

Freie Universität



Berlin

Molekulare Azobenzolschalter in Lösung und auf Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im

Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie

Institut für Chemie und Biochemie

Vorgelegt von

M.Sc. Christian Kördel

November 2013

Gutachter/in: 1. Prof. Rainer Haag

2. Prof. Petra Tegeder

Datum der Disputation: 13.12.2013

Die vorliegende Doktorarbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Haag im Zeitraum von Oktober 2008 bis November 2013 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Danksagung	ii
1. Einleitung	5
1.1 Molekulare Schalter	5
1.2 Amphiphile	12
1.3 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren	17
1.4 Molekulare Schalter auf Oberflächen in Selbst-organisierten Monolagen.....	20
2. Wissenschaftliche Zielsetzung	23
3. Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 Synthese und Charakterisierung schaltbarer Amphiphile ^[89]	25
3.2 Nicht-kovalente Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit einem schaltbaren Tensid ^[94]	37
3.3 Molekulare Schalter auf planaren Oberflächen	43
3.4 Molekulare Schalter auf Siliziumoberflächen.	63
4. Zusammenfassung	70
5. Experimenteller Teil	73
5.1 Die Synthese der schaltbaren Amphiphile (5-9).....	74
5.2 Methylierung des G1azoC11 (10)	81
5.3 Die Synthese asymmetrischer Disulfide mit <i>CN</i> -Kopfgruppe	83
5.4 Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration	102
5.5 Dynamische Lichtstreuung.....	105
5.6 Statische Lichtstreuung.....	107
5.7 Adsorptionsspektren der schaltbaren Amphiphile	108
5.8 Präparation und Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhren-Lösungen ...	110
5.9 Beschichtung und Charakterisierung der Oberflächen.....	111
6. Literatur	114
7. Lebenslauf Christian Kördel	121

Danksagung

Als erstes möchte ich Prof. Dr. Rainer Haag für die Möglichkeit danken in seiner Arbeitsgruppe tätig zu sein und dafür an dem sowohl spannenden wie auch herausfordernden Thema „Molekulare Schalter“ zu arbeiten. Meinen Dank gebührt zudem Prof. Petra Tegeder, die sich trotz der Entfernung bereiterklärt hat meine Arbeit zu begutachten. Darüber hinaus danke ich ihr für die stets freundlichen Worte und wissenschaftliche Diskussionen.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinen Kooperationspartnern aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefanie Reich bedanken: Antonio Setaro und Pascal Blümmel für die hervorragende Kooperation im Bereich der Kohlenstoffnanoröhren. Ihre hilfsbereiten Ratschläge und die fruchtbare Zusammenarbeit gehört hier erwähnt.

Ich bedanke mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Haag, den derzeitigen und ehemaligen, für eine gute Zusammenarbeit und die gegenseitige Unterstützung.

Hier seien insbesondere die Mitstreiter, Ying Luo, Timm Heek, Aileen Justies, Katja Neuthe und Tobias Becherer der Subgroup „Functional Surfaces“ geleitet von Dr. Chris Popeney und Dr. Carlo Fasting erwähnt. Der rege Austausch und die kritischen Diskussionen innerhalb der Subgroup-meetings brachten mich und diese Arbeit entscheidend voran. Aileen Justies und Juliane Keilitz gebührt besonderen Dank für die Korrektur dieser Arbeit. Bei Ying Luo möchte ich mich für die vielen Jahren des guten gemeinsamen Arbeitens in unserem Abzug, für den gegenseitigen Austausch im Bereich der Oberflächenschalter und für die unterstützenden Worte bedanken. Meinen beiden Studenten Olaf Nachtigall und Leonhard Urner danke ich dafür, dass sie sich von meiner Begeisterung für dieses Projekt anstecken ließen und für ihre hervorragende Entwicklung unter meiner Betreuung. Zudem danke ich den beiden für das erfolgreiche Ausprobieren meiner Ideen. Dank gilt dem Labor 34.02 für die Akzeptanz meines Arbeitschaos und einer allgemein guten Arbeitsatmosphäre.

Dank gilt auch Dr. Pamela Winchester und besonders Jutta Hass für die reibungslose und hilfsbereite Bearbeitung verwaltungstechnischer Probleme.

Bei der Mittagsgruppe bestehend aus Florian Mummy, Juliane Keilitz, Timm Heek, Aileen Justies und Emanuel Fleige bedanke ich mich für die sowohl fachlichen aber mehr noch nicht-fachlichen Gesprächsrunden, die den Arbeitsalltag versüßt haben. Daraus und aus diversen gesellschaftlichen Zusammenkünften seid ihr mehr als Kollegen für mich.

Aus meinem privaten Umfeld möchte ich meinen engeren Freunden Marius Vollack, Hendrik Kelch Eduard Winokan und Dominik Sattler für die Unterstützung und die nötige Zerstreuung während der Jahre des Studiums und der Promotion danken. Meiner Familie bin ich dankbar für die bedingungslose Unterstützung in all den Jahren.

Ganz besondere Anerkennung und Dank gilt meinem Lebenspartner Maik Heyne für den Rückhalt und die Geduld während der letzten Jahre.

1. Einleitung

Die Eigenschaften von Grenz- und Oberflächen durch einen externen Stimulus zu kontrollieren und zu schalten ist eine große Herausforderung zum Aufbau funktionaler Schichten. Diese haben im Bereich der Sensorik oder der Speicherung von Information. Manipulationen auf molekularer Ebene sind dabei die Grundlage sowohl mikro- als auch makroskopische Änderungen herbeizuführen. Durch die Einwirkung von Licht, Wärme oder anderer Auslöser können molekulare Schalter zwischen zwei definierten Zuständen schalten. Hierdurch werden die Eigenschaften des Moleküls, wie die Struktur, die Leitfähigkeit oder die supramolekulare Aggregation, verändert. Immobilisiert auf Oberflächen können solche Schaltmoleküle eine Veränderung der spezifischen Merkmale und des Verhaltens zur Grenzfläche auslösen. Das Verständnis molekularer Schalter in Kontakt mit solchen Grenzflächen ist dabei grundlegend für die Erschaffung neuartiger Materialien.

1.1 Molekulare Schalter

Schaltermoleküle sind überwiegend Chromophore. Durch Lichtabsorption verändern sie ihre elektronische und/oder geometrische Struktur. Daher bezeichnet man sie als photochrome Farbstoffe.^{[1],[2]} Durch die Lichtanregung werden sie vom Grundzustand in einen höheres Niveau angeregt. Hierbei können Übergangszustände auftreten, die bei der Relaxation in den Grundzustand eine Isomerisierung ermöglichen. Idealerweise zeichnen sich die beiden auftretenden Isomere mit einem lokalen Energieminimum aus, sodass man von zwei metastabilen Zuständen sprechen kann.

Es gibt zwei Klassen photochromer, optoelektronischer Schalter, die sich durch ihre Rückreaktion abgrenzen. Die photochemisch reversible Klasse, auch P-Typ genannt, und die thermisch reversible Klasse, die als T-Typ bezeichnet wird und zu der die meisten Chromophore gehören. Vertreter des P-Typs, wie Diarylethene^[3] und Fulgimide,^[4] lassen sich nur photochemisch zurückschalten. Das hat den Vorteil nicht durch andere auslösende Faktoren beeinflusst zu werden. Ist jedoch ein System mit zweifach ansprechbaren Schaltmodi gewünscht, sind Farbstoffe des zusätz-

lich thermisch rückschaltbaren T-Typs, wie Spiropyran^[5] und Azobenzol^[6], praktikabel.

P-Typ Chromophore

Farbstoffe des P-Typs sind Diarylethene (Abbildung 1a). Werden farblose Lösungen eines Diarylethens mit Licht der Wellenlänge von 313 nm bestrahlt, färbt sich die Lösung blau und das Absorptionsspektrum verändert sich stark, wie in Abbildung 1b zu sehen ist.^[7] Durch die Absorption des Lichtes wird die Isomerisierung ausgelöst, es bildet sich die geschlossene Form, die eine blaue Farbe aufweist. Das Spektrum in Abbildung 1b zeigt zusätzliche Absorptionsmaxima. Die Isomere haben signifikant unterscheidbare Absorptionsprofile. Bestrahlt man nun die blaue Lösung mit Licht der Wellenlänge 562 nm, entfärbt sich diese wieder und das Ausgangsspektrum wird erhalten. Im Dunkeln hingegen bleibt die Lösung blau und es wird kein Zurückschalten beobachtet. Beide Isomere sind stabil, konnten isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie charakterisiert werden.^[7] Bei dem Isomerisierungsprozess handelt es sich um einen reversiblen Ringschluss-/Ringöffnungsmechanismus. Angewendet wird diese Photoisomerisierung zum Beispiel um gezielt Wirt-Gast-Komplexe an- und auszuschalten. Hier wird die mit dem Schalten einhergehende Strukturänderung genutzt. Zum Beispiel entwickelten Irie *et al.* ein Diarylethen ausgestattet mit zwei Benzyl-15-Krone-5 Ethern, welches als sogenannte „Ionenpinzette“ fungiert.^{[8],[9],[10]} In der geschlossenen Form werden Ionen komplexiert, wozu die Kronenether nach der Isomerisierung nicht mehr in der Lage

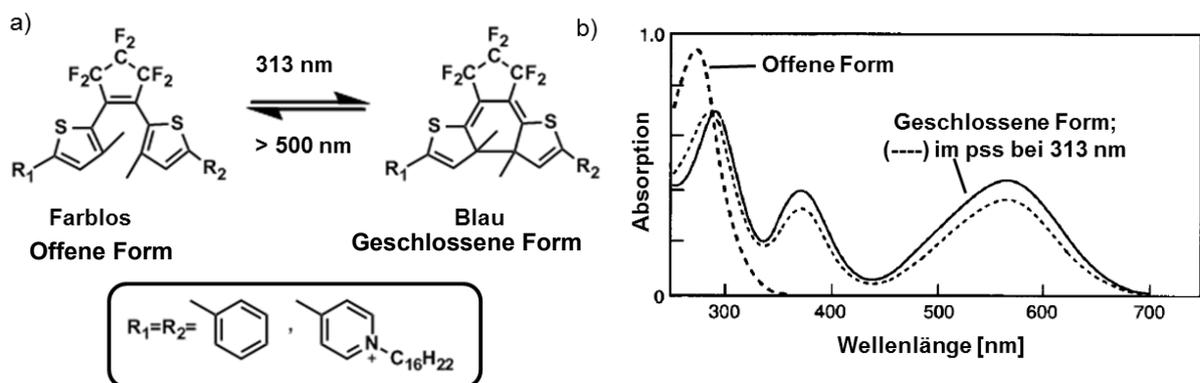


Abbildung 1: a) Struktur beider Photoisomere des Diarylethens. b) Absorptionsspektrum zum Isomerisierungsprozess.

waren. Somit kann man gezielt Ionen freisetzen und wieder einfangen. Diarylethene sind optoelektronische Schalter, da sich ihre elektronische Struktur durch Licht ändern lässt.^[11] In der geschlossenen Ringform liegt ein delokalisiertes π -System vor, wodurch die Substituenten R_1 und R_2 eine elektronische Verbindung eingehen (Abbildung 1b). Das offene Isomer ist hingegen nicht mehr planar, somit liegt keine Konjugation vor. Immobilisiert auf Goldelektroden konnte so der Elektronenfluss zwischen einer leitenden Elektrolytlösung und der Elektrode mit Licht gesteuert werden, wie die zugehörigen Cyclovoltammogramme in Abbildung 2 zeigen.^{[7],[12],[13]} Die Diarylethene sind mit Pyridiniumionen R_2 in der Abbildung ausgestattet. Das zur offenen Form gehörende Cyclovoltammogramm zeigt keine elektrochemischen Prozesse im Bereich zwischen 0.6 bis -0.6 V. Die durch Lichtanregung erzeugte geschlossene Form hingegen besitzt einen reversiblen Einzelelektronenprozess mit einem elektronischen Potential von -230 mV im Vergleich zur Standard-Kalomelektrode. So kann der Elektronenfluss eines Leiters reversibel geschaltet werden. Anwendung finden solche optoelektronischen Schalter in elektronischen Bauteilen.^[14] Auch der Brechungsindex ändert sich bei der Photoisomerisierung. Dies wird beispielsweise genutzt um die optischen Eigenschaften einer mit Diarylethenen ausgestatteten Polymermatrix zu kontrollieren.^[15–18] Anwendung findet dieser Prozess in lichtgesteuerten organischen Dünnschicht-Feldeffekttransistoren und auf kunststoffbasierten optischen Displays.^[19–21] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Schaltmoleküle bei einer Vielzahl von elektronischen und optischen Veränderungen genutzt werden können.

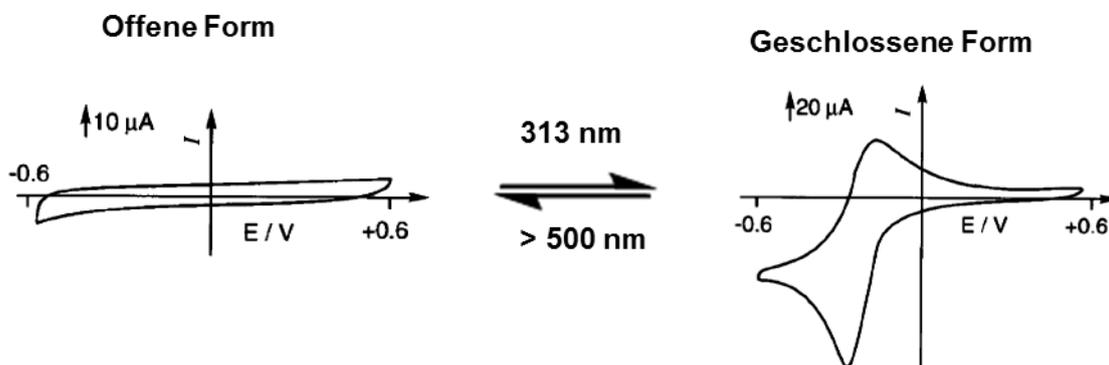


Abbildung 2: Cyclovoltammogramme eines Diarylethens auf einer Goldelektrode.

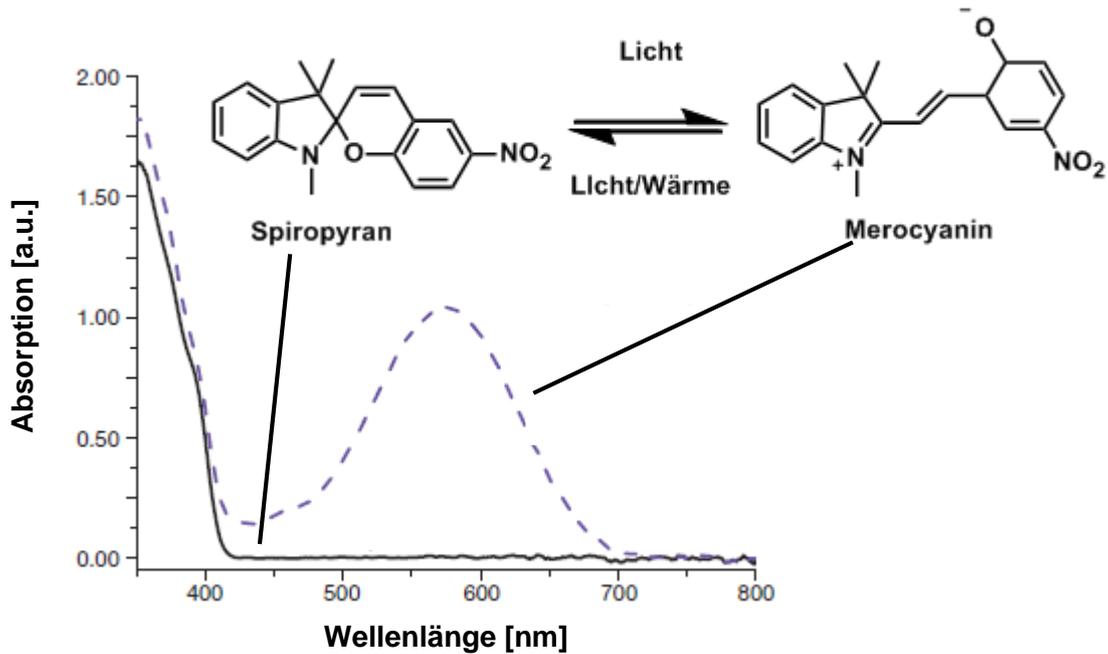


Abbildung 3: Absorptionsspektrum des Spiropyran/Merocyanin Paares.

T-Typ Chromophore

Im Folgenden werden die Farbstoffe Merocyanin/Spiropyran und Azobenzol als T-Typ Chromophore eingeführt. Zur Klasse von Ringöffnung-Ringschluss-Schaltern gehören Spiropyrane, dessen offenes Isomer Merocyanin heißt (Abbildung 3). Das System gehört zur Klasse der T-Typ Photochrome, es lässt sich daher mit Licht und Wärme zurückschalten.^[5] Wird das Spiropyran mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt, findet eine photochemische Spaltung der C-O-Bindung statt. Es entsteht das valenzisomere Merocyanin, welches farbig ist und ein Absorptionsmaximum bei 575 nm zeigt. Wird mit dieser Wellenlänge eingestrahlt, findet die Rückreaktion zum geschlossenen Spiropyran statt. Die Rückreaktion ist deutlich im Absorptionsspektrum zu verfolgen. Vom Lösungsmittel ist es abhängig, welches Isomer thermodynamisch stabiler ist. In einem polaren Medium ist Merocyanin bevorzugt und in unpolarem Lösungsmittel Spiropyran. Das lässt sich durch die Stabilisierung der zwitterionischen Form im Merocyanin durch polare Lösungsmittelmoleküle erklären. Ein Vorteil von Spiropyranen sind die mit anderen photochromen Systemen, wie Azobenzolen, vergleichsweise gut abgetrennten Absorptionsmaxima der jeweiligen Isomere. Hierdurch wird ein Anregen beider Isomere mit einer Schaltwellenlänge

verhindert. Spiropyrane wurden bereits 1989 von Rentzepis *et al.* als dreidimensionales optisches Speichermedium angewandt.^[22] Eingebettet in einer Polymermatrix und dem Einsatz von Zwei-Photonen-Absorptionsspektroskopie wurde eine hohe Speicherkapazität bei schnellem Schreib- und Leseverhalten erreicht.^[22] Verwendung findet das Spiropyran-Merocyanin Paar auch in Quasi-Flüssigkristallen. Die Einbindung in Polymeren senkt die Glasübergangstemperatur des Materials soweit, dass Flüssigkristalle vorliegen.^[23] Diese Kompositsysteme reagieren sowohl auf Licht als auch auf Änderung des elektrischen Potentials.^[24]

Ein anderer Mechanismus photochromer Schalter liegt bei Azobenzolen zugrunde. Es handelt sich um die lichtinduzierte *trans*-/*cis*-Isomerisierung einer *N-N*-Doppelbindung. Das *trans*-Isomer ist thermodynamisch stabiler, kann jedoch in das *cis*-Isomer mit Bestrahlung im UV-Bereich bei circa 350 nm überführt werden. Als Mitglied der Familie der T-Typ Photochrome kann die Rückreaktion zum *trans*-Isomer thermisch erfolgen, sodass ein Zurückschalten im Dunkeln bei Raumtemperatur stattfindet. Das Zurückschalten funktioniert hier aber auch photochemisch, meist bei Wellenlängen um circa 450 nm (Abbildung 4). Es wird zwischen zwei Mechanismen

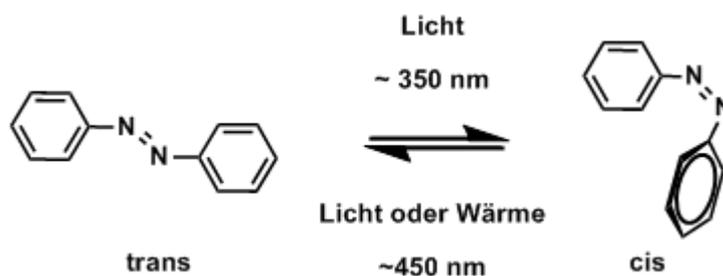


Abbildung 4: Isomerisierung des Azobenzols.

