_4\text{MAA}_{345})$ (53) mit acht verschiedenen Proteinen (10 μM).	108
Abbildung 4.40: Prinzip des Proteinsensorsystems.	110
Abbildung 6.1: Einkristallstruktur von 13d . Oben: Frontalansicht und unten: Seitenansicht.	147
Abbildung 6.2: Molekulare Packung von 13d . Einzelne Stichten im Abstand von 3.3 Å.	147
Abbildung 6.3: Fluorometrische Titration der Monomeremission von (45) (0.05 g/L) mit verschiedenen Proteinen (pH = 7.0, 15 mM PBS, 50 mM NaCl).	155
Abbildung 6.4: Fluorometrische Titration der Excimeremission von (45) (0.05 g/L) mit verschiedenen Proteinen (pH = 7.0, 15 mM PBS, 50 mM NaCl).	155
Abbildung 6.5: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (2 μM) mit (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.	156
Abbildung 6.6: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (20 μM) mit (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.	156
Abbildung 6.7: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (50 μM) mit (45) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.	157
Abbildung 6.8: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (46) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.	157

<i>Abbildung 6.9: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (47) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	158
<i>Abbildung 6.10: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (48) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	159
<i>Abbildung 6.11: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (49) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	160
<i>Abbildung 6.12: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (50) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	158
<i>Abbildung 6.13: Optischer Fingerabdruck von verschiedenen Proteinen (10 μM) mit (51) (0.05 g/L) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	159
<i>Abbildung 6.14: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (45) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (2 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	160
<i>Abbildung 6.15: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (45) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (20 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	161
<i>Abbildung 6.16: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (45) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (50 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	161
<i>Abbildung 6.17: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (46) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	162
<i>Abbildung 6.18: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (47) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	162
<i>Abbildung 6.19: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (48) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	164
<i>Abbildung 6.20: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (49) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	164
<i>Abbildung 6.21: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (50) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	Fehler! Textmarke nicht definiert.
<i>Abbildung 6.22: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (51) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (10 μM) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl.</i>	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Abbildung 6.23: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (49) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (600 nm) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl. _____ 165

Abbildung 6.24: LDA-Auftragung des optischen Fingerabdrucks von (49) (0.05 g/L) mit den acht untersuchten Proteinen (200 nm) bei einem pH-Wert von 7.0 und einer Salzkonzentration von 50 mM NaCl. _____ 165

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Übersicht der Methoden zur Proteinanalyse. ^[81]	18
Tabelle 3.1: Übersicht der LC-Eigenschaften verschiedener Pyrenderivate. ^[109–116]	27
Tabelle 3.2: Schmelztemperaturen der synthetisierten Pyrenderivate.	39
Tabelle 3.3: Spektroskopische Daten der synthetisierten Pyrenderivate. ^[124]	42
Tabelle 3.4: Emissionseigenschaften von 13a-d und 18a-d . ^[124]	47
Tabelle 4.1: Daten der RAFT-Polymerisation ($c(\text{DMAEMA}) = 2 \text{ M}$, 5 mol% PyMAM, Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T=70^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$ in Dioxan).	64
Tabelle 4.2: Daten der RAFT-Polymerisation ($c(\text{DMAEMA}) = 2 \text{ M}$, CTA = CPDB (28), Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, 5 mol% PyMAM (31), $t = 24\text{h}$ in Dioxan).	65
Tabelle 4.3: Daten der RAFT-Polymerisation (CTA = CPDB (28), 5 mol% PyMAM (31), Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$ in Dioxan).	66
Tabelle 4.4: Daten der RAFT-Copolymerisation (CTA = CPDB (28), $c(\text{DMAEMA}) = 4 \text{ M}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$ in Dioxan, 5.0 mol% PyMAM (31)).	66
Tabelle 4.5: Daten der Polymerisation (CTA = CPDB (28), 5 mol% Py-Monomer, $c(\text{DMAEMA}) = 4 \text{ M}$, Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$ in Dioxan).	67
Tabelle 4.6: Daten der RAFT-Polymerisation (CTA = CPDB (28), $c(\text{DMAEMA}) = 4 \text{ M}$, Mono:CTA:AIBN = 300:1:0.2, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$ in Dioxan)	68
Tabelle 4.7: Übersicht des Pyrengehalts in den Copolymeren.	70
Tabelle 4.8: Übersicht der CAC der Copolymere in PBS-Puffer (15 mM, pH=7.0, 50 mM NaCl) (bezogen auf M_w).	75
Tabelle 4.9: Allgemeine Daten der verwendeten Proteine.	78
Tabelle 4.10: Daten der DLS-Messungen: Durchschnittliche Durchmesser der Komplexe von 45 (0.05 g/L) nach der Proteinzugabe (10 μM) in PBS-Puffer (15 mM, pH = 7.0 + 50 mM NaCl). ^[211]	81
Tabelle 4.11: Beispiel einer idealen Prognose.	92
Tabelle 4.12: Beispiel der A-Posteriori-Wahrscheinlichkeiten für drei Analyten bei drei Messungen.	92
Tabelle 4.13: LDA-Daten der Untersuchung des Einflusses der Proteinkonzentration auf Selektivität von 45 (0.05 g/L bzw. 1.5 μM)	93
Tabelle 4.14: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit der Kettenlänge auf die Selektivität.	95
Tabelle 4.15: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit des Pyren-Rückgratabstands auf die Selektivität.	96
Tabelle 4.16: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit des Pyrengehalts auf die Selektivität.	98
Tabelle 4.17: LDA-Daten der Untersuchung der Abhängigkeit der Selektivität von 51 bei verschiedenen Proteinkonzentrationen.	98
Tabelle 5.1: Parameter der RAFT-Copolymerisation.	139