unterschieden. Eine Möglichkeit ist die Rotation um die *N-N*-Doppelbindung, die andere eine planare Inversion des Benzolringes um die *N-N-C*-Bindung (Abbildung 5). Durch die Anregung mit Licht werden *C-C*-Doppelbindungen aufgrund hoher Torsionsvibrationen und durch die Promotion eines bindenden π -Elektrons in ein antibindendes Orbital geschwächt.^[25] Dadurch ist eine Rotation und *trans*-/*cis*-Isomerisierung in *C-C*-Doppelbindungen möglich. In Diazoverbindungen hingegen erfolgt die Anregung über die freien Elektronenpaare des Stickstoffes, da diese energieärmer sind als die σ - und die π -Elektronen. Daher werden andere Mechanismen als die Rotation wie im Falle des Ethens in Betracht gezogen,^[26] wie die Inversion um

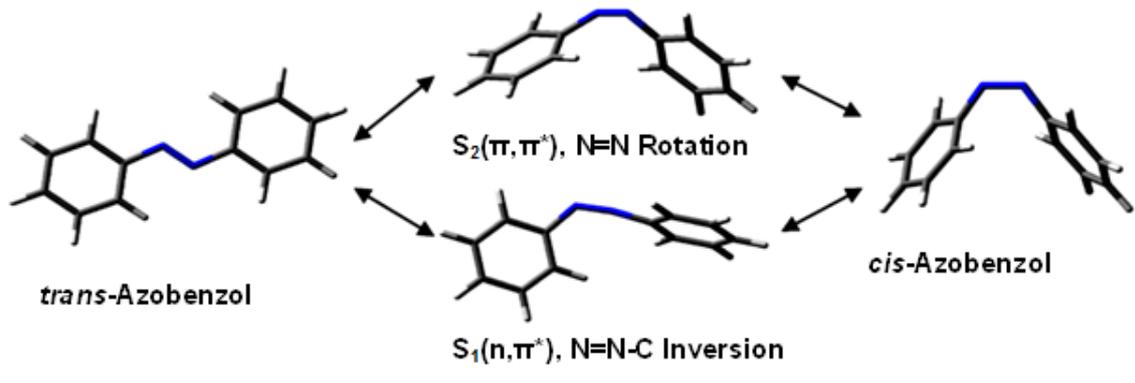


Abbildung 5: Die zwei Wege der Isomerisierung.

die *N-N-C*-Bindung. In Abbildung 5 sind zwei Mechanismen gezeigt. Eine Isomerisierung über den Rotationsweg findet bei einer Anregung des π - π^* -Überganges des *trans*-Isomers statt. Bei einer Anregung des S_1 Überganges, also der n - π^* Übergang, erfolgt eine Inversion zum Übergangszustand und letztlich zum *cis*-Isomer. Das gilt nicht uneingeschränkt, Substituenten und die Wahl des Lösungsmittels können zum Einen die Energieniveaus der Molekülorbitale ändern und zum Anderen eine sterische Hinderung beider Benzolringe bewirken, sodass eine Rotation nicht bevorzugt ist.^[27] Dann liegt eine Inversion vor. Im Energiediagramm in Abbildung 6 zur Isomerisierung über den Inversionsweg erkennt man die Anregung des Moleküls in den ersten angeregten Zustand. Der *N-N-C*-Winkel ändert sich während der *trans*- zur *cis*-Isomerisierung von $+60^\circ$ zu 0° im Übergangszustand. Bei der Relaxation in den Grundzustand kann das Azobenzol nun zwei Energieminima erreichen, also entweder zurück in die *trans*-Form oder hin zum *cis*-Isomer. Aufgrund dessen erreicht man bei fortwährender Bestrahlung während des Schaltvorganges ein photostationäres Gleichgewicht (*engl.* photostationary state, pss), das heißt wir finden ein definiertes Verhältnis beider Isomere vor.

Mit der Isomerisierung ändert sich die Position der Benzolringe um 120° und damit viele Eigenschaften, wie die Struktur, das Dipolmoment und der Brechungsindex. Hecht *et al.* schalteten mit einem auf Azobenzol basierenden Katalysator die Polymerisation eines Lactids ein und aus.^[28] Sie entwickelten ein Guanidinderivat mit einem Azobenzol zur Ringöffnungspolymerisation des Lactids. Die *trans*-(*Z*)-Form ist nicht katalytisch aktiv, da das zur Polymerisation benötigte Proton durch eine Wasserstoffbrückenbindung nicht zur Verfügung steht (Abbildung 7). Nach schalten zum

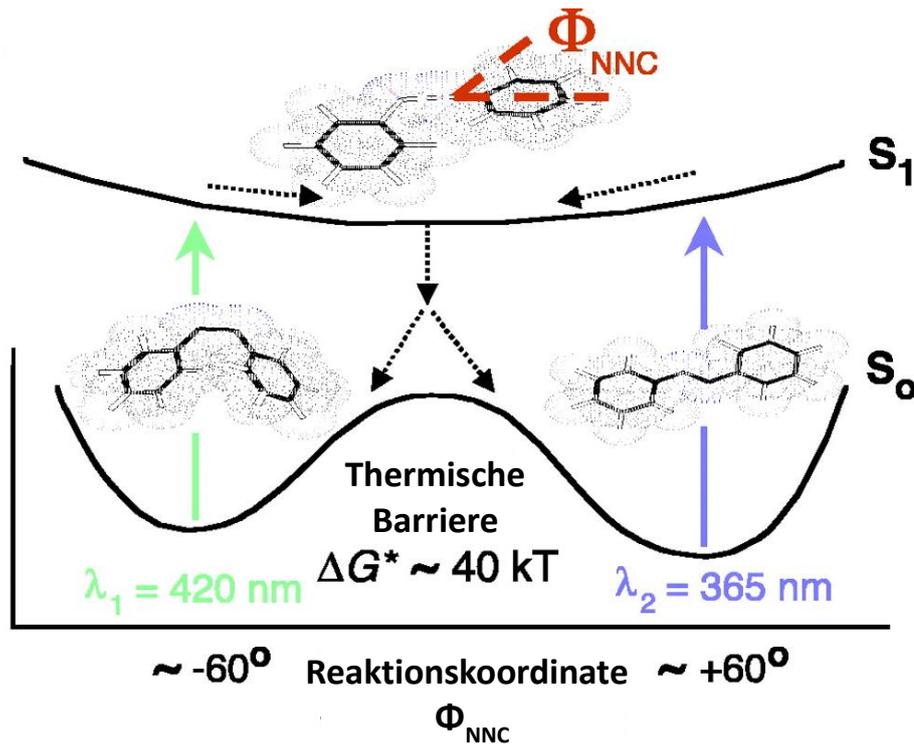


Abbildung 6: Energiediagramm des Photoschalters Azobenzol^[118]

trans-(E)-Isomer ist die Wasserstoffbrückenbindung aufgehoben und die Polymerisation konnte vollzogen werden.

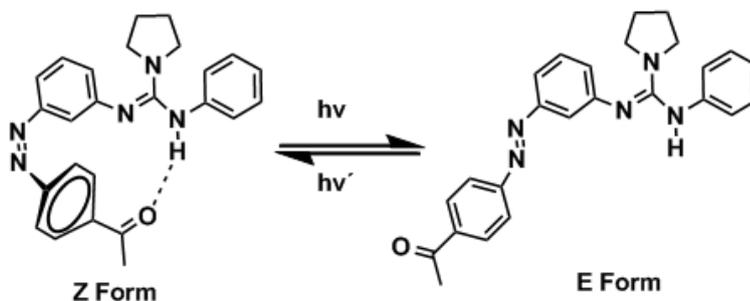


Abbildung 7: Azobenzolkatalysator als Schalter.

Azobenzole werden auch zur Schaltung der Funktion von Genen und Enzymen eingesetzt^[29,30] oder sie finden Einsatz in Flüssigkristallen.^[31] Kienzler *et al.* entwickelten ein Glutamat-Azobenzol-Derivat für die lichtgesteuerte Öffnung und Schließung eines Ionenkanals (Abbildung 8). Als *trans*-Isomer liegt ein Verschluss des Kanals vor, während geschaltet zum *cis*-Isomer der Ionenkanal geöffnet wird. Die signifikante strukturelle Änderung findet auch Anwendung bei der Entwicklung molekularer Muskeln^[32] und Maschinen.^[33] Generell kann man sagen Azobenzole

werden überwiegend angewandt, wenn es um bedeutende Strukturänderungen geht. Die Strukturänderung kann für die Kontrolle der Eigenschaften von Amphiphilen nützlich sein. Abe *et al.* entwickelten ein auf Azobenzol basierendes Amphiphil mit einer ionischen Kopfgruppe und zeigten die kontrollierte Freisetzung eines hydrophoben Gastes.^[34]

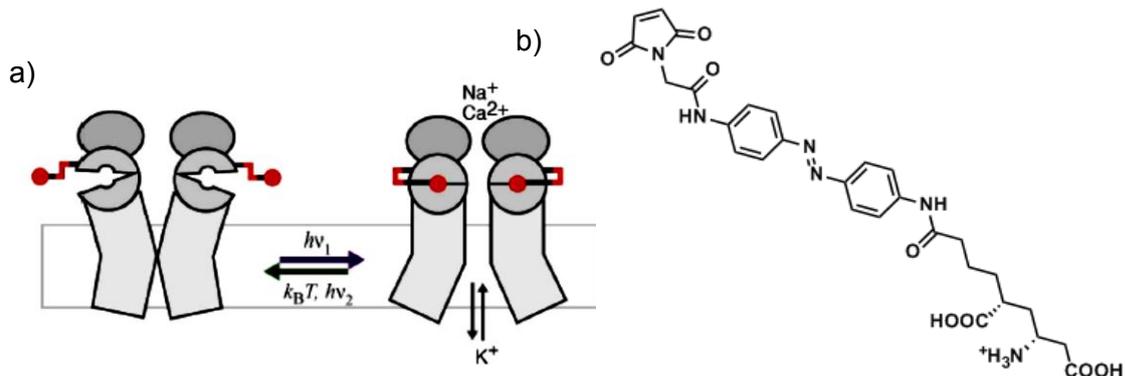


Abbildung 8: a) Model eines schaltbaren Ionenkanals. b) Glutamat-Azobenzol-Derivat zur Schaltung eines Ionenkanals.^[29]

1.2 Amphiphile

Amphiphile finden als waschaktive Substanzen, Tenside, Anwendung in Haushalt und Industrie. Sie sind auch in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie von Bedeutung, da Wirkstoffe meist hydrophob sind und Amphiphile die medizinische Anwendung oder überhaupt erst die Wirkstoffentwicklung und –testung ermöglichen.^[35] Ungefähr 40 % aller neuentwickelten Wirkstoffe sind schlecht wasserlöslich.^[36] Interesse ziehen Amphiphile auch als Lösungsvermittler für Kohlenstoffnanoröhren auf sich.^[37]

Amphiphile bestehen aus einem polaren hydrophilen und einem unpolaren hydrophoben Teil. Bei richtiger Balance beider Anteile sind diese Substanzen sowohl in unpolaren organischen, als auch in polaren wässrigen Lösungsmitteln löslich.^[38] An der Grenzfläche zwischen zwei Medien zum Beispiel richten sich diese Moleküle derart aus, dass die freie Energie der Grenzfläche ein Minimum erreicht. Man spricht daher von grenzflächenaktiven Substanzen, die die Energie von Ober- bzw. Grenz-

flächen herabsetzen. Am Beispiel des Wassertropfens kann dies verdeutlicht werden. Es handelt sich hier um ein Zweiphasen-System, Wasser und Luft, welches über eine Grenzfläche verfügt. Löst man Amphiphile darin richten sich die hydrophilen Anteile des Moleküls in das Innere der Flüssigkeit, wohingegen die hydrophoben Anteile sich in Richtung der unpolaren Luft ausrichten. Eine weitere Eigenschaft amphiphiler Moleküle ist die selbst-organisierte Aggregation zu größeren Aggregaten, wie Mizellen, Vesikeln oder Membranen. Bis es zur Aggregation kommt, muss erst die Grenzfläche des Mediums gesättigt sein. Das bedarf einer stoffspezifischen Konzentration und zwar der kritischen Mizellenkonzentration (*engl.*: critical micelle concentration, cmc). Ist diese erreicht, bewirken hydrophobe Wechselwirkungen die Selbstorganisation. Die hydrophoben Ketten lagern sich zusammen und der hydrophile Anteil zeigt ins polare Medium Wasser. Dadurch werden je nach Struktur der supramolekularen Aggregate Kompartimente, das Innere von Vesikeln, Mizellen oder Membranen, geschaffen. Die cmc wird mithilfe der Gibbs-Gleichung (Abbildung 9) bestimmt, indem man die Oberflächenspannung γ verschiedener Amphiphilkonzentrationen gegen den Logarithmus der Konzentrationen c aufträgt. Wobei τ den Grenzflächenüberschuss bezeichnet.^[39] Man erhält eine Kurve bestehend aus drei Abschnitten a), b) und c) (Abbildung 9). Im Teil a) bleibt die Grenzflächenspannung annähernd konstant und liegt im Bereich des Wertes von reinem Wasser. Bei steigender Konzentration sinkt die Grenzflächenspannung rapide und man erhält den Bereich b). Hier findet eine selbst-organisierte Anordnung der Teilchen an der Grenzfläche Wasser/Luft statt, solange bis die Oberfläche gesättigt ist. Erst nach der Sättigung können sich in der Lösung Aggregate wie beispielsweise Mizellen bilden. Dies markiert den Punkt der kritischen Mizellenkonzentration. Experimentell wird die cmc aus diesem Graphen bestimmt, indem je eine Gerade durch die Abschnitte b) und c) zieht. Der Schnittpunkt beider Geraden ist die cmc.

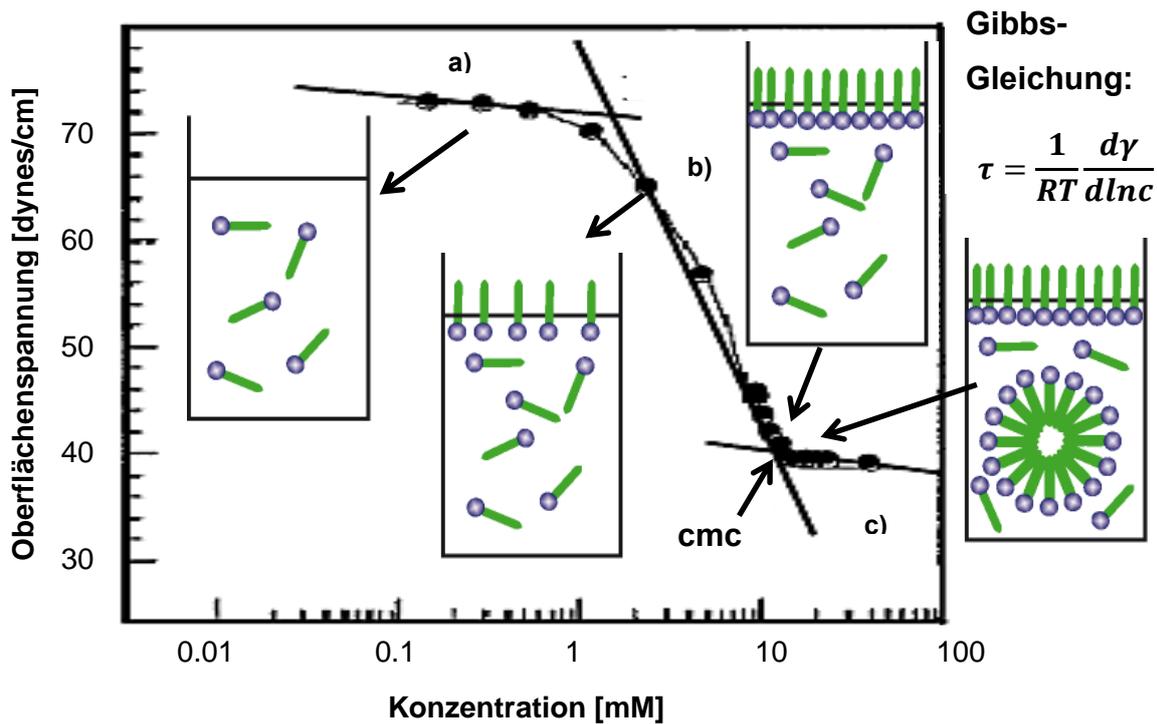


Abbildung 9: Verhalten der Grenzflächenspannung mit Zunahme der Konzentration des Amphiphils mit zurgrundeliegender Gibbs-Gleichung.^[39]

Zahlreiche heute angewandte pharmazeutische Formulierungen, wie z.B. Cremophor® beinhalten polyethoxiliertes Rizinusöl, welches bereits selbst Nebenwirkungen wie Überempfindlichkeit^[40] oder periphere Neuropathie^[41] auslöst. Daher wird daran gearbeitet biokompatible Amphiphile zu entwickeln. Konzentriert wurde sich dabei auf polymere Mizellen, da sie stabile Aggregate bilden. Pluronic P85, ein Triblockcopolymer aus Propylenoxid und Ethylenoxid, konnte die pharmakologische Wirkung verschiedener Krebsmedikamente um mehrere Größenordnungen erweitern.^[42] Dadurch wird eine Behandlung mit weniger Nebenwirkungen bei präziserer Dosierung ermöglicht.