10 Literaturverzeichnis

- [1] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012.
- [2] Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1933–1944.
- [3] S. Sahasithiwat, T. Mophuang, L. Menbangpung, S. Kamtonwong, T. Sooksimuang, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1148–1152.
- [4] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314.
- [5] C. Graebe, *Ann. der Chemie und Pharm.* **1871**, *158*, 285–299.
- [6] R. Meyer, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1912**, *45*, 1609–1633.
- [7] M. Freund, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1899**, *32*, 168–196.
- [8] D. Jentsch, M. Zimmermann, *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* **1960**, *176*, 146–147.
- [9] M. Freund, K. Fleischer, *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1914**, *402*, 77–81.
- [10] K. Fleischer, E. Retze, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1922**, *55*, 3280–3290.
- [11] J. V. Braun, E. Rath, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1928**, *61*, 956–963.
- [12] W. Baker, J. F. W. McOmie, J. M. Norman, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114.
- [13] R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, *0*, 1375–1381.
- [14] M. Sharnoff, *J. Lumin.* **2002**, *4*, 69–71.
- [15] R. D. Welham†, *J. Soc. Dye. Colour.* **2008**, *79*, 181–185.
- [16] T. Förster, K. Kasper, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1955**, *59*, 976–980.
- [17] J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903–974.
- [18] F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587–614.
- [19] S. Karuppanan, J.-C. Chambron, *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6*, 964–984.
- [20] B. Stevens, M. I. Ban, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1515.
- [21] S. Lohar, D. A. Safin, A. Sengupta, A. Chattopadhyay, J. S. Matalobos, M. G. Babashkina, K. Robeyns, M. P. Mitoraj, P. Kubisiak, Y. Garcia, et al., *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8536–8539.

- [22] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039–2044.
- [23] L. Bokobza, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 337–360.
- [24] K. Kaushlendra, S. K. Asha, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 4951–4962.
- [25] S. J. Teertstra, W. Y. Lin, M. Gauthier, M. Ingratta, J. Duhamel, *Polymer* **2009**, *50*, 5456–5466.
- [26] J. Duhamel, *Langmuir* **2012**, *28*, 6527–6538.
- [27] J. Duhamel, *Polymers (Basel)*. **2012**, *4*, 211–239.
- [28] S. Lee, J. Duhamel, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9193–9200.
- [29] M. I. H. Birks, J. B., Lumb M. D., *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1964**, *280*, 289–297.
- [30] R. H. Templer, S. J. Castle, A. Rachael Curran, G. Rumbles, D. R. Klug, *Faraday Discuss.* **1999**, *111*, 41–53.
- [31] M. R. Pokhrel, S. H. Bossmann, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2215–2223.
- [32] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [33] Y. Tian, L. Zhao, D. Song, X. Liu, Y. Cao, Z. Peng, Z. Liu, H. Zhang, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *511*, 97–104.
- [34] J. M. Casas-Solvas, J. D. Howgego, A. P. Davis, T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, J. E. Anthony, Y. Shirota, H. Kageyama, J. Wu, W. Pisula, et al., *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 212–232.
- [35] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808–4842.
- [36] M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757.
- [37] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366–5397.
- [38] Y. Chen, B. Zhu, Y. Han, Z. Bo, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4927.
- [39] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [40] J. A. Mann, J. Rodríguez-López, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17614–17617.