Unsere Gruppe entwickelte eine neue Klasse nicht-ionischer dendritischer Amphiphile basierend auf Glyceroldendronen als hydrophilen Kopf und aliphatischen Ketten als hydrophoben Schwanz (Abbildung 10).^[43] Diese bilden nicht nur strukturpersistente wohl-definierte Mizellen, sondern besitzen auch niedrigere kritische Mizellenkonzentrationen als herkömmlich angewandte Drug-delivery-Systeme wie Cremophor, und Pluronic.^[44]

Neben der Nutzung in Drug-delivery-Systemen werden die Amphiphile auch als Lösungsvermittler für Kohlenstoffnanoröhren (vgl. Kapitel 1.3) verwendet.^[45] Nanoröhren sind hydrophob, was aus ihrem ausgedehnten π -System resultiert und haben daher eine sehr starke Tendenz zu Bündeln zu aggregieren. Dies wirkt sich störend auf ihre Anwendung aus. Beispielsweise können isolierte Einzelröhren effektiv Strom leiten oder fluoreszieren.^{[46],[47]} Um die starken Wechselwirkungen zwischen den Röhren zu unterbinden, werden Amphiphile genutzt.^{[48],[49]} Die nicht-kovalente Funktionalisierung erhält die elektronische Struktur der Nanoröhren. Durch den hydrophoben Anteil, meist eine einfache aliphatische Kette, wird die Oberfläche der Röhre mit Amphiphilen besetzt. Dadurch wird die freie Kohlenstoffoberfläche

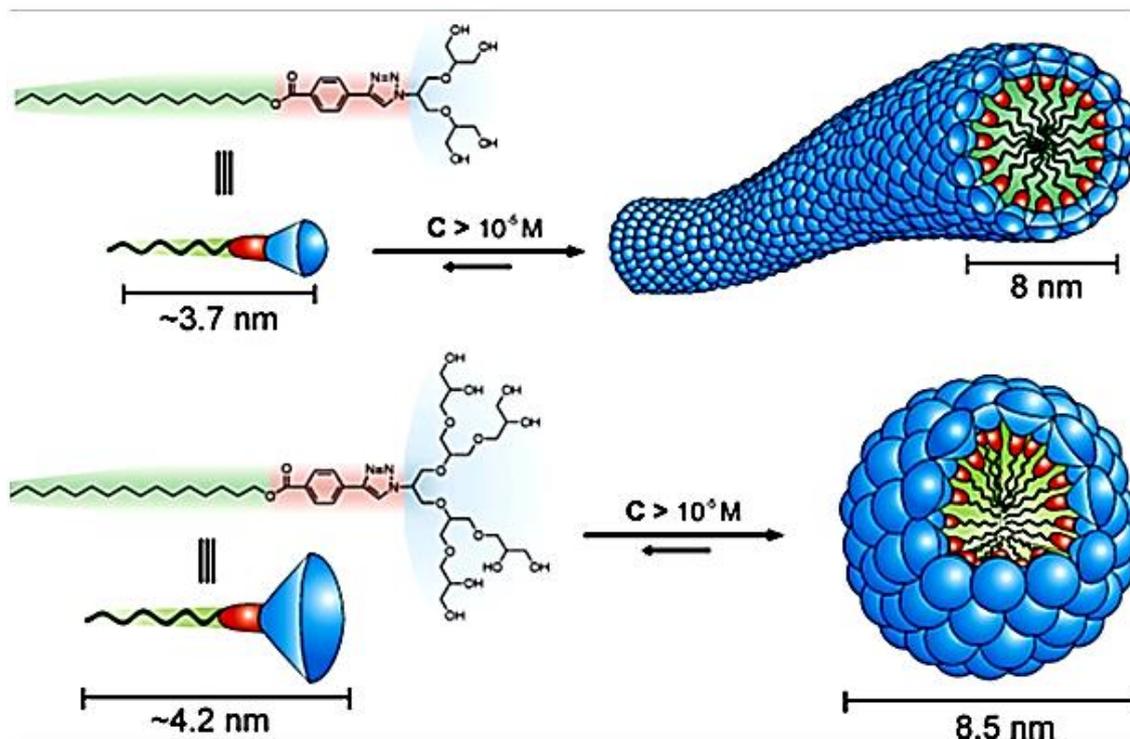


Abbildung 10: Struktur und Eigenschaften nicht-ionischer dendritischer Amphiphile.^[43]

belegt, welche nicht mehr für andere freie Röhren zur Verfügung steht. Durch die polare Kopfgruppe des Amphiphils wird die Röhre im polaren Medium gelöst. Die Ausrichtung der Amphiphile bewirkt eine sterische Abstoßung, sodass eine Bündelung unterbunden wird. Werden ionische Amphiphile benutzt, sorgen elektrostatische Abstoßung für eine stabile Dispersion und Vereinzelung der Röhren. Es gibt bisher drei Modelle für die Beschreibung der Adsorption der amphiphilen Moleküle. Diese sind in Abbildung 11 dargestellt. Eine Möglichkeit ist die Ausbildung zylindrischer Mizellen, bei der die Röhre in der Mitte, also im hydrophoben Bereich der Mizelle sitzt.^[50] Die Kohlenstoffoberfläche ist dabei quasi mit einer Monolage von Molekülen besetzt. Eine weitere Anordnung der Amphiphile können Halbmizellen sein, die wie Halbkugel auf der Röhrenoberfläche angeordnet sind.^[51] Die dritte Möglichkeit ist, dass die Moleküle ungeordnet und zufällig adsorbieren.^[52] Wie genau die Anordnung ist, ist Bestandteil wissenschaftlicher Diskussionen.^{[53],[54]} Die ungeordnete Adsorption kann Berechnungen zufolge bei niedriger Amphiphilkonzentration auftreten.^[53] Bei steigender Konzentration werden Mizellenanordnungen beobachtet.^[54] Natriumdodecylsulfat (*engl.*: Sodiumdodecylsulfate, SDS) ist das gebräuchlichste Tensid für das Lösen von Nanoröhren.^[55] Die aliphatische Kette von SDS lagert sich dabei an der Kohlenstoffoberfläche an. Der anionische Kopf sorgt für die Wasserlöslichkeit und eine Abstoßung zwischen den Sulfatgruppen für eine Stabilisierung der Röhren in Wasser. Jedoch wird eine sehr hohe SDS-Konzentration (1 Gew.-%) benötigt.^[47] Daher hat unsere Gruppe in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Reich die nicht-ionischen dendritischen Glycerolamphiphile (Abbildung 10) zur Lösung und Vereinzelung der Röhren genutzt. Es zeigte sich eine signifikant bessere Fähigkeit

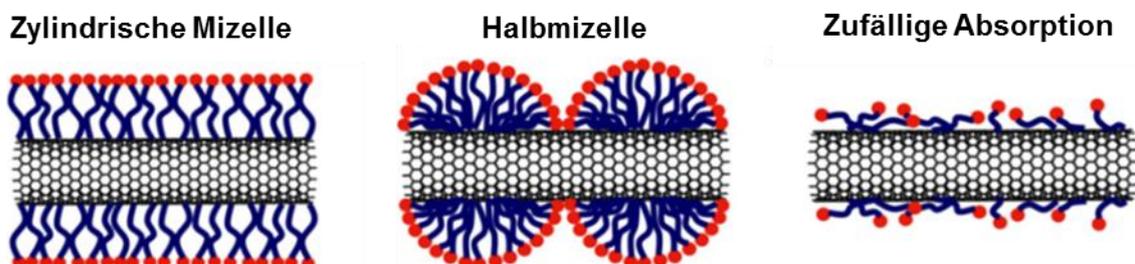


Abbildung 11: Diskutierte Adsorptionsanordnung amphiphiler Moleküle auf Kohlenstoffnanoröhren.^[54]

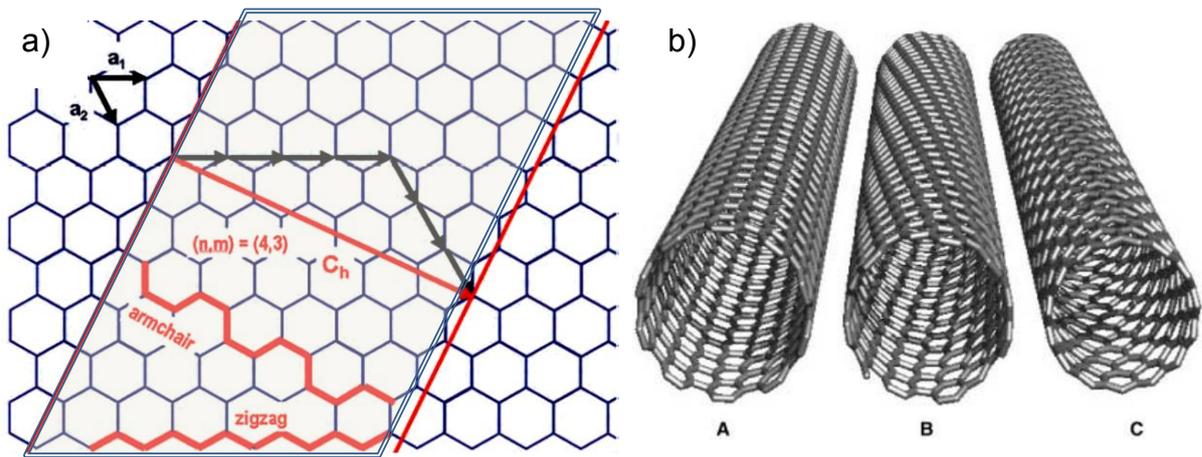


Abbildung 12: a) Eingezeichnet sind auf einer Graphenschicht die Aufrollvektoren. b) Verschiedene Röhrentypen: A metallisch (10,10), B halbleitend (12,7) und C leitend (15,0).^[37]

die Röhren zu lösen als bei SDS.^[56] Das mag auch mit der um zwei Größenordnungen niedrigeren cmc der nicht-ionischen Moleküle im Vergleich zu SDS zusammenhängen. Wird eine Schalteinheit eingebaut ist es denkbar, einen kontrollierten Transport von Gastmolekülen zu ermöglichen. Lichtgesteuert sollen die Gastmoleküle freigesetzt werden.

1.3 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren sind wegen ihrer Photolumineszenz, der mechanischen Festigkeit und ihrem Längenverhältnis anwendbar in Nanodrähten,^[57] Biosensoren^[58] und Blocker für Ionenkanäle.^[59] Interessant sind Kohlenstoffnanoröhren in dieser Arbeit aufgrund zweier Aspekte: zum einen die Nutzung als gekrümmte Oberfläche und zum Anderen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften. Eine Nanoröhre kann man sich wie eine zusammengerollte Graphenschicht vorstellen (Abbildung 12). Graphen besteht aus einem Netzwerk von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und daher aus aneinandergefügten Ringen von sechs Kohlenstoffatomen. In Abbildung 12a ist dies schematisch an einer (4,3)-Röhre dargestellt. Jeder Gitterpunkt kann mithilfe zweier Vektoren a_1 und a_2 beschrieben werden, deren Summe den Chiralitätsvektor einer Nanoröhre beschreibt: $C_h = na_1 + ma_2$.^[47] Die Faktoren n und m bilden die Indizes (n,m) , die jede Röhre charakterisiert. Der Vektor C_h bildet dabei

den Umfang der Röhre, er wird auch als Aufrollvektor bezeichnet. Durch unterschiedliche Aufrollvektoren können also verschiedene Chiralitäten von Nanoröhren kreiert werden. Die zwei parallelen roten Linien markieren die Verbindungsstelle an dem die Röhre zusammengesetzt wird. In der Abbildung 12b sind drei Röhrentypen zu sehen. Als erstes sieht man eine metallische Röhre A mit dem Index (10,10), auch „arm-chair“ Röhre genannt. Die Röhre B ist eine chirale halbleitende Röhre (12,7) und Röhre C eine leitende, achirale (15,0) Röhre.

Man unterscheidet zwischen metallischen und halbleitenden Nanoröhren, was von der Symmetrie und der Überlappung der p-Orbitale abhängt. Nanoröhren mit den Indizes $n = m$ sind metallisch. Auch Röhren dessen Index der Regel $n - m = 3q$ gehorcht, sind metallisch, jedoch treten bei kleinem Durchmesser Bandlücken auf. Statistisch gesehen liegen zu einem Drittel metallische und zu zwei Drittel halbleitende Nanoröhren vor. Bei halbleitenden Röhren ist die Größe der Bandlücke umgekehrt proportional zu deren Durchmesser, was an der reduzierten Überlappung der Orbitale bei stark gekrümmten Röhren liegt. Typische Durchmesser sind 0.7 bis 2 nm und die vorliegenden Bandlücken machen halbleitende Röhren interessant für Transistor- oder Diodenanwendungen.^{[60],[61]} Die Herstellung der Kohlenstoffnanoröhren erfolgt auf drei verschiedenen Wegen: Laserverdampfung,^[62] Lichtbogenentladung^[63] und katalysatorunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (CVD Verfahren).^[64]

Bei den ersten beiden Methoden wird Graphit zu Kohlenstofffragmenten verdampft, wobei eine Temperatur von 2000 bis 3000 °C erreicht wird. Um höhere Ausbeuten von Nanoröhren zu erhalten werden ca. 1 % Metalle mitverdampft. Kohlenstoff und Metalle fügen sich zu Clustern zusammen, um die Basis für das Wachstum der Röhren zu gewährleisten. Vorteil dieser beiden Methoden ist die Gewinnung von Kohlenstoffnanoröhren höchster Kristallinität durch die hohe Temperatur. Auf der anderen Seite jedoch entstehen unerwünschte Kohlenstoffagglomerate wie Graphit oder amorpher Kohlenstoff. Dies macht Reinigungsprozesse erforderlich.

Im CVD Verfahren^{[64], [65]} wird ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Methan, Ethin oder Kohlenmonoxid, über einen Metallkatalysator geleitet. Das Gas absorbiert auf

den Metallpartikeln und zersetzt sich bei Temperaturen zwischen 400 und 1100 °C. Dabei dient der Partikel als Templat und die Röhre wächst beginnend mit einer fullerenähnlichen Kappe. Mit weiterer Zugabe des Gases wächst die Röhre weiter.

Da die Temperaturen niedriger sind als bei der Laserverdampfung oder der Bogenentladung, wird angenommen, dass die resultierenden Röhren mehr Defekte besitzen. Durch die Justierbarkeit der Metallnanopartikel ist es aber möglich, reinere Röhren zu erhalten ohne graphitähnlichen Material oder amorphen Kohlenstoff. Bei allen Herstellungsverfahren entsteht aber immer eine Mischung aus unterschiedlichen Chiralitäten (n,m), Längen und Durchmessern. Kohlenstoffnanoröhren sind daher ein polymeres Material aus einer Mischung von metallischen und halbleitenden Röhren.

Aufreinigungsmethoden, wie die Behandlung mit oxidierenden Säuren,^[66] die Mikrofiltration^[67] oder chromatographische Methoden,^[68] gehen mit hohem Materialverlust und beschädigten Nanoröhren einher. Auch nach der Reinigung liegen unterschiedliche Chiralitäten und Mischungen aus metallischen und halbleitenden Röhren diverser Durchmesser und Längen vor.^[69] Um die speziellen optoelektronischen Eigenschaften und den Transport spezifischer Chiralitäten zu untersuchen, ist eine Abtrennung nötig. Diese Auftrennung findet im flüssigen Medium statt mit selektiv lösenden Amphiphilen^{[56],[70]} oder mit selektiver kovalenter Funktionalisierung^[71] der Röhren, was aber die elektronische Struktur stört. Praktisch wäre es nach der Abtrennung die Amphiphile zu entfernen, damit eine kontrollierte Ablage oder Weiterverwendung gewährleistet werden kann. Dies wollen wir mit schaltbaren Amphiphilen basierend auf Glyceroldendronen erreichen, die ihre lösungsvermittelnden Eigenschaften durch das Schalten verlieren sollen. Nachfolgende Zentrifugation kann die gewünschten Röhren von den Amphiphilen trennen.

1.4 Molekulare Schalter auf Oberflächen in Selbst-organisierten Monolagen

Amphiphile Substanzen formen selbst-organisierte Monolagen auf Festkörpern.^[72] Der hydrophobe Teil des Amphiphils lagert sich an die hydrophobe Oberfläche an. Es liegt dabei eine Physisorption vor. Unsere oben genannten Amphiphile haben als polare Kopfgruppe eine Glyceroleinheit. Wyszogrodzka *et al.* stellten Glyceroldendron-terminierte Oberflächen her, die eine hohe Proteinresistenz aufweisen.^[73] Durch die Schaltbarkeit dieser Proteinresistenz könnten Nanostrukturen durch die Bestrahlung durch eine Maske entstehen. Sind Schaltermoleküle auf einer Oberfläche verankert, ist eine Änderung der Eigenschaften durch den Schaltvorgang denkbar. Um Schalter auf Oberflächen funktionierend zu immobilisieren, ist es nötig die Prozesse an dieser Grenzfläche und in Lösung zu verstehen. Selbst-organisierte Monolagen auf Oberflächen bestehen aus einer zweidimensionalen Schicht einzelner Moleküle. Die verankerten Moleküle haben sowohl Wechselwirkungen mit der Oberfläche, als auch laterale Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen in ihrer unmittelbaren Umgebung sowie zu den Lösungsmittelmolekülen oberhalb der Grenzfläche (Abbildung 13). SAMs bilden sich aus der Abscheidung bzw. Adsorption

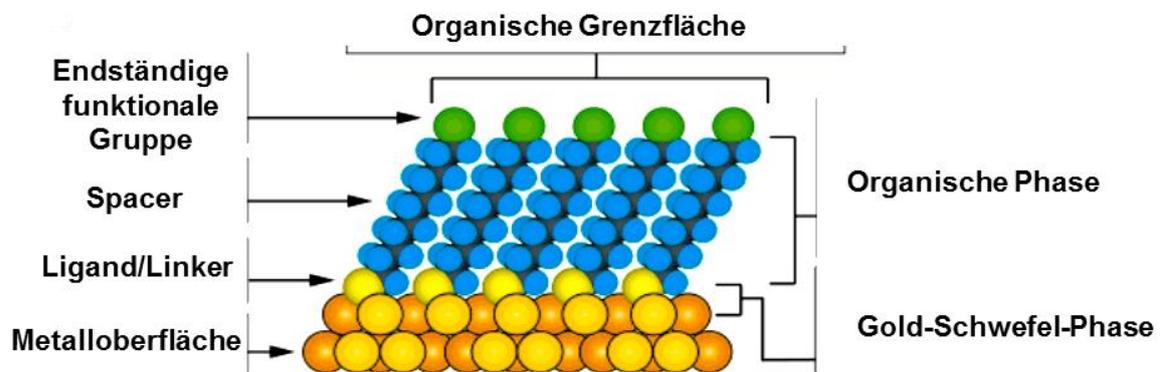


Abbildung 13: Modell einer Alkanthioloberfläche mit Funktionalität.^[75] organischer Moleküle aus einer Lösung^[74] oder aus der Gasphase^[75] auf der Oberfläche von Festkörpern. Für reine Metalloberflächen dienen S- und N-Atome zur Verlinkung mit der Oberfläche, während Si- und P-Atome für Verankerungen auf hydroxylierten und oxidierten Oberflächen verwendet werden. Beispiele selbst-organisierter Monolagen sind Organosilikone auf hydroxylierten Oberflächen (Glas, Siliziumwafer),^[76] Alkohole auf Platin^[77] und Carbonsäuren auf Aluminiumoxid.^[78]

Das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel ist die Immobilisierung von Alkanthiolen auf Goldoberflächen.^[79] Die starke Wechselwirkung und Bindung von Schwefel zu Gold sowie die hydrophobe van-der-Waals-Wechselwirkung der Alkane untereinander werden genutzt um hochgeordnete selbstanordnende Monolagen zu erzeugen. Es bildet sich eine quasikristalline Monolage aus. Die van-der-Waals Wechselwirkungen sind maximiert, wenn die Ketten um circa 30° zur Oberflächennormalen geneigt sind (Abbildung 13). Ab einer Kettenlänge von C6 und länger tritt der Neigungswinkel auf.^[80] Da die *S-Au*-Bindung nicht kovalent sondern auf Charge-Transfer-Komplexen basiert, hat jedes Molekül die Möglichkeit sich auf der Oberfläche zu bewegen. Oberflächensensitive Röntgenbeugung (SXR)^[81] konnte zeigen, dass ein Schwefelatom in der Alkanthiolmonolage genau in der Lücke zwischen drei Goldatomen sitzt mit einem Schwefel-Gold Abstand von 0.24 nm und einer Adsorptionsenergie von rund 200 kcal/mol.^[82] Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen ergaben eine negative Ladung $0.4e$ am Schwefelatom, was den Charge-Transfer Charakter der *Au-S*-Bindung erklärt. Durch die Beweglichkeit der Moleküle kommt es zu einer selbst-organisierten Anordnung getrieben durch die lateralen Wechselwirkungen. Im Falle zweier Thiole kommt es so zur so genannten Inselbildung bzw. Phasentrennung.

Planare Goldoberflächen haben sich aufgrund diverser Vorteile als Standard durchgesetzt. So sind sie relativ inert gegenüber fast allen funktionellen Gruppen. So ist es auch möglich unter Normalbedingungen zu arbeiten, ohne aufwendige Ultrahochvakuumkammern oder Reinräume nutzen zu müssen. Organische Verunreinigungen werden von der Oberfläche verdrängt und man erhält eine reine SAM.^[75]

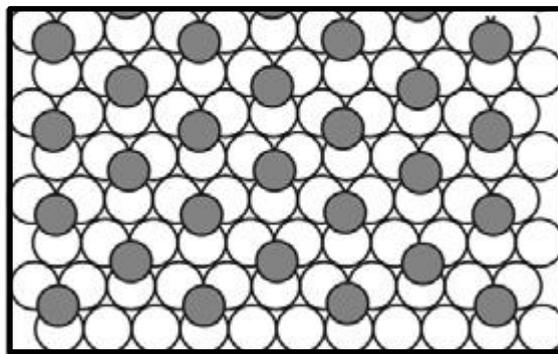


Abbildung 14: Lage der Schwefelatome (grau) auf einer Goldoberfläche (weiße Kreise).

Speziell für Goldoberflächen haben sich Charakterisierungsmethoden etabliert wie zum Beispiel Oberflächenplasmonen-Resonanz-Spektroskopie (*engl.*: Surface Plasmon Resonance, SPR), Infrarot-Reflexion-Absorptions-Spektroskopie (*engl.*: Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IRRAS) oder Summenfrequenz-Spektroskopie (SFG).^[83]

Bei der Anbindung von Alkanthiolen auf Gold wird angenommen, dass die *H-S*-Bindung gespalten wird und unter Bildung von Thiolatradikalen stattfindet.^[84] Die Untersuchung der Immobilisierung von Methansulfid und Methandisulfid ergaben eine schnellere Adsorptionskinetik des Disulfids mit der Spaltung des *S-S*-Bindung, wohingegen eine *S-H*-Dissoziation nicht gefunden werden konnte.^[85]

Bei Adsorptionen von Alkanketten ab C₂ wurden unterschiedliche Übergangphasen entdeckt. Dabei wurde zwischen Adsorption aus der Gasphase unter Ultrahochvakuum-Bedingungen und Adsorption aus der Lösung unterschieden. Aus der Gasphase werden zuerst Alkanthiole physisorbiert und danach findet die *S-H*-Dissoziation statt. Die Alkankette liegt dabei längs auf der Oberfläche. Absorbieren nun weitere Moleküle stellen sich diese vertikal zur Oberfläche auf. Die Phase, der flachliegenden Moleküle, wurde bei der Immobilisierung aus Lösungen nicht gefunden ^[86–88] Bei längerer Reaktionszeit von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen bilden sich die bekannten um 30° geneigten quasi-kristallinen Monolagen bei beiden Präparationsmethoden. Es ist somit möglich hochgeordnete organische Schichten herzustellen. Durch die Anordnung der Schalter in eine Vorzugsrichtung werden die Auswirkungen einer geometrischen Änderung während des Schaltvorgangs wirksam.

2. Wissenschaftliche Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung schaltbarer Amphiphile, die zur Lösung und Vereinzelung von Kohlenstoffnanoröhren genutzt werden können. Als Schalteinheit wird Azobenzol verwendet, da sich bei dessen Photoisomerisierung die geometrische/räumliche Struktur signifikant ändert. Dadurch wird ein bedeutender Einfluss auf die lösungsvermittelnden Eigenschaften der Amphiphile erwartet (Abbildung 15). Die Architektur unserer Amphiphile basiert auf einem Diazoschalter der den hydrophilen Teil des Amphiphils mit dem hydrophoben Teil verbindet. Die Hydrophilie soll durch Glyceroldendronen eingeführt werden. Diese verfügen über

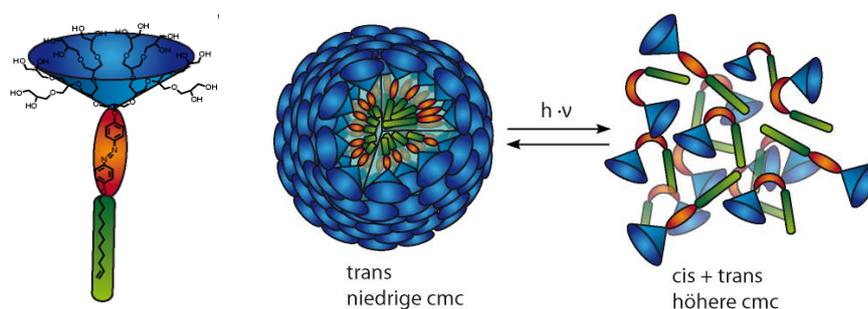


Abbildung 15: Lichtgesteuerte Aggregation der Amphiphile.

eine definierte Struktur und einheitliches Molekulargewicht. Mit der Wahl unterschiedlicher Dendronengenerationen, lässt sich die Größe des polaren Kopfes des Amphiphils variieren. Die Lipophilie/Hydrophobie soll durch die Einführung von aliphatischer Kohlenwasserstoffketten erfolgen. Hier soll durch die Variation der Kettenlänge der Einfluß der hydrophoben Region des Amphiphils auf das Lösungsverhalten der Nanoröhren untersucht werden. (Abbildung 16). Es sollen vier Amphiphile synthetisiert werden. Polare Köpfe werden Glyceroldendronen der Generation zwei und drei, auch [G2] und [G3] genannt. Der hydrophobe Teil soll aus Kohlenstoffketten C11 und C16 bestehen. Zur Charakterisierung soll die kritische Mizellenkonzentration nach der Pendant Drop Methode gemessen und die Größe und Masse der Aggregate per Dynamischer bzw. Statischer Lichtstreuung bestimmt werden. Des Weiteren ist geplant die Verkapselung des hydrophoben Farbstoffs Nilrot durchzuführen. Die Anwendung dieser Amphiphile zur Lösung und Vereinzelung von Kohlenstoffnanoröhren soll auch getestet werden und durch Absorptionsspektroskopie und Photolumineszenzmesungen charakterisiert werden.

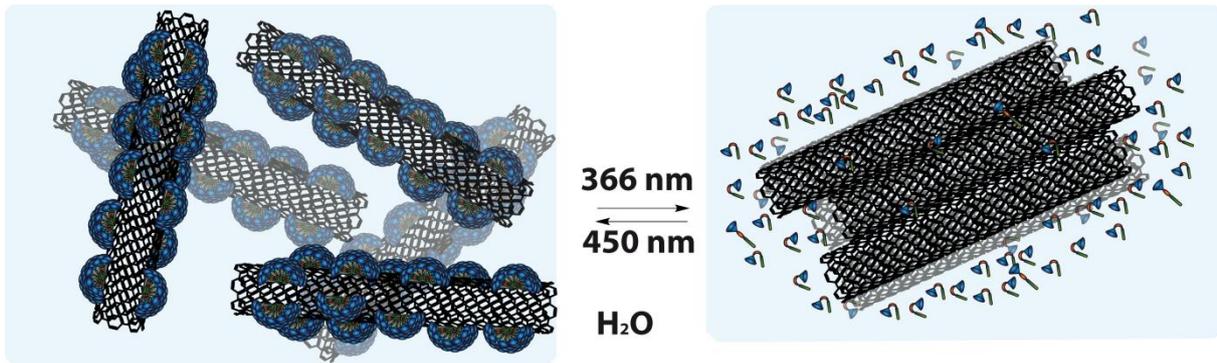


Abbildung 16: Durch schaltbare Amphiphile gesteuerte Aggregation von Kohlenstoffnanoröhren.

Eine weitere Anwendung unserer synthetisierten Schalteramphiphile stellt die Nutzung als schaltbare Oberflächenbeschichtung dar. Hier würde der Schaltprozess einen Wechsel der Oberflächeneigenschaften zwischen einer proteinabweisenden sowie einer proteinadsorbierenden Oberfläche möglich machen. Hierfür sollen die Amphiphile auf Oberflächen gebunden werden (Abbildung 17). Dann werden Thiofunktionen zum Verankern der Moleküle auf Gold und Linkersysteme für eine Beschichtung der technisch relevanteren Siliziumoberflächen am Kohlenwasserstoffkettenende benötigt. Charakterisiert werden sollen die SAMs und geplante Schaltprozesse mittels Kontaktwinkelmessung und der oberflächensensitiven Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) Für das allgemeine Verständnis von Azobenzol-schaltern auf Goldoberflächen ist geplant anstatt der polaren Kopfgruppe eine Nitrilgruppe (CN) einzubauen. Dadurch wird diese Markergruppe vibrationspektroskopischer Methoden, IRRAS und der Summenfrequenzspektroskopie (*engl.*: Sum-Frequency-Generation Spectroscopy, SFG) zugänglich.

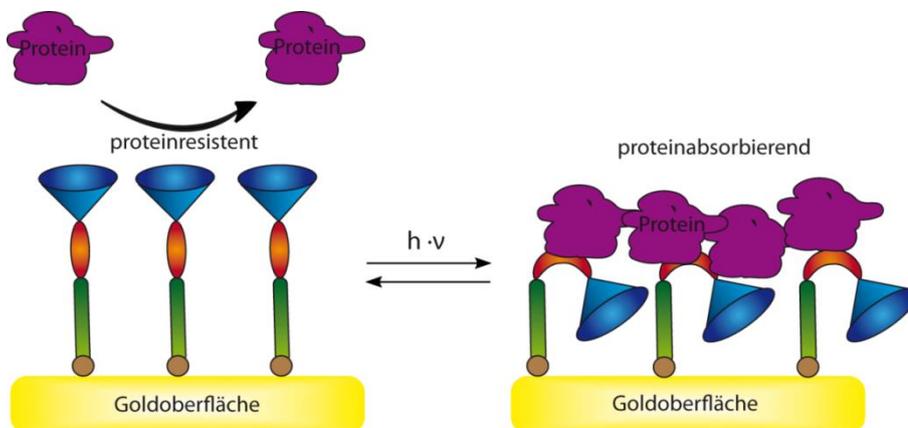


Abbildung 17: Modell der schaltbaren Proteinresistenz.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung schaltbarer Amphiphile^[89]

Mit Schaltmolekülen, die amphiphile Eigenschaften besitzen, sollte die Aggregation von Mizellen und letztlich die Aggregation eines hydrophoben Gastes mit Licht gesteuert werden. Dazu bildet die Schalteinheit die Verbindung zwischen polarem Kopf und unpolarem Schwanz des Amphiphils, dies ist in Abbildung 18 dargestellt. Als polarer Kopf dienen Glyceroldendronen der zweiten [G2] und dritten Generation [G3]. Die Dendronen wurden zentral in unserer Arbeitsgruppe hergestellt.^[90] Der hydrophobe Teil der Amphiphile besteht aus aliphatischen Ketten unterschiedlicher Längen, mit elf Kohlenstoffatomen (C11) bzw. 16 Kohlenstoffatomen (C16). So setzen sich die vier Zielstrukturen **5 - 8** zusammen. Als alternative hydrophile Kopfgruppe für

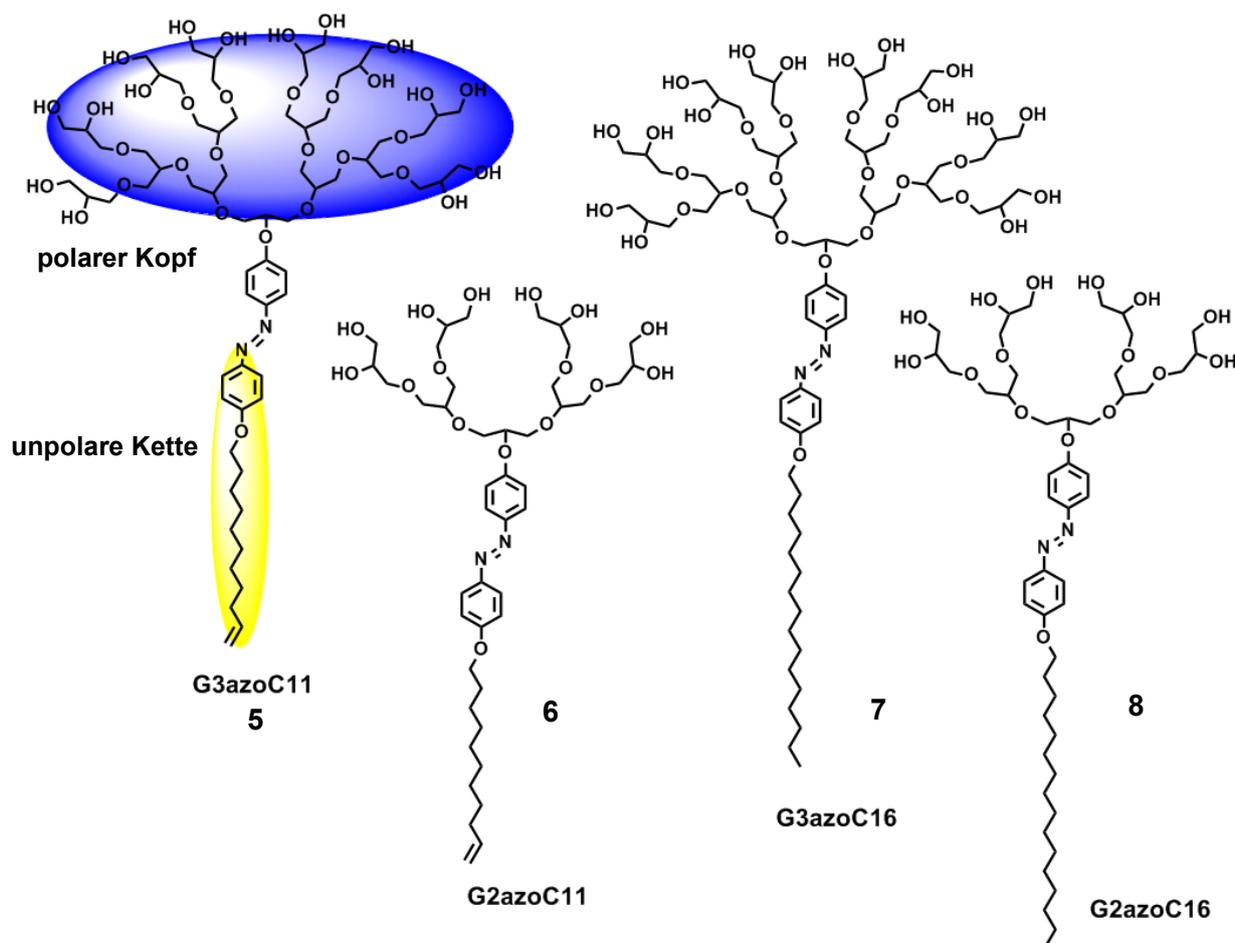


Abbildung 18: Die vier Zielstrukturen der Glycerol-Azobenzol Amphiphile.

ein fünftes Amphiphil bot sich Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 550 g/mol an, mPEG550 (Abbildung 19). Diese hydrophile Gruppe ist kommerziell erhältlich, was den Zugang zum Amphiphil vereinfacht. Das Azobenzol als Schalteinheit verbindet den hydrophilen und hydrophoben Teil des Amphiphils. Nach der Synthese der Amphiphile wurde der Schaltprozess per UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die kritische Mizellenbildungskonzentration, cmc, wird mit der Methode des hängenden Tropfens für das jeweilige *trans*- und *cis*-Isomer bestimmt. Die Größe und das Gewicht der Aggregate wurde per Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Statischer Lichtstreuung (SLS) untersucht. Durch die selektive Lösung eines hydrophoben Gastes wurden die schaltbaren amphiphilen Eigenschaften verdeutlicht.

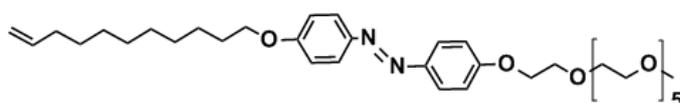


Abbildung 19: Fünftes Amphiphil **9** mit mPEG550 als polare Gruppe.

Synthese schaltbarer Amphiphile

Die Synthese der schaltbaren Amphiphile beinhaltet die Einführung der polaren Kopfgruppe und der aliphatischen Kette am zentralen Azobenzol. Dieses wird über die Diazotierung von 4-Aminophenol und der sich anschließenden Azokupplung mit Phenol unter basischen Bedingungen erreicht (Abbildung 20). Die in der Zwischen-

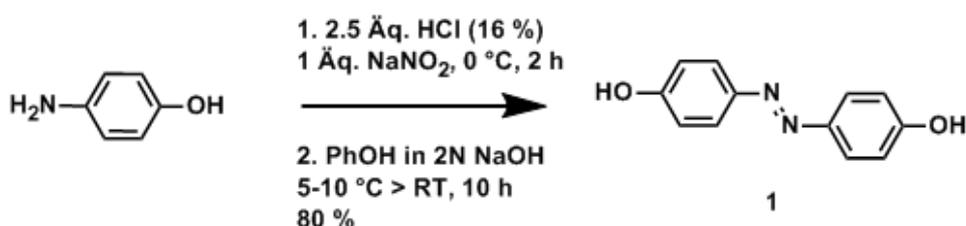


Abbildung 20: Azokupplung zur Synthese von Dihydroxyazobenzol.

stufe entstehenden Diazoniumsalze, sind sehr reaktionsfähig. Eine Einhaltung der Reaktionstemperatur von ca. 0 bis 5°C ist notwendig um Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Azokupplung mit sich selbst oder die Zersetzung zu vermeiden. Auch die Neutralisierung überschüssiger Nitriersäure mit Amidosulfonsäure nach der Diazotierung sollte umsichtig durchgeführt werden, um ungewollte Folgereaktionen in der

Azokupplung zu vermeiden. So reagieren Phenole mit Nitriersäure zu Salpetrigsäureestern oder *C-H*-acide Verbindungen zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen.^[91] Die erfolgreiche Neutralisierung wurde durch Iodstärkepapier getestet, welches sich bei Anwesenheit der Nitriersäure blau färbt. Zweimalige Umkristallisation in Ethanol/Wasser (1/5) führt zum Dihydroxyazobenzol **1** mit 80 % Ausbeute. Die zwei Hydroxygruppen dienen nun der Einführung der Schwanz- und Kopfgruppe.

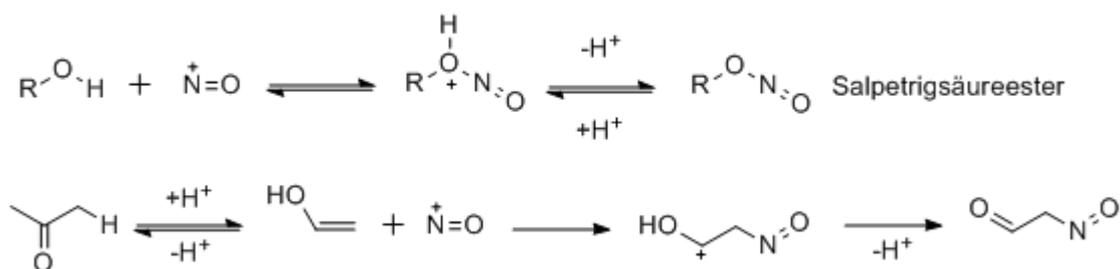


Abbildung 21: Mögliche Nebenreaktionen bei überschüssiger Nitriersäure.

Erst wurden die langkettigen Alkane gekoppelt. Um eine gute Ausbeute an monosubstituierten Azobenzol zu erhalten, wurde zunächst mit einem Äquivalent Kaliumcarbonat in Dimethylformamid (DMF) deprotoniert (Abbildung 22). Dann Bromdecen im leichten Unterschuß hinzugegeben. Das resultierte in einer 30 %igen Ausbeute an monosubstituierten Azobenzol **2**. Isoliert wurden auch di- und unsubstituiertes Azobenzol. Zur Erlangung höherer Ausbeuten wurde die Mesylgruppe als eine alternative Abgangsgruppe gewählt. Dazu ist 1-Undecenol in Anwesenheit von Triethylamin mit Mesylchlorid umgesetzt und nach beendeter Reaktion im Vakuum

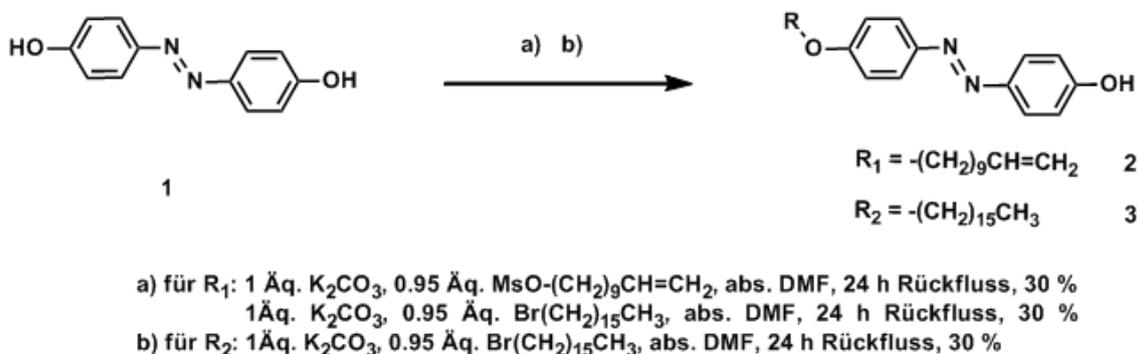


Abbildung 22: Einführung der hydrophoben Ketten.

getrocknet worden. Ohne weitere Aufarbeitung ist das Mesylundecen zur Kopplung an das Azobenzol verwendet worden. Die Ausbeute blieb aber unverändert, auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen. Auf weitere Optimierung wurde aufgrund guter Verfügbarkeit der Edukte verzichtet. Beide Alkanketten C11 und C16 wurden so über das jeweilige Bromid an die Schalteinheit gekoppelt und die monosubstituierten



Abbildung 24: Mesylierung von G2.

Azobenzole **2** und **3** mit 30 %igen Ausbeuten erhalten.