- [41] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856–5857.
- [42] V. K. Kodali, J. Scrimgeour, S. Kim, J. H. Hankinson, K. M. Carroll, W. A. de Heer, C. Berger, J. E. Curtis, *Langmuir* **2011**, *27*, 863–865.
- [43] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926–952.
- [44] M. Shimizu, T. Hiyama, *Chem. - An Asian J.* **2010**, *5*, 1516–1531.
- [45] Y. Guo, G. Yu, Y. Liu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4427–4447.
- [46] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943–2970.
- [47] M. Zhu, C. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4963–4976.
- [48] L. Duan, L. Hou, T. W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392–6407.
- [49] J. H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T. H. Li, S. Sahoo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974–3002.
- [50] P.-T. Chou, Y. Chi, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *13*, 380–395.
- [51] X. H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3509–3524.
- [52] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566–584.
- [53] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, *9*, 421–441.
- [54] O. Lehmann, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, *4U*, 462–472.
- [55] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 436–449.
- [56] A. Gowda, M. Kumar, S. Kumar, *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 1990–2017.
- [57] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [58] O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279–13412.
- [59] K. Albrecht, K. Matsuoka, K. Fujita, K. Yamamoto, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677–5682.
- [60] F. Loiseau, S. Campagna, A. Hameurlaine, W. Dehaen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11352–11363.
- [61] N. D. McClenaghan, R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, B. Verheyde, A. Hameurlaine, W. Dehaen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5356–5365.

- [62] G. Deng, Q. Feng, M. Yang, Q. Wang, H. Xu, J. Liu, S. Bo, X. Zhang, Z. Li, *Mater. Lett.* **2017**, *193*, 112–114.
- [63] C. Duan, J. Li, C. Han, D. Ding, H. Yang, Y. Wei, H. Xu, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5667–5679.
- [64] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U. M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7*, 4844–4853.
- [65] R. E. Bauer, C. G. Clark, K. Müllen, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1275–1282.
- [66] Y. Liu, S. Chen, J. W. Y. Lam, F. Mahtab, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5184.
- [67] Z. Zhao, C. Y. K. Chan, S. Chen, C. Deng, J. W. Y. Lam, C. K. W. Jim, Y. Hong, P. Lu, Z. Chang, X. Chen, et al., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4527–4534.
- [68] C. H. Chien, L. R. Kung, C. H. Wu, C. F. Shu, S. Y. Chang, Y. Chi, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3461–3466.
- [69] X. M. Liu, C. He, J. Huang, J. Xu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 434–441.
- [70] R. N. Bera, N. Cumpstey, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1149–1152.
- [71] M. J. Daniels, Y. Wang, M. Y. Lee, A. R. Venkitaraman, *Science* **2004**, *306*, 876–879.
- [72] J. S. Ross, J. A. Fletcher, *Stem Cells* **2009**, *16*, 413–428.
- [73] W. A. Hendrickson, G. L. Klippenstein, K. B. Ward, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1975**, *72*, 2160–2164.
- [74] Y. Y. Tseng, W.-H. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 1170–1175.
- [75] N. Gooley, A. & Packer, *Proteome Research: New Frontiers in Functional Genomics*, **1997**.
- [76] S. Naylor, *J. Proteome Res.* **2008**, *1*, 287–297.
- [77] M. R. Di Falco, in *Methods Mol. Biol.*, **2018**, pp. 93–106.
- [78] P. G. Righetti, *Electrophoresis* **2004**, *25*, 2111–2127.
- [79] E. Nägele, M. Vollmer, P. Hörth, *J. Biomol. Tech.* **2004**, *15*, 134–43.
- [80] S. E. Ong, M. Mann, *Nat. Chem. Biol.* **2005**, *1*, 252–262.
- [81] U. Bilitewski, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 232–247.
- [82] Z. Köstereli, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2456–2460.

- [83] Y. Liu, M. Bonizzoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14223–14229.
- [84] J. W. Lee, J. S. Lee, M. Kang, A. I. Su, Y. T. Chang, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 5691–5696.
- [85] N. A. Rakow, K. S. Suslick, *Nature* **2000**, *406*, 710–713.
- [86] N. T. Greene, K. D. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5695–5700.
- [87] A. Buryak, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3700–3701.
- [88] J. Frantz Folmer-Andersen, M. Kitamura, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5652–5653.
- [89] J. W. Lee, J. S. Lee, Y. T. Chang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 6485–6487.
- [90] A. T. Wright, E. V. Anslyn, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 14–28.
- [91] D. J. Cahill, *J. Immunol. Methods* **2001**, *250*, 81–91.
- [92] P. Cutler, *Proteomics* **2003**, *3*, 3–18.
- [93] D. Stoll, M. F. Templin, M. Schrenk, P. C. Traub, C. F. Vöhringer, T. O. Joos, *Front. Biosci.* **2002**, *7*, c13-32.
- [94] B. Schweitzer, S. Roberts, B. Grimwade, W. Shao, M. Wang, Q. Fu, Q. Shu, I. Laroche, Z. Zhou, V. T. Tchernev, et al., *Nat. Biotechnol.* **2002**, *20*, 359–365.
- [95] W. H. Robinson, C. DiGennaro, W. Hueber, B. B. Haab, M. Kamachi, E. J. Dean, S. Fournel, D. Fong, M. C. Genovese, H. E. N. De Vegvar, et al., *Nat. Med.* **2002**, *8*, 295–301.
- [96] H. Zhu, M. Bilgin, R. Bangham, D. Hall, A. Casamayor, P. Bertone, N. Lan, R. Jansen, S. Bidlingmaier, T. Houfek, et al., *Science* **2001**, *293*, 2101–2105.
- [97] C.-C. You, O. R. Miranda, B. Gider, P. S. Ghosh, I.-B. Kim, B. Erdogan, S. A. Krovi, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 318–323.
- [98] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2595–2626.
- [99] D. S. Wilson, S. Nock, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 494–500.
- [100] X. Feng, J. Y. Hu, C. Redshaw, T. Yamato, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 11898–11916.

- [101] J. M. Casas-Solvas, J. D. Howgego, A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 212–232.
- [102] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175–10178.
- [103] V. De Halleux, J. P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J. P. Declercq, J. L. Brédas, Y. Geerts, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 649–659.
- [104] B. Y. Sagara, S. Yamane, T. Mutai, K. Araki, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1869–1875.
- [105] Y. Kamikawa, T. Kato, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2463–2466.
- [106] K. P. Gan, M. Yoshio, T. Kato, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5073–5080.
- [107] Y. Sagara, T. Kato, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605–610.
- [108] Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 5175–5178.
- [109] Y. H. Kim, D. K. Yoon, E. H. Lee, Y. K. Ko, H.-T. Jung, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20836–20842.
- [110] T. Hirose, H. Takai, M. Watabe, H. Minamikawa, T. Tachikawa, K. Kodama, M. Yasutake, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5100–5108.
- [111] H. Cho, S. Lee, N. S. Cho, G. E. Jabbour, J. Kwak, D.-H. Hwang, C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3855–3860.
- [112] T. Hirose, Y. Shibano, Y. Miyazaki, N. Sogoshi, S. Nakabayashi, M. Yasutake, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *534*, 81–92.
- [113] M. J. Sienkowska, J. M. Farrar, F. Zhang, S. Kusuma, P. A. Heiney, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1399.
- [114] S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18177–18185.
- [115] H. Anetai, Y. Wada, T. Takeda, N. Hoshino, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Takenobu, T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813–1818.
- [116] K. P. Gan, M. Yoshio, T. Kato, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5073–5080.
- [117] S. I. Kawano, C. Yang, M. Ribas, S. Balushev, M. Baumgarten, K. Müllen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7933–7937.
- [118] L. Zöphel, R. Berger, P. Gao, V. Enkelmann, M. Baumgarten, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 17821–17826.