Zur Einführung der hydrophilen Gruppen wurden jeweils Glyceroldendronen der zweiten [G2] und dritten Generation [G3] an der fokalen Hydroxygruppe mesyliert. Das geschah mit Triethylamin und Mesylchlorid in Toluol (Abbildung 24). Ohne Aufarbeitung wurden die mesylierten Dendronen unter basischen Bedingungen mit den monosubstituierten Azobenzolen **2** und **3** umgesetzt. Dabei war die Ausbeute bei der Umsetzung des [G3] im Vergleich zum [G2] Dendron geringer, dies könnte an dem größeren sterischen Anspruch des Dendrons liegen. Die Entschützung der Acetalgruppen erfolgte mit Hilfe von Trifluoressigsäure um die endständigen OH-Gruppen zu erhalten. Eine Aufarbeitung des Produktes durch Extraktion oder Säulenchromatographie, ist mit den resultierenden Amphiphilen problematisch. Die Ent-

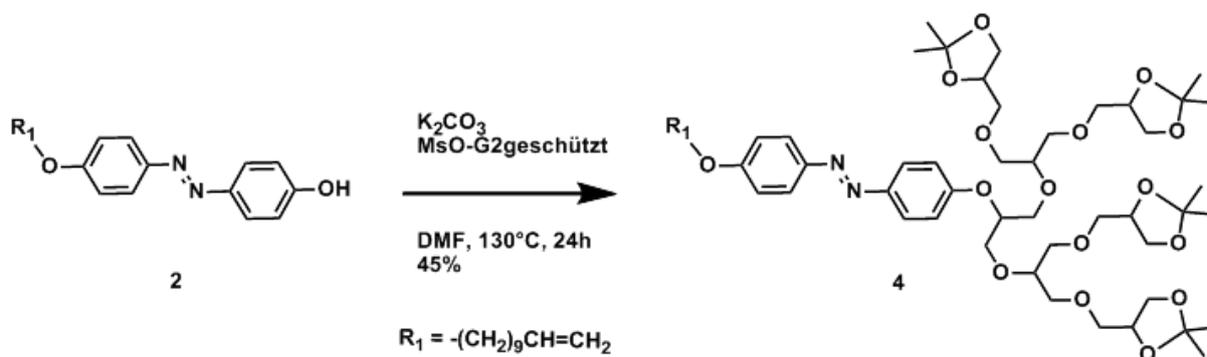


Abbildung 23: Einführung der Glyceroldendronen.

schützung mit Trifluoressigsäure wurde deshalb in einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan (1/1) durchgeführt, da nach einer vollständigen Entschützung sämtliche Reagenzien und Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden können. Das resultierte in einer quantitativen Ausbeute.

Im Falle des mPEG550 als hydrophile Gruppe erfolgte die Einführung auch mit Hilfe des Mesylats, analog zu den Glyceroldendronen. Dies führte zum Amphiphil **9**.

Es wurden vier verschiedene Amphiphile hergestellt, die sich durch die Größe des Glyceroldendrons der zweiten und dritten Generation und der Länge der aliphatischen Kette C11 und C16 unterscheiden. Als fünftes Tensid ist das polymere Analogon mit einer flexiblen mPEG550-Kette synthetisiert worden. Dadurch ist eine Reihe von schaltbaren Tensiden **5 - 9** entstanden, mit denen die lichtgesteuerte Änderung amphiphiler Eigenschaften untersucht werden kann.

Charakterisierung schaltbarer Amphiphile

3.1.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die synthetisierten Amphiphile **5 - 9** wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht, um ihre lichtinduzierte Schaltfähigkeit zu testen. Erwartet wird ein Absinken der Absorption bei ca. 350 nm, bei Bestrahlung mit dieser Wellenlänge. Gleichzeitig wird bei einer erfolgreichen Photoisomerisierung die Absorption bei 450 nm leicht steigen. Es findet eine *trans*- zu *cis*-Isomerisierung statt, bis das so genannte photo-stationäre Gleichgewicht (pss) erreicht ist. In diesem Gleichgewicht verändert sich das Verhältnis von *trans*- und *cis*-Isomeren nicht trotz fortwährender Bestrahlung. Die Hin- und Rückreaktionen verlaufen gleich schnell.

Das Spektrum für G2azoC11 **6** in Abbildung 25 zeigt die Absorptionsmaxima des π - π^* -Überganges bei den für *trans*-Azobenzolen typischen 350 nm und eine kleine Schulter bei 450 nm, was den n - π^* -Übergang zugesprochen wird (vgl. 0 T-Typ Chromphore). Die wässrigen Lösungen wurden dann mit Licht der Wellenlänge 350 nm beleuchtet und nach 60 Minuten ein weiteres Spektrum aufgenommen. Das Absorptionsmaximum (rote Linie) ist deutlich abgesunken, was die Photoisomerisie-

ung zum *cis*-Isomer zeigt. Die lange Beleuchtungszeit ermöglichte ein vollständiges Erreichen des photostationären Gleichgewichtes. Bei längerer Bestrahlung änderte sich nichts mehr im Spektrum.

Das beste Schaltverhalten zeigte das Molekül **5** mit einem Dendron der dritten Generation und einer C11-Kette, G3azoC11. Das photostationäre Gleichgewicht lag bei 70 % von *trans* nach *cis* geschalteten G3azoC11. Lösungen des Amphiphils **6**

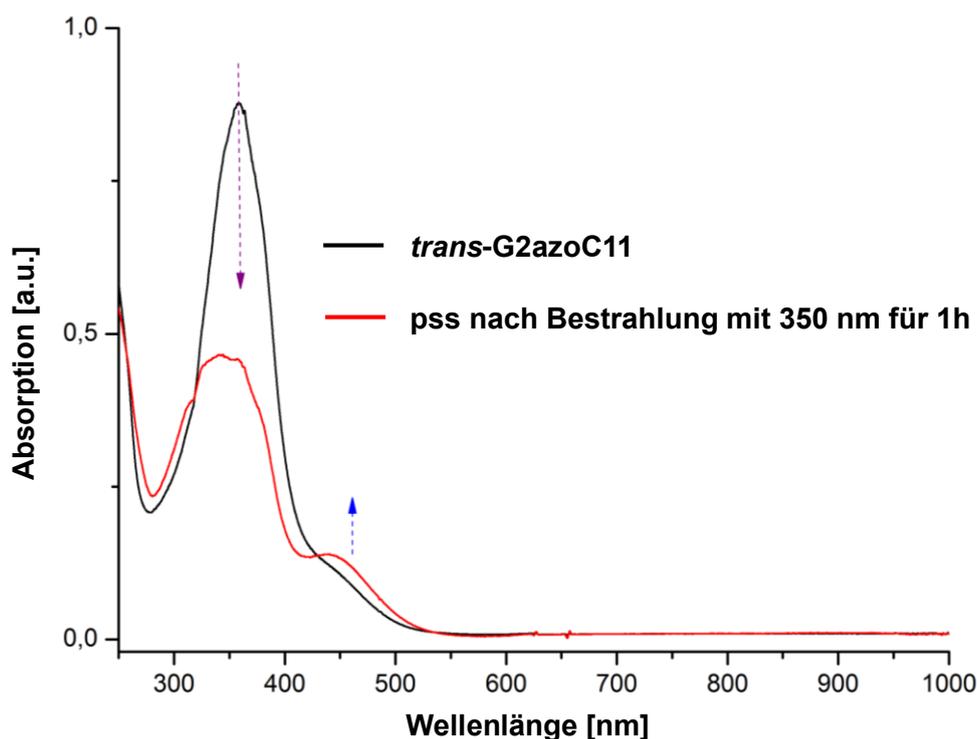


Abbildung 25: UV/Vis-Spektrum des Schaltprozesses des Amphiphils **6** G2azoC11.

mit der nächstkleineren Glyceroleinheit, G2azoC11, ließen sich zu 50 % schalten. Längere Ketten tragen nicht zu einem höheren photostationären Gleichgewicht auf Seiten des *cis*-Isomeres bei, denn das Gleichgewicht liegt jeweils bei 50 % für **7** mit [G3] und 20 % für **8** mit [G2].

3.1.1.2 Lichtstreuungsexperimente

Die Größen der Mizellen bzw. der hydrodynamische Radius aus schaltbaren Amphiphilen wurde durch die Dynamische Lichtstreuung (DLS) untersucht. Hier zeigte sich, dass die Mizellen gebildet durch die Amphiphile mit dem größeren Dendron kleiner waren als die kleinere Generation. Mit 7.2 nm haben die Aggregate von **5**, G3azoC11, exakt den Durchmesser wie zwei Moleküle in einer Reihe. Die Länge der Moleküle wurde mithilfe der Anwendung *Chemdraw3D* nach Energieoptimierung bestimmt. Der monomodale Verlauf der Intensitätskurve der Größenverteilung zeigte zudem, dass die Mizellen geordnet und definiert sind. Trappmann *et al.* hatten die Struktur von Mizellen ähnlichen Aufbaus untersucht (vgl. Kapitel 1.2).^[43] Im Wesentlichen bestanden deren Amphiphile auch aus Glyceroldendronen und einer aliphatischen Kette. Sie fanden heraus, dass die Tenside mit [G2] und [G3] perfekte sphärische Mizellen formen. Aus diesem Grund und der Tatsache, dass die Partikelgrößen unter 10 nm liegen, waren wir in der Lage per Statischer Lichtstreuung (SLS) das Molekulargewicht der Kugelmizellen zu bestimmen. Wären die Aggregate nicht-sphärisch und größer als 10 nm, ist die Anisotropie der Partikel und somit die Winkelabhängigkeit bei Lichtstreuungsexperimenten zu berücksichtigen.

Aus der Statischen Lichtstreuung ist die Aggregationszahl ableitbar,^[92] spricht

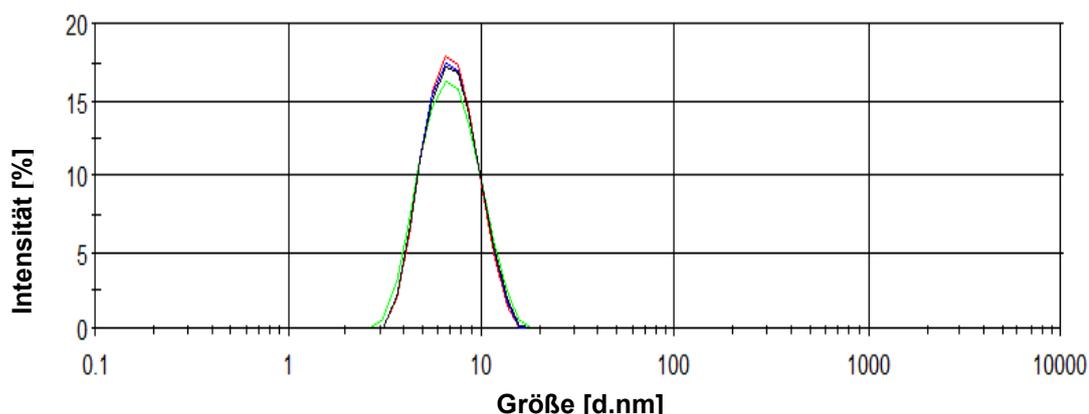


Abbildung 26: Monomodale Größenverteilung nach der Intensität des G3azoC11 Amphiphils
5.

die Anzahl der Moleküle pro Mizelle. Gemessen wurde das Molekulargewicht der Mizellen aus *trans*-G3azoC11 **5** mit 98 ± 7 kDa, was umgerechnet in Berücksichtigung des Molgewichtes des Amphiphils 66 ± 5 Einzelmolekülen in *trans*-Form pro Aggregat ergibt. Nach dem Schalten mit 350 nm zum *cis*-Zustand, vergrößert sich die Mizelle und besteht nun aus 97 ± 14 Einzelmolekülen. Im erreichten photostationären Gleichgewicht existiert eine Mischung aus *trans*- und *cis*- Molekülen, wobei das *cis*-Isomer den größten Teil darstellt. Beide Isomere bilden im geschalteten Zustand gemischte Mizellen mit hoher Unordnung, was zu höheren Aggregationszahlen und größeren Fehlern führt.^[93]

Das unterschiedliche Schaltverhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Größen der Mizellen und die dadurch unterschiedliche Aggregationszahl erklären. Trappmann *et al.* haben die Aggregationszahl ähnlich gebauter Amphiphile, Glyceroldendronen und aliphatische Kette, untersucht und herausgefunden, dass Moleküle mit [G3] Dendronen kleinere Aggregationszahlen haben als [G2] Amphiphile.^[43] Das heißt Mizellen mit Amphiphilen der größeren Generation besitzen rund ein Drittel weniger Moleküle als die der Kleineren. Somit sind die Mizellen weniger eng gepackt, wodurch ein besseres Schalten möglich wäre, da mehr Platz zwischen den Molekülen herrscht.

3.1.1.3 Messung der kritischen Mizellenbildungskonzentration

Desweiteren wurden für die fünf Amphiphile **5** – **9** die kritische Mizellenbildungskonzentration (cmc) im ungeschalteten und geschalteten Zustand gemessen. Die cmc ist eine spezifische Größe von Amphiphilen und sagt aus, ab welcher Konzentration Aggregate gebildet werden. Die Methode des hängenden Tropfens (pendant drop) wurde gewählt, bei der von jeder Lösung unterschiedlicher Konzentrationen (10^{-7} bis 10^{-3} mol/l) die Grenzflächenspannung gemessen wurde. Trägt man die erhaltenen Werte für die Grenzflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentrationen auf, erhält man eine Kurve aus der sich die cmc bestimmen lässt.^[39] Bei geringen Amphiphilkonzentrationen entspricht die Grenzflächenspannung dem des Wassers und zwar rund 72 mN/m.^[39] Wenn die Grenzfläche des Tropfens mit Tensidmolekülen gesättigt ist, werden Mizellen gebildet. Die Oberflächenspannung bleibt

hier annähernd konstant, da die hinzugegebenen Moleküle nun zum Aufbau der Mizellen beitragen und sich nicht mehr an der Oberfläche anlagern. Genau dieser Übergang bezeichnet die kritische Mizellenbildungskonzentration.

Das Ziel war es zu überprüfen ob und inwieweit sich die oberflächenaktiven Eigenschaften der Amphiphile durch Licht verändern lassen. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die Werte für G3azoC11 **5** verzehnfachten sich von 7×10^{-6} M auf 8×10^{-5} M (Abbildung 27). Dieses Amphiphil besitzt die höchste Glyceroldendrongeneration und die kürzeste Kette sowie das beste Schaltverhalten (pss

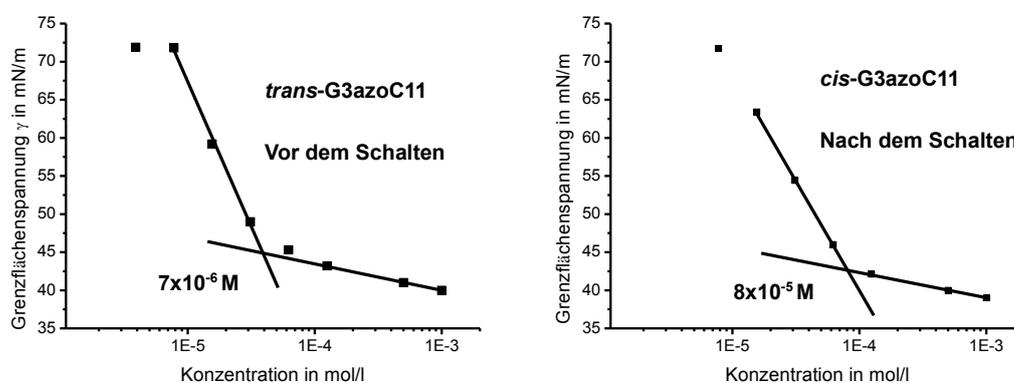


Abbildung 27: Bestimmung der cmc für G3azoC11 **5**.

70 %). Wir können somit eine Auflösung der Mizellen durch Licht erreichen (Abbildung 28). Für **6**, G2azoC11 welches sich zu 50 % von *trans* nach *cis* schalten lässt, ergab sich eine Verdopplung der cmc auf 8×10^{-5} M. Auch für das G3azoC16 (pss = 50 %) ergab sich eine Verdopplung der cmc durch das lichtinduzierte Schalten. Die cmc von G2azoC16 hat sich nach dem Bestrahlen mit 350 nm nicht geändert. Zum einen liegt der PSS bei nur 20 % und zum anderen erfolgt eine schnelle thermische Rückreaktion (Halbwertszeit bei Raumtemperatur bei zwei Stunden). Es besteht somit ein Zusammenhang zwischen der Schaltfähigkeit und der Änderung der kritischen Mizellenbildungskonzentraion. Große Glyceroldendronen und kurze Ketten bewirken eine bessere Schaltfähigkeit und größere Änderungen der cmc durch das Schalten. Wie erwartet wirkt sich eine längere Kettenlänge positiv auf die cmc aus, da sich die hydrophobe Anziehung verstärkt. Die cmc ist bei den C16 Amphiphilen **7** und **8** niedriger als bei den C11-Derivaten **5** und **6**. Es werden durch län-

gere Ketten stabilere Mizellen gebildet. Das scheint sich negativ auf die Schaltfähigkeit auszuwirken.

Das Amphiphil **9** mit der Polyethylenglykolkette fiel hier aus dem Rahmen. Es ließ sich kaum von *trans* nach *cis* schalten, das photostationäre Gleichgewicht lag

Substanz	pss	Partikelgröße	PDI	CMC in mol/l	CMC ratio <i>cis/trans</i>
G2azoC11 5	50 %	9.2 nm	0.20	<i>Trans</i> : 4×10^{-5}	2
				<i>Cis</i> : 8×10^{-5}	
G3azoC11 6	70 %	7.2 nm	0.08	<i>Trans</i> : 7×10^{-6}	11
				<i>Cis</i> : 8×10^{-5}	
G2azoC16 7	20 %	10.2 nm	0.02	<i>Trans</i> : 6×10^{-6}	1
				<i>Cis</i> : k.Ä.	
G3azoC16 8	50 %	9.4 nm	0.1	<i>Trans</i> : 4.4×10^{-6}	2
				<i>Cis</i> : 8.5×10^{-6}	
mPEGazoC11 9	10 %	205 nm	0.28	<i>Trans</i> : 3.1×10^{-5}	1
				<i>Cis</i> : 3.0×10^{-5}	

Tabelle 1: Ergebniszusammenfassung der Eigenschaften fünf Azobenzolamphiphile.

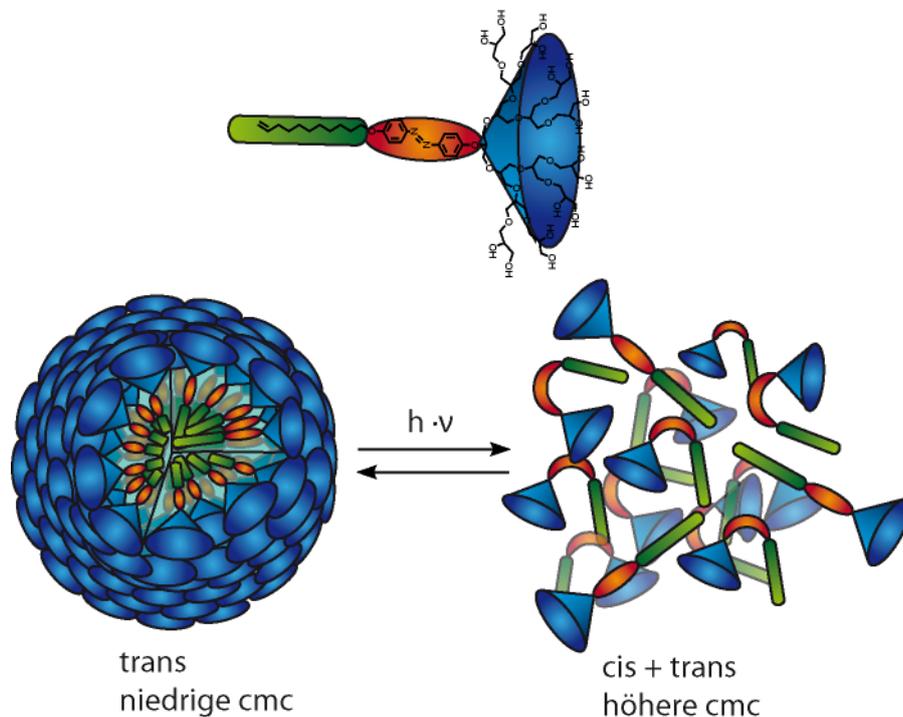


Abbildung 28: Modell der lichtgesteuerten Aggregation von Mizellen.

hier bei nur 10 %. Die Größe der Aggregate betrug 205 nm, was auf andere Aggregationsformen als Kugelmizellen schließen lässt, Vesikel und Membranen zum Beispiel. Durch die lineare und flexible Struktur tritt wahrscheinlich eine engere Packung der Moleküle auf, was zum einen zu großen Gebilden und zum anderen zu einer Inhibition der Photoisomerisierung durch engere Packungen der Amphiphile führt. Zusätzlich wird durch die flexiblen Ketten verhindert, dass eine *trans-cis*-Isomerisierung großen Einfluss auf die Struktur hat.

G3azoC11 **5** zeigte die besten Resultate in Bezug auf Schaltverhalten und Änderung der cmc durch das Schalten, wurde damit ein Verkapselungsexperiment durchgeführt. Hierzu ist der wasserunlösliche Farbstoff Nilrot zu zwei wässrigen Lösungen des Tensids gleicher Konzentration, welche knapp über der kritischen Mizellenbildungskonzentration von *trans*-G3azoC11 **5** liegt, gegeben worden. Die Lösungen wurden 24 Stunden gerührt, eine im Dunkeln, die andere unter Lichtbestrahlung von 350 nm. Erwartet wird, dass die im Dunkeln gehaltene Lösung mit überwiegendem *trans*-Anteil Nilrot löst, die bestrahlte Lösung hingegen nicht, da diese überwiegend *cis*-G3azoC11 enthält. Nach der Filtration blieben zwei unterschiedlich gefärbte Lösungen, eine gelbliche (bestrahlt 70 % *cis* **5**) und eine rötliche (dunkel 100 % *trans* **5**), wie in Abbildung 29 zu sehen. Das dazugehörige Absorptionsspektrum zeigt typische Banden für Nilrot und im Vergleich zur bestrahlten Probe ist bei 350 nm die typische π - π^* -Absorption des *trans*-G3azoC11 zu sehen. Wir haben auch ausgeschlossen, dass das Fehlen von Nilrot an einem möglichen Photobleaching liegt, indem eine Lösung des Farbstoffs in Methanol auch 24 Stunden bestrahlt und keine Änderung im Spektrum festgestellt wurde. Die jeweiligen UV/Vis-Spektren zeigen deutlich: im ungeschalteten (*trans*) Zustand von **5** wird Nilrot gelöst, geschaltet (*cis*) hingegen nicht.

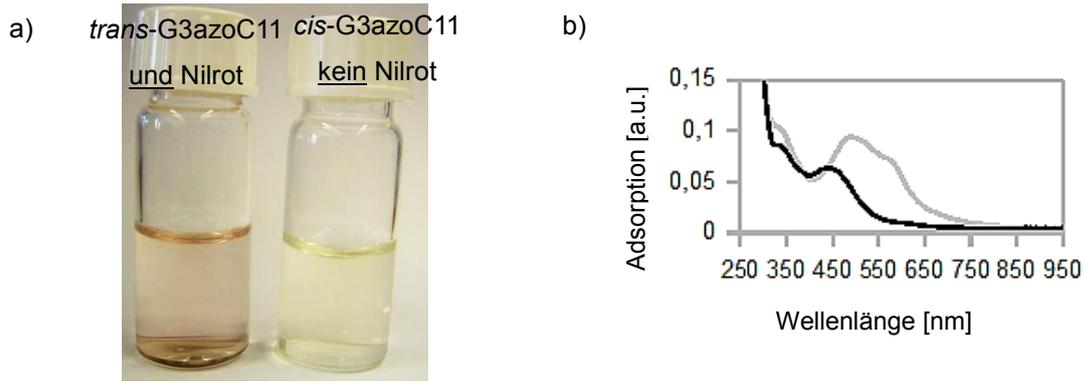


Abbildung 29: a) Selektive Lösung eines hydrophoben Gastes. b) Dazugehörige Adsorptionsspektren.

Unter den fünf Amphiphilen **5-9** Tabelle 1 sticht das G3azoC11 **5** eindeutig heraus. Als *trans*-Isomer bildet G3azoC11 oberhalb einer niedrigen cmc Mizellen, die sich reversibel durch Licht auflösen lassen. Wir konnten zeigen, dass die Aggregation der Amphiphile zu Mizellen mithilfe von Licht kontrolliert werden kann.

3.2 Nicht-kovalente Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit einem schaltbaren Tensid^[94]

Unsere Amphiphile sollen nun dazu genutzt werden, um Kohlenstoffnanoröhren in Wasser zu lösen und zu vereinzeln; denn nur als Einzelröhre sind die optoelektronischen Eigenschaften nutzbar (vgl. Kapitel 1.3). Ein weiterer interessanter Punkt ist die gekrümmte Oberfläche der Röhren, da bei unseren Untersuchungen das Verhalten von molekularen Schalter auf Oberflächen von Interesse ist. Ziel der Untersuchung ist es, ob und inwieweit der Azobenzolschalter angeordnet auf Oberflächen schaltbar ist und sich die Aggregation der Nanoröhren steuern lässt.

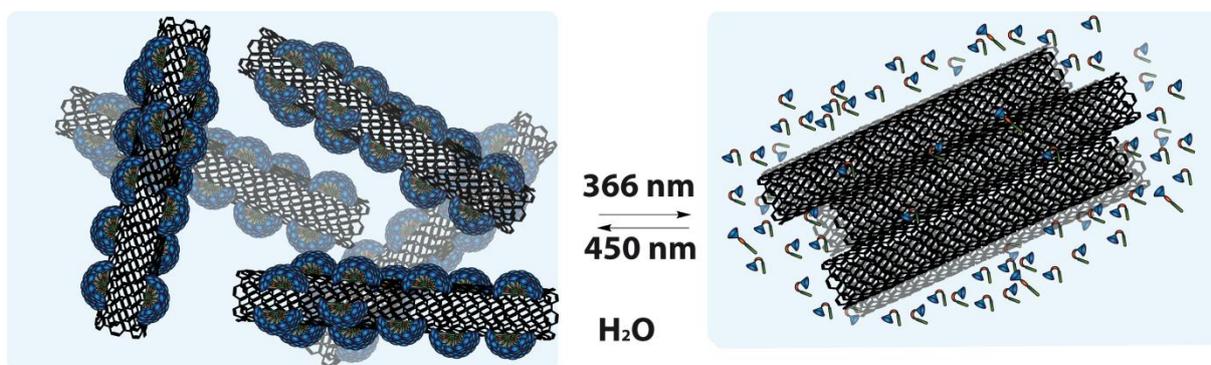


Abbildung 30: Modell der gesteuerten Aggregation von Kohlenstoffnanoröhren mithilfe schaltbarer Amphiphile.

Kohlenstoffnanoröhren sind hydrophob, damit wasserunlöslich und zeigen eine starke Tendenz zur Aggregation. Die entstehenden Nanoröhrenbündel besitzen nicht die herausragenden optoelektronischen Eigenschaften wie Einzelröhren. Die Bandlückenfluoreszenz der halbleitenden SWCNTs zum Beispiel ist in den Bündeln unterdrückt. Um dies zu umgehen werden aktuell Tenside wie Natriumlaurylsulfat (SDS) für eine nichtkovalente Funktionalisierung eingesetzt. Im Gegensatz zur kovalenten Funktionalisierung der Röhren bleibt der sp^2 -Charakter der Kohlenstoffatome bei der nichtkovalenten Funktionalisierung (vgl. Kapitel 1.3). Die leitenden und fluoreszierenden Eigenschaften bleiben somit erhalten.

Das vielversprechendste Molekül, G3azoC11 **5** wurde zur nichtkovalenten Funktionalisierung eingesetzt. Dazu wird die Fluoreszenz der Nanoröhrenlösungen

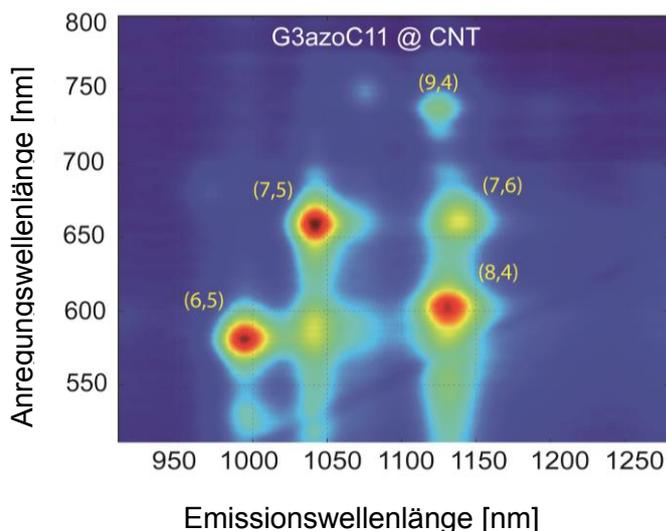


Abbildung 31: PLE Karte der Nanoröhrenlösung, welche die individualisierten Röhren durch G3azoC11 **5** zeigt.

bei variablen Einstrahlwellenlängen gemessen, was in sogenannte PLE Karten (*engl.*: Photoluminescence-Excitation-Map) resultiert. Darin wird die Anregungswellenlänge gegen die Emissionswellenlänge aufgetragen. Die entstehenden Spots lassen sich den Chiralitäten der gelösten Einzelröhren zuordnen. Die Einzelröhren haben auch definierte Absorptionsprofile, die in den Karten sichtbar sind und sich so per UV/Vis-Spektroskopie messen lassen und qualitativ die Menge der Einzelröhren in der Lösung anzeigen.

Die Probenpräparation erfolgte in Kooperation mit der AG Reich, indem eine anfängliche Nanoröhrenkonzentration von 0.01 g/L und eine Amphiphilkonzentration **5** von 10^{-4} mol/L in Wasser eingestellt wurde. Ultraschallbehandlung der Suspension mit einem Tip-Sonicator von 60 W für eine Stunde, sorgt für eine gute Durchmischung des Substrates mit dem Amphiphil. Nicht gelöste Feststoffe werden durch abschließende Zentrifugation entfernt und mit der überstehenden Lösung sind die Messungen durchgeführt worden.

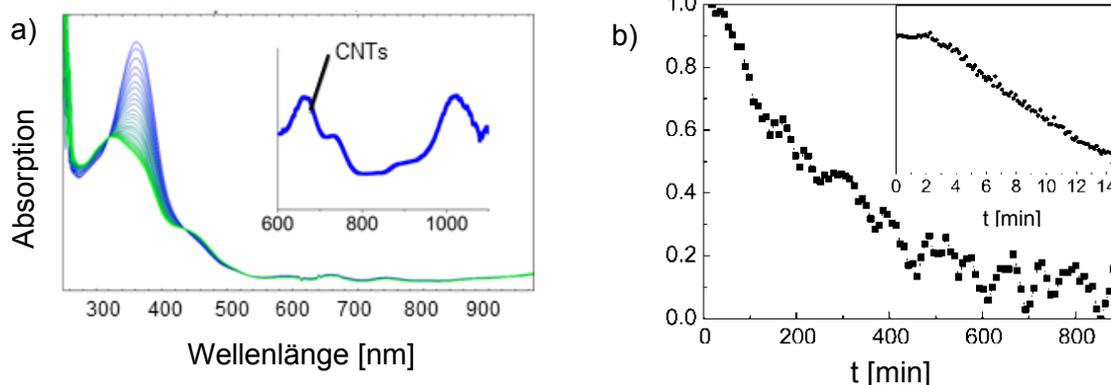


Abbildung 32: a) Absorptionsspektrum der Lösung von Nanoröhren durch das Amphiphil G3azoC11 während der Bestrahlung mit 350 nm. b) Die normalisierte Absorption bei 670 nm.

Die Bandlückenfluoreszenz halbleitender Nanoröhren wurde von Antonio Setaro und Pascal Blümel (AG Reich) mit Hilfe eines Spektrofluorometers gemessen. Man erhält sogenannte Photoluminescence-Excitation Karten (PLE Maps) bei denen die Emission gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen wird. In Abbildung 31 ist die PLE Map des Systems G3azoC11 **5** /CNT zu sehen. Man sieht die Lumineszenz anhand der roten Spots. Diese Peaks lassen sich nach Bachilo *et al.* genauen Chiralitäten (m,n) zuordnen.^[95] Die vier intensivsten von ihnen lassen sich (7,5), (7,6), (8,4) und (7,6) Nanoröhren zuordnen. Die PLE spricht somit für die erfolgreiche Lösung und vor allem Individualisierung der Röhren im wässrigen Medium. Um die Photoisomerisierung des schaltbaren Amphiphils G3azoC11 **5** auszulösen wurde mit 350 nm bestrahlt. Verfolgt wurde dieser Prozess per UV/Vis-Spektroskopie (Abbildung 32a). Das anfängliche Absorptionsmaximum bei 350 nm sinkt bei der Bestrahlung (blau zu grün), was einen erfolgreichen Schaltprozess von *trans* nach *cis* beweist. Desweiteren ist bei über ca. 600 nm die Absorption gelöster und individualisierter Nanoröhren zu sehen, was in dem Einschub in Abbildung 32a zu sehen ist. Unser Azobenzolamphiphil G3azoC11 **5** ist ein hervorragender Lösungsvermittler für Kohlenstoffnanoröhren. Darüber hinaus bleibt die Schaltfähigkeit des Amphiphils erhalten.

Untersucht man den Schaltprozess genauer und vergleicht ihn mit dem Schalten in einer reinen G3azoC11-Lösung **5** ohne Nanoröhren, fällt einem die deutliche Verlangsamung der Isomerisierung auf (Abbildung 33a). Während die reine Amphiphillösung circa eine Minute braucht, ist bei dem System G3azoC11/CNT erst nach sechs

Minuten das photostationäre Gleichgewicht erreicht. Auf der Oberfläche von Nanoröhren sind die Amphiphilmoleküle in Halbmizellen oder zylindrischen Mizellen angeordnet (vgl. Kapitel 1.2).^[54] In dieser Anordnung und der Interaktion mit der Oberfläche, ist das Isomerisieren gehindert. Die Wechselwirkung mit der stark hydrophoben Oberfläche scheint stärker zu sein als in den freien Mizellen. Wahrscheinlich ist auch die Interaktion zwischen den Amphiphilmolekülen auf der Oberfläche der Röhren stärker. Beides führt zur einer Verlangsamung der Isomerisierung.

Herausfinden wollten wir, ob allein die Anwesenheit von Nanoröhren diese Verlangsamung hervorruft. Das benötigte Licht zur Isomerisierung könnte durch die Röhren absorbiert werden. Für diese Untersuchung brauchen wir ein nicht-amphiphiles wasserlösliches Azobenzol, welches keine Interaktion mit der Oberfläche eingeht. Es wurde ein nicht-amphiphiles Azobenzol mit zwei [G2] Glyceroldendronen synthetisiert, welches folgend G2azoG2 genannt wird und von Dr. Chris Popeney bereitgestellt wurde. Dieser Azoschalter wurde zu einer wässrigen Lösung von Röhren in SDS gegeben und der Schaltprozess mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Vergleicht man die Dynamik der Systeme G2azoG2 in SDS/CNT und des reinen G2azoG2 beim Schalten fällt nur ein kleiner Unterschied auf. Am Anfang laufen beide gleichschnell ab, dann tritt eine kleine Verlangsamung der Isomerisierung auf. Dieser Unterschied ist aber nicht signifikant und im Vergleich zum G3azoC11-System gering. Folglich scheint unsere Annahme, die Isomerisierung des G3azoC11 erfolgt auf der Oberfläche der Röhre mit anschließender Desorption der Moleküle dabei bzw.

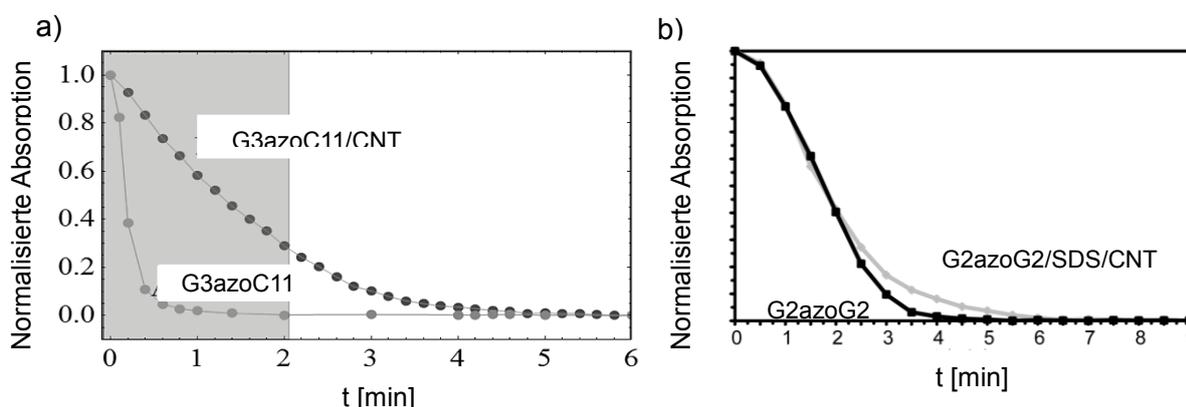


Abbildung 33: a) Vergleich des Schaltprozesses freies G3azoC11 mit G3azoC11/CNT über Absorptionmessungen b) Das System G2azoG2, freies Azobenzol und Mischung Azobenzol mit gelöste CNT mit SDS.

danach, richtig.

Wir untersuchten die Auswirkungen des Schaltens des Amphiphils auf den Zustand der Röhren. Dazu wurde die Veränderung der Absorptionsbande des S₂₂ Überganges von Nanoröhren bei 670 nm verfolgt (Abbildung 32b), welche überwiegend zu (7,5) und (7,6) gehört. Die Konzentration von gelösten und vereinzelt Röhren kann man hier mit der Absorption qualitativ verfolgen. Anfänglich bleibt die Absorption konstant, nach zwei Minuten sinkt sie linear. (Einschub 32b). Erst nach einem längeren Zeitraum von über 13 Stunden erkennt man eine exponentielle Abnahme der Absorptionskurve. Die Konzentration an gelösten Einzelröhren nimmt ab. Diese werden zu Bündeln aggregieren, da sich beim Isomerisieren die Azobenzolamphiphile von der Oberfläche der Röhre ablösen. Diese Aggregation ist vermutlich diffusionsabhängig, da anfänglich die Konzentration konstant bleibt. Hier werden die Röhren noch vereinzelt aber schon ohne bzw. mit immer weniger Amphiphilen auf der Oberfläche vorliegen. Dann müssen diese Einzelröhren in der Lösung andere „finden“. Dadurch bündeln sie sich immer mehr zusammen und fallen aus der Lösung aus. Es ist hieraus ersichtlich, dass die große geometrische Änderung des G3azoC11 während des lichtinduzierten Schaltens einen Effekt auf den Zustand der Kohlenstoffnanoröhren in der Lösung hat. Die Aggregation und das Ausfällen der Röhren ist mithilfe von Licht auslösbar.

Zunächst wurde untersucht, ob dieses Verhalten reversibel ist. Dazu wurden die Lösungen mit 450 nm bestrahlt um das ursprüngliche *trans*-G3azoC11 Amphiphil zurückzuerhalten. Es war erforderlich die Suspension zu durchmischen. Das geschah durch eine Ultraschallbehandlung über 20 Minuten. Die Konzentration an gelösten und vereinzelt Röhren wurde für drei Schaltzyklen mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 34). Bei jedem der drei Zyklen konnte das vorige Niveau in der Absorption der Nanoröhren und folglich die vorige Konzentration erreicht werden. Somit ist es möglich die Röhren nach dem Zurückschalten zum *trans*-G3azoC11 wieder in Lösung zu bringen und zu vereinzeln. Die PLE Karten vor und nach den drei Zyklen beweisen, dass zusätzlich die typischen Peaks der Einzelröhren zu sehen ist. Wir konnten somit mittels PLE und UV/Vis-Spektroskopie zeigen, dass Azobenzolamphiphile in der Lage sind Kohlenstoffnanoröhren zu vereinzeln und dass

sie auch in Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhren mit Licht von *trans* nach *cis* schalten können. Die licht-induzierte Schaltung bewirkt eine Aggregation der Röhren, die sich reversibel wieder vereinzeln lassen. Mit dieser Methode ist zum ersten Mal eine Möglichkeit entstanden eine Mischung von Röhren aufzureinigen. Beispielsweise durch die Variation des Amphiphils wäre damit eine selektive Lösung von Röhren denkbar. Übliche Reinigungsprozesse gehen immer mit einem massiven Verlust von Röhren vonstatten. Auch Variationen des Linkers zwischen dem hydrophilen und hydrophoben Teil des Amphiphils könnten zu einer selektiven Lösung der Röhren beitragen.