- [119] J. Y. Hu, M. Era, M. R. J. Elsegood, T. Yamato, *European J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 72–79.
- [120] Y. Miura, E. Yamano, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1070–1073.
- [121] T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 3127.
- [122] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1937**, 531, 1–159.
- [123] J. D. Wood, J. L. Jellison, A. D. Finke, L. Wang, K. N. Plunkett, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15783–15789.
- [124] A. Kapf, H. Eslahi, M. Blanke, M. Saccone, M. Giese, M. Albrecht, *New J. Chem.* **2019**, 43, 6361–6371.
- [125] C. Q. Ma, W. Pisula, C. Weber, X. L. Feng, K. Müllen, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17, 1507–1518.
- [126] H. Maeda, T. Shoji, M. Segi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 4372–4376.
- [127] T. Hirose, Y. Shibano, Y. Miyazaki, N. Sogoshi, S. Nakabayashi, M. Yasutake, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 534, 81–92.
- [128] J. Y. Hu, X. L. Ni, X. Feng, M. Era, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, T. Yamato, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 2255–2262.
- [129] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 215–220.
- [130] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem. - A Eur. J.* **1998**, 4, 2136–2141.
- [131] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 129–138.
- [132] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, 11, 19–32.
- [133] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, 4, 378–392.
- [134] W. Zhao, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 11440–11445.
- [135] F. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587–614.
- [136] A. T. Wright, E. V. Anslyn, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 14–28.
- [137] A. T. Wright, N. Y. Edwards, E. V. Anslyn, J. T. McDevitt, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, 46, 8212–8215.
- [138] H. Zhou, L. Baldini, J. Hong, A. J. Wilson, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2421–2425.

- [139] O. R. Miranda, C.-C. You, R. Phillips, I.-B. Kim, P. S. Ghosh, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9856–9857.
- [140] C. J. Stephenson, K. D. Shimizu, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 482–488.
- [141] R. L. Phillips, O. R. Miranda, C.-C. You, V. M. Rotello, U. H. F. Bunz, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 2590–2594.
- [142] M. De, S. Rana, H. Akpınar, O. R. Miranda, R. R. Arvizo, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 461–465.
- [143] O. R. Miranda, B. Creran, V. M. Rotello, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 728–736.
- [144] C. Zhu, L. Liu, Q. Yang, F. Lv, S. Wang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4687–4735.
- [145] H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 4300–4316.
- [146] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339–1386.
- [147] O. R. Miranda, C. C. You, R. Phillips, I. B. Kim, P. S. Ghosh, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9856–9857.
- [148] A. V. Ambade, B. S. Sandanaraj, A. Klaiherd, S. Thayumanavan, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 474–481.
- [149] B. S. Sandanaraj, R. Demont, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3506–3507.
- [150] E. N. Savariar, S. Ghosh, D. C. González, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5416–5417.
- [151] D. C. González, E. N. Savariar, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7708–7716.
- [152] M. A. Azagarsamy, V. Yesilyurt, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4550–4551.
- [153] B. S. Sandanaraj, R. Demont, S. V. Aathimanikandan, E. N. Savariar, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10686–10687.
- [154] J. Fan, L. Ding, Y. Bo, Y. Fang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22487–22496.
- [155] W. Hu, L. Ding, J. Cao, L. Liu, Y. Wei, Y. Fang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4728–4736.

- [156] Y. Cao, L. Zhang, X. Huang, Y. Xin, L. Ding, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 35650–35659.
- [157] Y. Bo, J. Fan, S. Yan, M. Ding, J. Liu, J. Peng, L. Ding, *Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *295*, 168–178.
- [158] J. Fan, L. Ding, Y. Fang, *Langmuir* **2019**, *35*, 326–341.
- [159] B. Mahltig, P. Müller-Buschbaum, M. Wolkenhauer, O. Wunnicke, S. Wiegand, J. F. Gohy, R. Jérôme, M. Stamm, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *242*, 36–43.
- [160] M. Camail, H. Essaoudi, A. Margailan, J. L. Vernet, *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 1119–1125.
- [161] R. Du, J. Zhao, *J. Memb. Sci.* **2004**, *239*, 183–188.
- [162] J. Robbens, C. Vanparys, I. Nobels, R. Blust, K. Van Hoecke, C. Janssen, K. De Schampelaere, K. Roland, G. Blanchard, F. Silvestre, et al., *Toxicology* **2010**, *269*, 170–181.
- [163] B. I. Cerda-Cristerna, H. Flores, A. Pozos-Guillén, E. Pérez, C. Sevrin, C. Grandfils, *J. Control. Release* **2011**, *153*, 269–277.
- [164] V. Bütün, S. P. Armes, N. C. Billingham, *Polymer* **2001**, *42*, 5993–6008.
- [165] J. Y. Cherng, P. Van De Wetering, H. Talsma, D. J. A. Crommelin, W. E. Hennink, *Pharm. Res.* **1996**, *13*, 1038–1042.
- [166] I. V. Tanasienko, A. I. Yemets, N. S. Finiuk, R. R. Stoika, Y. B. Blume, *Cell Biol. Int.* **2015**, *39*, 243–245.
- [167] S. Agarwal, Y. Zhang, S. Maji, A. Greiner, *Mater. Today* **2012**, *15*, 388–393.
- [168] E. Yancheva, D. Paneva, V. Maximova, L. Mespouille, P. Dubois, N. Manolova, I. Rashkov, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 976–984.
- [169] S. J. Chen, F. S. Du, Z. Q. Wu, L. Huang, Z. C. Li, F. M. Li, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **1997**, *38*, 534–535.
- [170] C. Zhu, M. Zheng, F. Meng, F. M. Mickler, N. Ruthardt, X. Zhu, Z. Zhong, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 769–778.
- [171] Q. Cheng, L. Du, L. Meng, S. Han, T. Wei, X. Wang, Y. Wu, X. Song, J. Zhou, S. Zheng, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4347–4356.