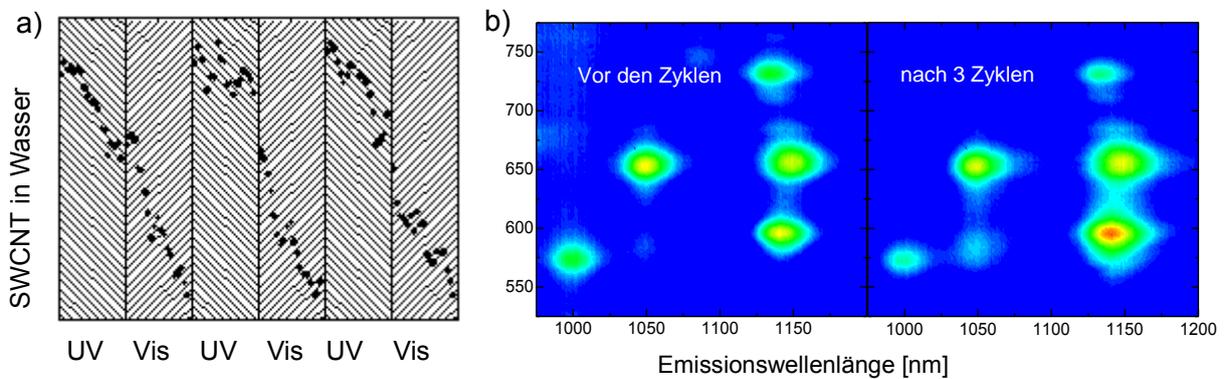


Abbildung 34: a) Konzentration von Nanoröhren (SWCNT) während der drei Schaltzyklen.
b) PLE Karten vor und nach den drei Zyklen zeigen vereinzelt Röhren.

3.3 Molekulare Schalter auf planaren Oberflächen

Das Ziel war es die Proteinresistenz von Oberflächen mit Licht zu steuern. Hierzu wollen wir unsere Amphiphile kovalent auf Gold- und Siliziumoberflächen verankern (Abbildung 35). Dazu sind Ankergruppen nötig, wie z.B. Thiole für Goldoberflächen und Siloxane für Siliziumoberflächen. Untersucht werden soll die selbst-assemblierte Monolage mit Oberflächen-IR-Spektroskopie (IRRAS) und Kontaktwinkelmessungen. IRRAS-Messungen zeigen ob die Moleküle auf der Oberfläche ver-

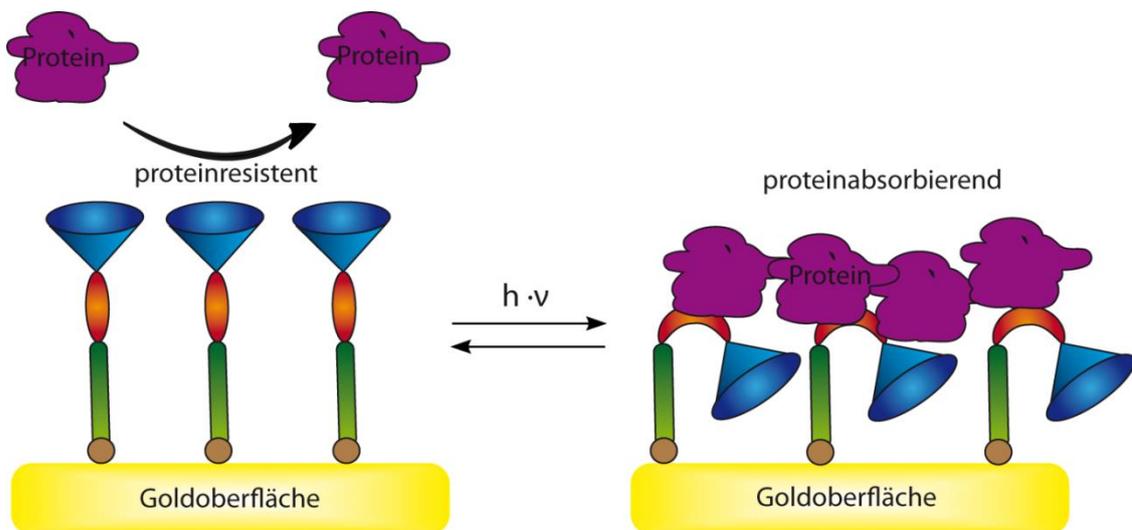


Abbildung 35: Modell der schaltbaren Proteinadsorption

ankert sind. Bei Verwendung geeigneter Kopfgruppen wie $-CN$ oder $-CF_3$ ist es auch möglich Schaltprozesse zu untersuchen, da sich die Ausrichtung des Dipols und damit die Intensität der Vibrationsbanden ändert. Kontaktwinkelmessungen sind durch eine potentielle Hydrophilieänderung der Oberfläche anwendbar, da die Hydroxygruppen während des Schaltens zur Seite kippen sollen und die hydrophoben Anteile des Moleküls freigeben. Es konnte in anderen Arbeiten aus der Arbeitsgruppe gezeigt werden, dass Glycerol-terminierte Goldoberflächen eine sehr hohe Proteinresistenz aufweisen (Fibrinogenabsorption bei $< 1\%$).^[73] Ist diese Eigenschaft schaltbar, sind nanostrukturierte Oberflächen denkbar, bei denen die Oberfläche durch eine Maske bestrahlt wird. Die unterschiedliche Proteinabsorption soll zu einer gezielten Immobilisierung von Proteinen führen.

Als Vorarbeit habe ich in meiner Masterarbeit Glycerol-terminierte Azobenzol-schalteneinheiten mit einer C10-Kette mit Thiofunktion dargestellt und auf einer planaren Goldoberfläche verankert. Hier ist eine erfolgreiche Schaltung von *trans*- nach *cis*-Isomer anhand von Kontaktwinkelmessungen gezeigt worden.^[96] Eine Rückreaktion durch Bestrahlung mit 450 nm fand nicht statt. Oberflächen-IR-Spektren (IRRAS) gaben Hinweise auf Wasserstoffbrückenbindungen im *cis*-Zustand zwischen den

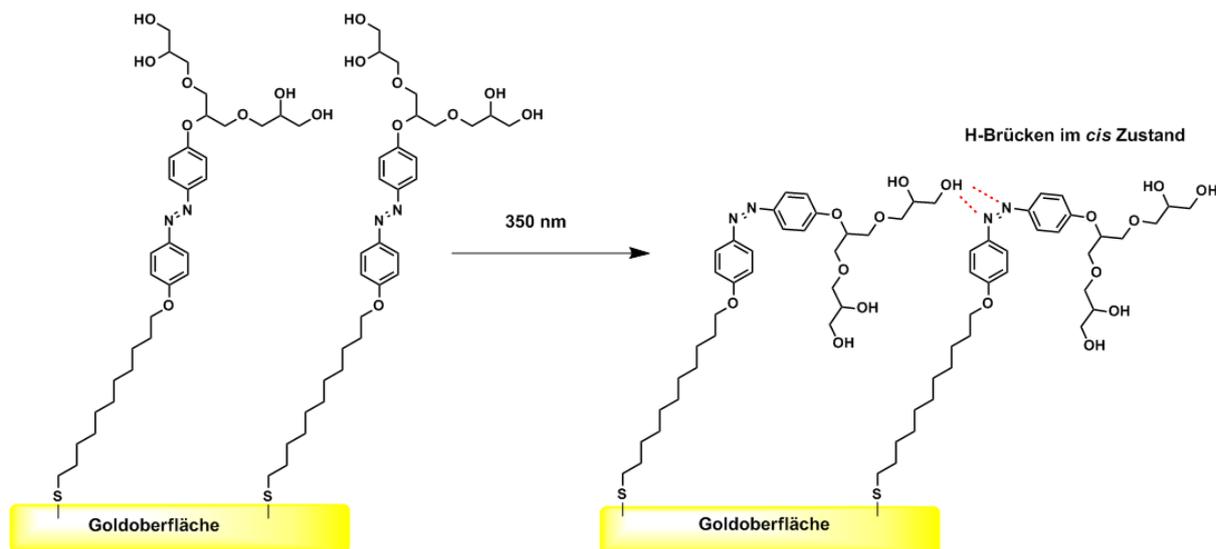


Abbildung 36: Vermuteter Zustand nach dem Schalten. Die H-Brücken verhindern ein Rückschalten.

endständigen *OH*-Gruppen des Glycerols und den freien Elektronenpaaren am Stickstoff (Abbildung 36). Um die Wasserstoffbrückenbildung zu unterdrücken, war mein erstes Ziel in der Doktorarbeit die Methylierung der freien *OH*-Gruppen. Die Synthese des Zielmoleküls **12** (Abbildung 38) begann vom entschützten Glycerolazobenzol **10**, welches bereits synthetisiert war.^[96] Zur Methylierung der Hydroxy- zu Methoxygruppen wurde die Deprotonierung mit Natriumhydrid vollzogen und Methyljodid als Methylierungsreagenz eingesetzt, was mit einer 72 %igen Ausbeute an Methylendron-Azobenzol-Derivat **11** gelang. Die Einführung eines geschützten Thiols erfolgte an der Doppelbindung der Alkylkette unter radikalischen Bedingungen. Unter Anwesenheit von Protonen finden Redoxreaktion zu Diazenen (RHN-NHR) statt. Deshalb ist wasserfreies Arbeiten mit einem aprotischen Lösungsmittel notwendig. Als Radikalstarter diente AIBN und Kaliumthioacetat als geschütztes Thiol. Die Ausbeute an Thioacetat-Azobenzol **12** lag bei 40%.

Die Schalteigenschaften des erhaltenen Moleküls **12** wurden mit Hilfe von UV/Vis-Messungen in Lösung untersucht. Wie Abbildung 37 zeigt, sinkt das Maxi-

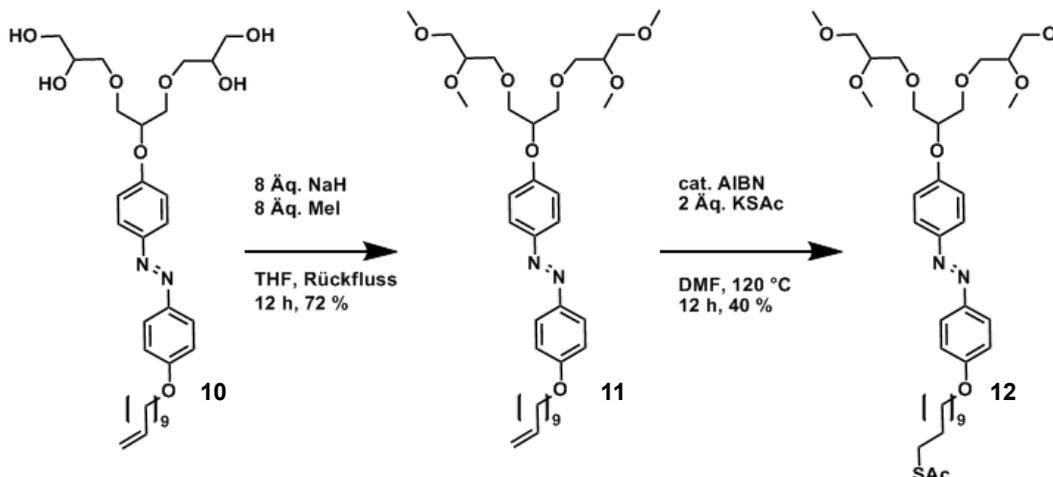


Abbildung 38: Methylierung des Glycerolazobenzols **12**.

mum bei 350 nm stark ab und die Absorption bei 450 nm steigt. Das zeigt die Isomerisierung vom *trans*- zum *cis*-Isomer. Das Zurückschalten erfolgte durch Bestrahlung mit 450 nm, was zu einem Anstieg der Absorption bei 350 nm und einem Absinken der Absorption bei 450 nm führt.

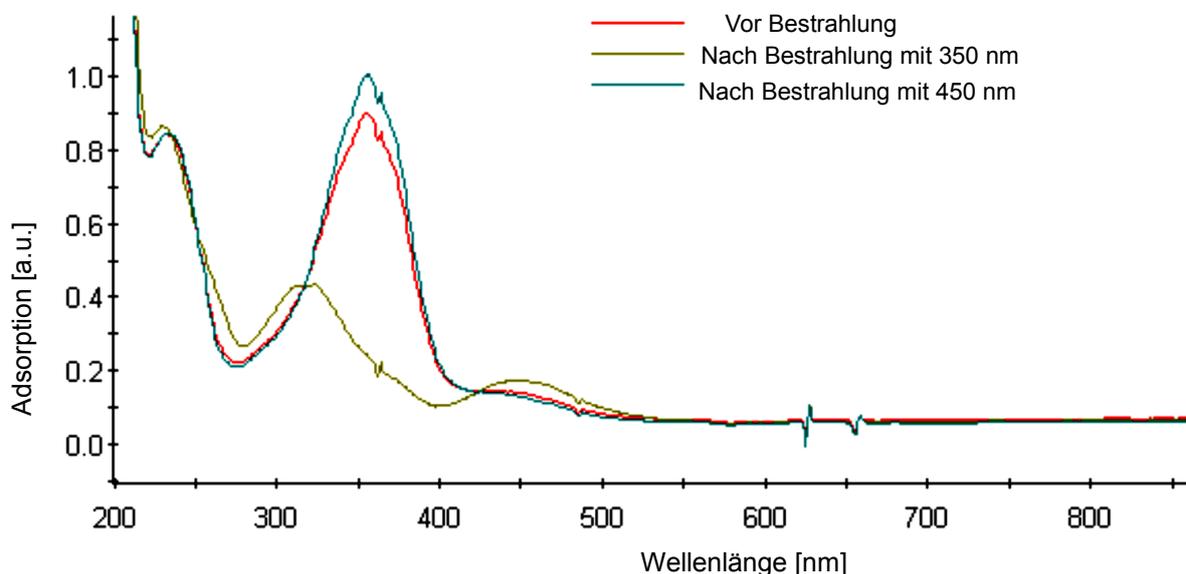


Abbildung 37: Absorptionsspektrum des Schaltvorganges des methylierten Dendronderivates in Lösung.

Für die Untersuchung von **12** auf der Oberfläche erfolgte die Immobilisierung durch *in-situ* Entschützung des Thiols nach Tour *et al.* durch 28 %igen Ammoniak in Wasser.^[97] IRRAS-Messungen der so erhaltenen Monolage ergaben, dass das Molekül **12** erfolgreich auf der Oberfläche absorbiert wurde. In Tabelle 2 sind die detektierten Schwingungsmoden dargestellt. Es finden sich Valenzschwingungen der aliphatischen Kette, typische Ringschwingung für *para*-substituierte Benzolringe und Schwingungen, die den endständigen Methoxygruppen zugeordnet werden können. Der Kontaktwinkel der Monolage betrug 68° und ist somit leicht höher als die 60° der vergleichbaren methylierten Glyceroldendronen.^[73] Schaltversuche durch Bestrahlung mit 350 nm ergaben jedoch keinen Anstieg des Wasserkontaktwinkels, sondern eine stetige Verringerung bis auf 64° über einen längeren Zeitraum. Auch bei Bestrahlung mit 450 nm gab es keine erwarteten Änderungen. Somit scheint das Molekül nicht in der Lage zu sein, als reine Monolage eine Photoisomerisierung auf dieser planaren Oberfläche einzugehen.

Wellenzahlen [cm ⁻¹]	Vibrationsmodus
3020	Aryl-H
2988	C-H Valenzschwingung in –CH ₂
2913	C-H Valenzschwingung in –CH ₃
2848	C-H Valenzschwingung in O-CH ₃
1505	Ringschwingung
1146	Alkylether, OMe
875,844	<i>para</i> -substituierter Benzolring

Tabelle 2: IRRAS Ergebnisse einer Monolage mit dem methylierten Dendronderivat.

Eine Begründung für die fehlende Schaltbarkeit reiner Azobenzol SAMs liefert die Arbeit der Arbeitsgruppe Weinelt.^[98] Sie untersuchten die Struktur reiner, geordneter SAMs mittels Oberflächen-UV/Vis und NEXAFS (Near edge X-Ray adsorption fine structure spectroscopy). Die untersuchten Moleküle bestanden aus einem Azobenzol, das über eine C6 Kette mit einem freien Thiol an die Oberfläche gekoppelt war. Ziel war es herauszufinden, ob der hohe sterische Anspruch ein Schalten in dichter, geordneter Monolage von Azobenzolderivaten verhindert oder ob die excitonische Kopplung der Chromophore viel stärker ausgeprägt ist und eine lichtinduzierte Isomerisierung unmöglich macht. Anhand von UV/Vis-Spektren und DFT-Berechnungen konnte eine Kopplung der Übergangsdipolmomente der Chromophore, durch die Ausbildung von H- und J-Aggregate in SAMs, bewiesen werden. Somit tritt eine Delokalisierung der Anregung in benachbarte π -Systeme auf, wodurch die Photoisomerisierung verhindert wird, zumal die excitonische Verteilung innerhalb von Femtosekunden und der Schaltprozess in rund eine Pikosekunde geschieht.^{[99],[100]} Dies ist auch die Erklärung, warum wir für unsere dicht gepackten Monolagen keinen Schaltprozess beobachten können. Einen Ausweg bietet sich, indem Abstand zwischen den Chromophoren eine Interaktion der Übergangsdipole verhindert. Dies ist durch eine Verdünnung des Chromophors auf der Oberfläche zu erreichen. Hier gibt es verschiedene Ansätze, wie gemischte Monolagen oder die Komplexbildung mit Cyclodextrin. Durch Coabsorption eines Spacermoleküls mit einem Schaltermolekül könnte man Verdünnungen in gemischten Monolagen herstellen. Das Problem dabei ist Inselbildung bzw. Phasentrennung der zwei Adsorbate durch unterschiedliche Absorptionskinetik oder höhere laterale Wechselwirkung. Wir entschieden uns daher für die Immobilisierung von Disulfiden bestehend aus dem Spacer- und Schaltermolekül in einer Einheit. Somit werden beide Seiten verankert.

Asymmetrische Disulfide

Als erstes wurden asymmetrische Disulfide zur Verdünnung des Chromophors untersucht. Dabei soll in einem Molekül die Schalteinheit und ein Spacermolekül verknüpft werden. Disulfide sind bekannt dafür auf Goldoberflächen unter Spaltung der Disulfidbrücke zu immobilisieren. Tamada *et al.* konnten mit diesem Ansatz auf Goldnanopartikeln die gleiche Photoantwort wie in Lösung erreichen, welche nicht durch

reine Schaltermonolagen möglich war.^[101] Im Idealfall wird eine Monolage eine 1:1 Mischung der zwei an dem Disulfid verknüpften Substanzen erhalten. Für eine bessere Charakterisierung ist als Kopfgruppe für das Azobenzol anstatt der Glyceroldendronen eine *CN*-Gruppe eingeführt worden. Diese zeigt sehr spezifische Banden bei der Oberflächen-IR-Spektroskopie (IRRAS, Infrared-reflection-adsorption-spectroscopy) und der Summenfrequenz-Generations-Spektroskopie (SFG). Die Vibrationsbande dieser Gruppe liegt bei rund 2230 cm^{-1} und damit außerhalb der meisten anderen Moden organischer Moleküle. Per IRRAS ist durch Auffinden der *CN*-Bande somit leicht überprüfbar ob eine erfolgreiche Immobilisierung des Azoschalters stattgefunden hat. Die hohe Oberflächensensitivität der SFG-Spektroskopie ermöglicht eine Charakterisierung eines möglichen Schaltprozesses.^[83] Es findet eine Verringerung der Intensität der Vibrationsbande für *CN* während des Schaltens von *trans* nach *cis* statt.