- [172] A. Car, P. Baumann, J. T. Duskey, M. Chami, N. Bruns, W. Meier, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 3235–3245.
- [173] B. V. Bhut, S. R. Wickramasinghe, S. M. Husson, *J. Memb. Sci.* **2008**, *325*, 176–183.
- [174] A. Kusumo, L. Bombalski, Q. Lin, K. Matyjaszewski, J. W. Schneider, R. D. Tilton, *Langmuir* **2007**, *23*, 4448–4454.
- [175] M. Yan, J. Du, Z. Gu, M. Liang, Y. Hu, W. Zhang, S. Priceman, L. Wu, Z. H. Zhou, Z. Liu, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 48–53.
- [176] Q. Jin, T. Cai, Y. Wang, H. Wang, J. Ji, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 679–683.
- [177] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [178] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [179] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [180] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
- [181] R. Zhou, C. Xu, J. Dong, G. Wang, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 103–107.
- [182] N. Haridharan, V. Ramkumar, R. Dhamodharan, *J. Macromol. Sci. Part A* **2010**, *47*, 918–926.
- [183] J. Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, et al., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [184] B. Lu, L. Wei, G. Meng, J. Hou, Z. Liu, X. Guo, *Chinese J. Polym. Sci.* **2017**, *35*, 924–938.
- [185] J. Cao, L. Zhang, X. Pan, Z. Cheng, X. Zhu, *Chinese J. Chem.* **2012**, *30*, 2138–2144.
- [186] M. Sahnoun, M. T. Charreyre, L. Veron, T. Delair, F. D’Agosto, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3561–3565.
- [187] Y. Pei, A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2342–2351.
- [188] Q. Xiong, P. Ni, F. Zhang, Z. Yu, *Polym. Bull.* **2004**, *53*, 1–8.
- [189] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826–4831.

- [190] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski*, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *21*, 190–194.
- [191] B. L. Bales, M. Almgren, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15153–15162.
- [192] G. B. Pascale Corpart, Dominique Charmot, Samir Zard, Xavier Franck, **1998**.
- [193] T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Le T. P.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H., *Polymerization with Living Characteristics, WO 1998001478 A1*, **1998**.
- [194] G. Moad, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 177–219.
- [195] S. Perrier, *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433–7447.
- [196] M. Destarac, *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 163–187.
- [197] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321–5342.
- [198] T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Le T. P.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H., *Polymerization with Living Characteristics, WO 1998001478 A1*, **1998**.
- [199] P. Takolpuckdee, C. A. Mars, S. Perrier, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3449–3452.
- [200] K. Paek, S. Chung, C.-H. Cho, B. J. Kim, *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 10272–10274.
- [201] S. Kang, J. Zhang, L. Sang, L. K. Shrestha, Z. Zhang, P. Lu, F. Li, M. Li, K. Ariga, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24295–24299.
- [202] S. Kumar, P. De, *Polymer* **2014**, *55*, 824–832.
- [203] B. Reuillard, J. Warnan, J. J. Leung, D. W. Wakerley, E. Reisner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 3952–3957.
- [204] M. Iwamura, T. Ishikawa, Y. Koyama, K. Sakuma, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 679–682.
- [205] J. Jiang, X. Tong, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8290–8291.
- [206] Z. W. Yu, S. X. Gao, K. Xu, Y. X. Zhang, J. Peng, M. C. Chen, *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1696–1700.
- [207] A. Zhu, X. Lv, L. Shen, B. Zhang, Z. An, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 304–309.
- [208] J. S. S. de Melo, T. Costa, C. S. de Castro, A. L. Maçanita, in *Photochemistry*, **2013**, pp. 59–126.

- [209] J. Dong, Y. Wang, J. Zhang, X. Zhan, S. Zhu, H. Yang, G. Wang, *Soft Matter* **2013**, *9*, 370–373.
- [210] J. Dong, R. Zhang, X. Zhan, H. Yang, S. Zhu, G. Wang, *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 2735–2744.
- [211] A. Kapf, M. Albrecht, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 6599–6606.
- [212] F. M. Winnik, S. T. A. Regismond, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *118*, 1–39.
- [213] N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier, M. Turmine, *Langmuir* **2004**, *20*, 8496–8503.
- [214] M. Yan, B. Li, X. Zhao, *Food Chem.* **2010**, *122*, 1333–1337.
- [215] E. Caponetti, D. C. Martino, M. A. Floriano, R. Triolo, *Langmuir* **2002**, *13*, 3277–3283.
- [216] P. G. Nilsson, H. Wennerström, B. Lindman, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1377–1385.
- [217] P. C. Griffiths, N. Hirst, A. Paul, S. M. King, R. K. Heenan, R. Farley, *Langmuir* **2004**, *20*, 6904–6913.
- [218] M. Almgren, S. Swarup, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *91*, 256–266.
- [219] F. M. Winnik, S. T. A. Regismond, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *118*, 1–39.
- [220] B. Piña, A. M. Aragay, P. Suau, J. R. Daban, *Anal. Biochem.* **1985**, *146*, 431–433.
- [221] R. M. M. Brito, W. L. C. Vaz, *Anal. Biochem.* **1986**, *152*, 250–255.
- [222] Q. Li, Z. Cao, G. Wang, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 463–471.
- [223] G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. P. Moulik, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *294*, 248–254.
- [224] I. Astafieva, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7339–7352.
- [225] P. van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. van Steenbergen, O. A. G. J. van der Houwen, W. J. M. Underberg, W. E. Hennink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8063–8068.
- [226] H.-J. Xie, C.-C. Liu, Q. Sun, Q. Gu, Q.-F. Lei, W.-J. Fang, *Acta Phys. - Chim. Sin.* **2016**, *32*, 2951–2960.
- [227] S. Tomita, S. Ishihara, R. Kurita, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 22970–22976.

- [228] M. C. M. Chung, *Biochem. Educ.* **1984**, *12*, 146–154.
- [229] C. Fan, K. W. Plaxco, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5642–5643.
- [230] J. D. Tovar, R. C. Claussen, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7337–7345.
- [231] P. L. McGrier, K. M. Solntsev, S. Miao, L. M. Tolbert, O. R. Miranda, V. M. Rotello, U. H. F. Bunz, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 4503–4510.
- [232] B. Wang, J. Han, N. M. Bojanowski, M. Bender, C. Ma, K. Seehafer, A. Herrmann, U. H. F. Bunz, *ACS Sensors* **2018**, *3*, 1562–1568.
- [233] H. Xi, W. He, Q. Liu, Z. Chen, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10751–10757.
- [234] D. Wu, K. S. Schanze, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7643–7651.
- [235] J. H. Lee, D. G. Kim, N. Y. Kwon, G. S. Jang, J. H. Son, M. Lee, H. J. Cho, H. S. Kweon, T. S. Lee, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 138–146.
- [236] E. N. Savariar, S. Ghosh, D. C. González, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5416–5417.
- [237] C. C. You, O. R. Miranda, B. Gider, P. S. Ghosh, I. B. Kim, B. Erdogan, S. A. Krovi, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 318–323.
- [238] X. Lin, X. Hai, N. Wang, X.-W. Chen, J.-H. Wang, *Anal. Chim. Acta* **2017**, *992*, 105–111.
- [239] K. Wang, Y. Dong, B. Li, D. Li, S. Zhang, Y. Wu, *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *250*, 69–75.
- [240] B. L. Rivas, S. A. Pooley, E. D. Pereira, A. Maureira, in *Macromol. Symp.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**, pp. 116–122.
- [241] D. F. Anghela, V. Alderson, F. M. Winnik, M. Mizusaki, Y. Morishima, *Polymer* **1998**, *39*, 3035–3044.
- [242] J. Chen, M. Jiang, Y. Zhang, H. Zhou, *Macromolecules* **2002**, *32*, 4861–4866.
- [243] G. Miquelard-Garnier, S. Demeures, C. Creton, D. Hourdet, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8128–8139.

- [244] J. Seixas de Melo, T. Costa, M. da G. Miguel, B. Lindman, K. Schillén, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12605–12621.
- [245] J. Seixas de Melo, T. Costa, A. Francisco, A. L. Maçanita, S. Gago, I. S. Gonçalves, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1370–1385.
- [246] T. Costa, J. Sérgio Seixas de Melo, C. S. Castro, S. Gago, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12439–12447.
- [247] G. Stîngă, A. Băran, A. Iovescu, E. L. Simion, L. Aricov, D.-F. Anghel, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *328*, 33–41.
- [248] J. S. S. de Melo, T. Costa, N. Oliveira, K. Schillén, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 882–899.
- [249] T. Costa, J. S. Seixas de Melo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1402–1415.
- [250] P. Bandyopadhyay, A. K. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 13462–13464.
- [251] N. Feng, J. Dong, G. Han, G. Wang, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 721–726.
- [252] H. Zhao, Y. Wei, R. Qiao, C. Zhu, Z. Zheng, M. Ling, Z. Jia, Y. Bai, Y. Fu, J. Lei, et al., *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7927–7932.
- [253] D. Y. Chu, J. K. Thomas, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2142–2147.
- [254] C. Xu, W. Du, Y. Zeng, B. Dai, H. Guo, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 948–951.
- [255] G. Marineau Plante, D. Fortin, A. Soldera, P. D. Harvey, *Organometallics* **2018**, *37*, 2544–2552.
- [256] D. Thibeault, M. Auger, J.-F. Morin, *European J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3049–3067.
- [257] Y. Long, H. Chen, Y. Yang, H. Wang, Y. Yang, N. Li, K. Li, J. Pei, F. Liu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6501–6509.
- [258] S. Glang, T. Rieth, D. Borchmann, I. Fortunati, R. Signorini, H. Detert, *European J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3116–3126.

Danksagungen

Ich bedanke mich herzlich bei allen beteiligten Personen, die mich im Laufe meiner Promotion unterstützt haben.

Allen voran gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz, welcher mir das Anfertigen dieser Arbeit zu diesem interessanten Thema ermöglicht hat, mir stets beratend zur Seite stand und mich vorangetrieben hat. Ich danke Ihnen für die Freiheit weitere Themengebiete erforschen zu dürfen, wodurch ich viele Erfahrungen sammeln konnte, die mir im zukünftigen Leben helfen werden.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gregor Jung für die Funktion als mein wissenschaftlicher Begleiter und zweiten Gutachter. Sie haben mich auf die Chemie der Pyrene aufmerksam gemacht und somit einen wichtigen Grundstein für diese Arbeit gesetzt.

Ein großer Dank gilt Dr. Marcel Albrecht für die großartige Zusammenarbeit, die vielen Stunden der Diskussion und die schöne Zeit inner- und außerhalb des Labors.

Ich danke Dr. Michael Giese (Universität Duisburg-Essen) für die gute Kooperation und die Unterstützung der (Flüssig-) Kristallstrukturanalysen.

Ich bedanke mich bei Dr. Marcus Koch (Leibniz Institut für neue Materialien) für die Durchführung der TEM-Messungen und den beratenden Gesprächen.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. Martin Becker (Lehrstab Statistik, UdS) für die Erstellung des LDA-Programms und die Hilfestellung in diesem komplexen Themengebiet.

Ein herzliches Dankeschön geht an den gesamten Arbeitskreis für eine besonders gute Arbeitsatmosphäre, für den Zusammenhalt auch außerhalb der Arbeitszeiten und der ständigen Hilfsbereitschaft.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden bedanken, welche mich bedingungslos unterstützt haben.