Der Synthesepfad ist in Abbildung 39 zu sehen. Die Synthese des cyanidterminierten Azoschalters **18** beginnt auch hier direkt mit der Diazotierung und Azokupplung. Analog zur Vorschrift aus meiner Masterarbeit wurde 4-Aminobenzonitril mit einer 2M HCl und Natriumnitrit diazotiert.^[96] Die Methode, die zur Herstellung von Dihydroxyazobenzol **1** in Abschnitt 0 verwendet wurde, war nicht erfolgreich. Die Abwandlung der Vorschrift durch Verdünnung der Säure und eine geringere Konzentration des Eduktes führte erfolgreich zur Diazotierung. Die anschließende Azokupplung mit Phenol führte zu einer Ausbeute an Cyanohydroxyazobenzol **13** von 80 %. Anschließend erfolgte die Einführung von 10-Bromdecen über eine Veretherung. Dazu wurde Kaliumcarbonat als Base und Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet. Eine erfolgreiche Kopplung des Decens verlief mit einer Ausbeute von 80 % an **14**. Die eingeführte Doppelbindung sollte für die Reaktion von Thioacetat mit AIBN genutzt werden. Ein anderer Weg das geschützte Thiol einzuführen, war über eine Substitution an der Alkankette. 1,10-Dibromdekan wurde verwendet, um zum einen das Cyanoazobenzol **13** zu **16** zu verethern und zum anderen über eine Substitution des Broms mit dem Kaliumsalz des Thioacetats die Thiolfunktion zu koppeln. Die Einführung der Alkankette an das Cyanoazobenzol **13** erfolgte mit 80 % Ausbeute an **16**. Das übriggebliebene Bromid stand nun für die Substitution durch Thioacetat zur Verfügung, was zu einer 90 %en Ausbeute an **17** führte. Die nachfolgende Entschüt-

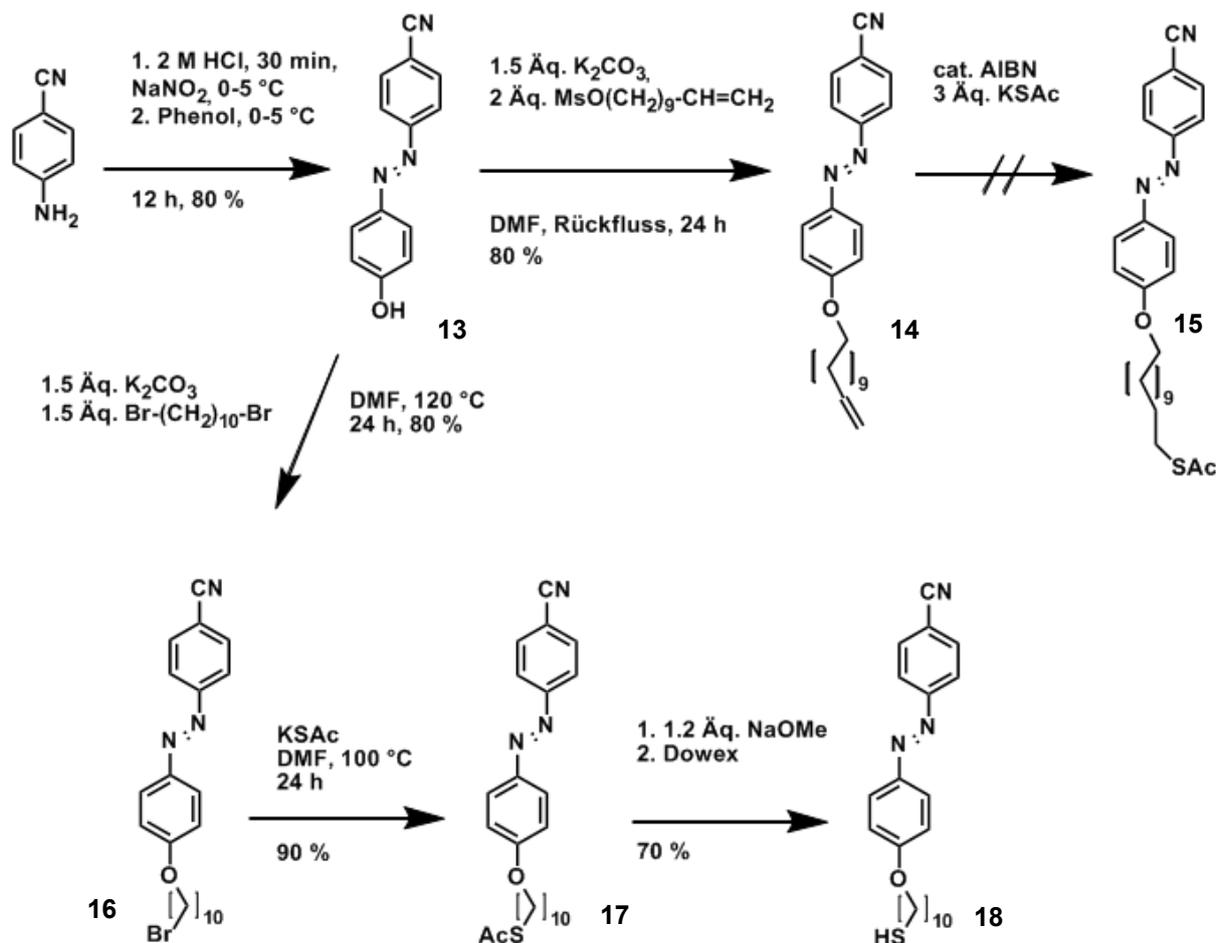


Abbildung 40: Reaktionsschema zur Synthese eines CN-terminierten Azoschalters **18** als Bestandteil des anvisierten Disulfids.

zung des Thioacetats fand mit Natriummethanolat statt, was *in-situ* zum Schwefelanion führte. Anschliessend wurde es mit dem sauren Ionenaustauscher Dowex protoniert. Nun stand dieses Molekül **18** bereit für die Disulfidbindung mit einem geeigneten Spacermolekül. Als erstes wurde das kommerziell erhältliche 4-*tert*-Butylbenzylmercaptan als Kopplungskandidat verwendet (Abbildung 41a). Dieses besitzt eine tertiäre Butylgruppe, die den notwendigen Abstand zwischen den Molekülen bereitstellen sollte. Zur Disulfidbildung mit dem Schaltermolekül steht ein freies Thiol zur Verfügung. Um gezielt ein gemischtes bzw. asymmetrisches Disulfid darzustellen, ist die Methode zur asymmetrischen Disulfidbildung von Hunter *et al.* angewendet worden.^[102] In dieser Eintopfreaktion wird, wie in Abbildung 41a) gezeigt, 1-Chlorbenzotriazol (BtCl) als mildes und luftstabiles Oxidationsmittel verwendet. In Abbildung 41b) ist dieser Reaktionszyklus dargestellt. Chlorbenzotriazol wurde nach

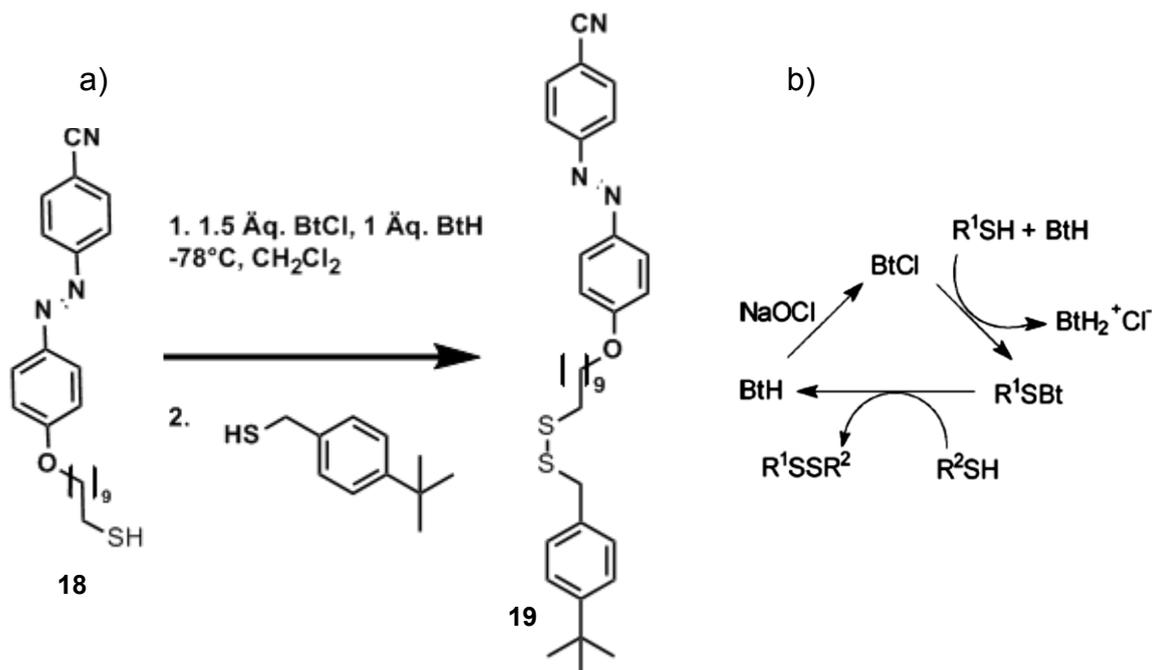


Abbildung 41: a) Reaktionsschema zur Dimerisierung von Thiolen. b) Reaktionszyklus zur asymmetrischen Disulfidsynthese.^[102]

Storr *et al.* aus Benzotriazol (BtH) und Natriumhypochlorit in 50 %iger Essigsäure gefällt. Zur Bildung des Disulfids **19** wurde dann das Thiol **18** mit Chlorbenzotriazol in 1.5-fachen Überschuss und einem Äquivalent Benzotriazol umgesetzt. Benzotriazol als Additiv hilft beim Abfangen des *in-situ* entstehenden Thiochlorids zum *N*-substituierten Sulfid. Dadurch sollte die Bildung des Homodimers verhindert werden, da das entstehende Benzotriazolsulfid gegenüber freiem Thiol bei -78 °C nicht reaktiv ist. Nach Hinzugabe des zweiten Thiols wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es konnte das asymmetrische Disulfid **19** nur zu 14 % erhalten werden. Das liegt unter der statistisch möglichen Ausbeute einer einfachen Disulfidbildung, bei denen eine Mischung beider Thiole mit einem milden Oxidationsmittel, wie Iod, dimerisiert wird. Gründe der niedrigen Ausbeute könnten in einer nicht vollständigen Umsetzung mit BtCl liegen, wodurch sich beim Erwärmen auch die Homodimere bilden können. Auch überschüssiges BtCl kann nach dem ersten Schritt mit dem zweiten Thiol reagieren und zur Bildung von Homodimeren führen. Eine Neutralisation des BtCl mit Thioharnstoff nach der Bildung des Bt-substituierten Sulfids könnte dies verhindern. Es wurde nicht weiter optimiert, sondern mit der erhaltenen Substanz **19** eine Oberflächenimmobilisierung durchgeführt. Dazu wurde eine Goldoberfläche mit

Ethanol gewaschen und mit einem Bunsenbrenner flammgestrahlt. Der Goldchip wurde in einer ethanolischen Disulfidlösung [10^{-3} M] für 24 Stunden inkubiert und danach mit Ethanol gewaschen.

Schwingungstyp	Peaks des KBr-Presslings in Wellenzahlen [cm^{-1}]	Peaks der Monolage in Wellenzahlen [cm^{-1}]
<i>C-H</i> -Valenz von <i>Aryl-H</i>	3020	-
<i>C-H</i> -Valenz, $-\text{CH}_3$ -Valenz	2923, 2851	2922, 2850
$-\text{CN}$ -Valenz	2221	-
Ringschwinung, <i>para</i> -subst. Aromaten	1600 – 1500	1625
$-\text{CH}_2$ - und $-\text{CH}_3$ -Deformation	1466, 1417	1462
<i>C-O-C</i> -Valenz	1253	1264
<i>C-O</i> -Valenz in <i>C-OH</i>	1140, 1108	1141, 1108
<i>para</i> -substituierter Benzolring	845	850

Tabelle 3: Vergleich der IR-Spektren vom KBr Pressling und der Monolage.

Zur Oberflächencharakterisierung ist ein IR-Schwingungsspektrum mittels IRRAS aufgenommen worden, dessen Ergebnis in Tabelle 3 dargestellt ist. Im Vergleich zum IR-Spektrum des KBr-Presslings des Disulfids **19** ist keine Schwingung der *CN*-Gruppe bei 2220 cm^{-1} auf der Oberfläche detektierbar. Dies kann zwei Gründen haben. Das Molekül kann parallel zur Oberfläche liegen. Aufgrund der Oberflächenauswahlregel, dass ein Dipol parallel zur Oberfläche, zu einem entgegengesetzten Spiegelbild in der Elektronenwolke des Metalls führt. Es bildet sich ein entgegengesetzter Dipol im Metall aus, der den Dipol des Moleküls aufhebt. Zum anderen und

am wahrscheinlichsten ist, dass das Schaltermolekül nicht mehr auf der Oberfläche verankert ist. Durch das Aufbrechen der Disulfidbindung auf dem Gold trennen sich die zwei Molekülteile und ordnen sich nun an. Da das Spacermolekül mit der tertiär-Butylkopfgruppe kleiner und damit beweglicher ist, scheint es aufgrund seiner lateralen Wechselwirkung mit weiteren Spacermolekülen bevorzugt stabile Monolagen zu bilden. In den 24 Stunden der Immobilisierung erfolgt die Verankerung üblicherweise in den ersten Minuten zu einer ungeordneten Schicht. In den Stunden danach findet eine Ausbildung hoher erreichbarer Ordnung auf der Oberfläche statt. In unserem Fall führt das höchstwahrscheinlich zu einer Verdrängung des Azobenzols und zur Ausbildung einer reinen Spacermolekülmonolage.

Um diese Separation zu vermeiden wurde ein neues Schalter-Spacerpaar **20** entwickelt, welches untereinander laterale anziehende Wechselwirkung ausübt. Das Spacermolekül ist eine einfache Alkankette mit 10 Kohlenstoffatomen. Es soll die van-der-Waals Wechselwirkung mit der Alkankette des Azoschalters genutzt werden, um beide Moleküle auch nach der reduktiven Spaltung des Disulfids durch hydrophobe Wechselwirkungen miteinander zu verbinden (Abbildung 42). Die Synthese führte Olaf Nachtigall in einer von mir betreuten Bachelorarbeit durch.^[103] Die Synthese des Azoschalters ist analog zur oben genannten Synthese durchgeführt wor-

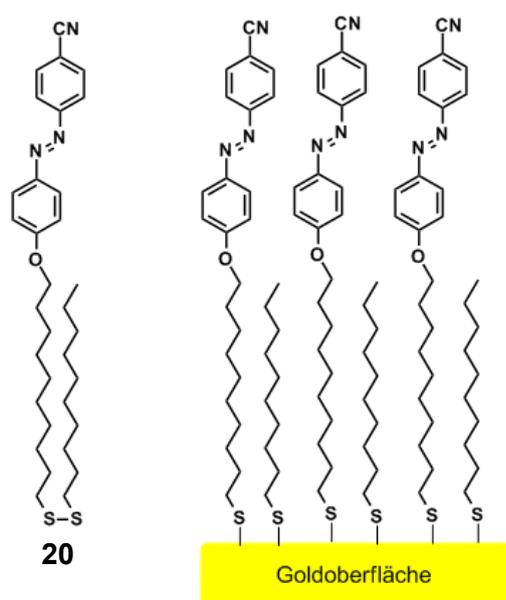


Abbildung 42: Gemischtes Disulfid (CNazoC10SSC10) **20** und ein Modell der gemischten Monolage.

den und zwar bis zur Stufe des freien Thiols. Die Methode der gezielten Synthese des Disulfids **20** mit dem System Chlorbenzotriazol/Benzotriazol wurde nochmals getestet mit ähnlich schlechten Ausbeuten wie oben beschrieben. Daher wurde ausgehend vom Thioacetat des Azobenzolschalters die Disulfidbindung mit einem kommerziell erhältlichen Alkanthiol mit Natronlauge und elementarem Iod als sanftes Oxidationsmittel durchgeführt. Es ist die maximale theoretische Ausbeute des gewünschten asymmetrischen Disulfids von 38 % erreicht worden. Das Disulfid **20** wurde auf der Oberfläche verankert. Dies fand im Lösungsmittelgemisch Ethanol/THF 2:1 über 24 Stunden statt, da das Disulfid **20** im reinen Ethanol nicht löslich war. Die Charakterisierung der Monolage erfolgte mittels IRRAS (Abbildung 43). Auch in diesem Spektrum wurde kein Signal für die Schwingungsmoden der CN-Gruppe bei 2220 cm^{-1} identifiziert, sondern nur Peaks die auf eine reine Alkanthioloberfläche schliessen lassen. Da dies bereits der zweite Versuch ist mit einem CN-substituierten Azobenzol

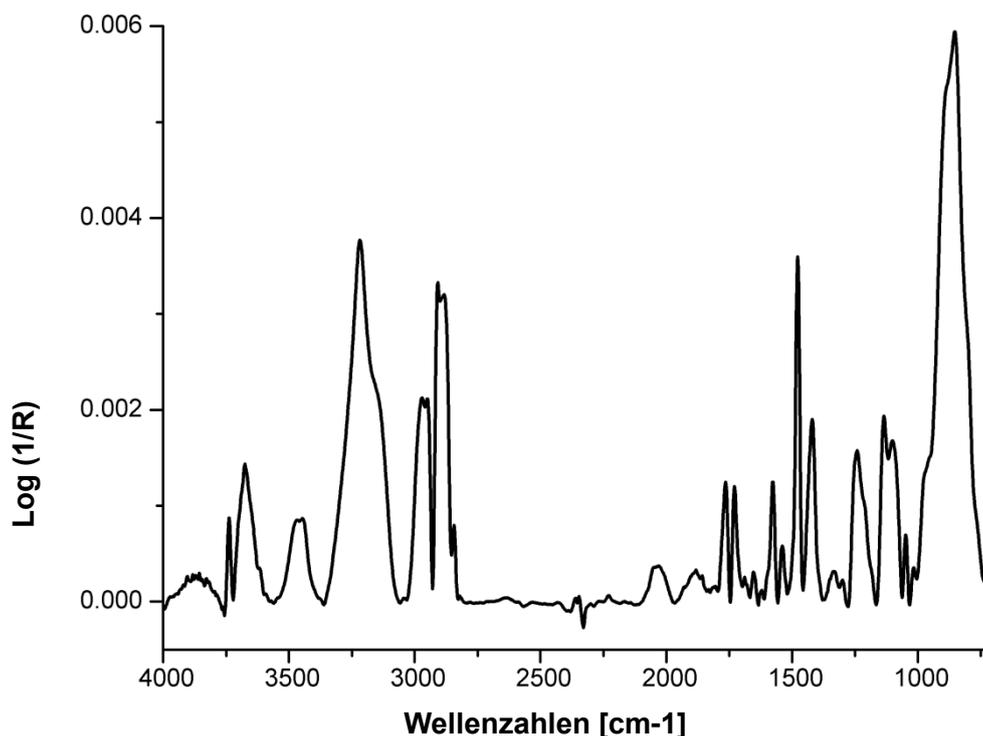


Abbildung 43: IRRAS Spektrum der Goldoberfläche nach der Disulfid Verankerung.

eine gemischte SAM aufzubauen und es wieder in einer reinen Spacermolekülmonolage mündete, scheint ein systematisches Problem vorzuliegen. *Trans*-Cyanoazobenzole besitzen ein relativ hohes Dipolmoment von 4.93 Debye.^[104]

Dadurch scheint es auf der Oberfläche eine Dipolabstoßung zu geben, was zu ungeordneten und chaotischen SAMs führt.^[104] In unserem Fall haben die Alkanketten eine hohe Affinität sich zu hochgeordneten SAMs zusammenzuschließen und damit die sich abstoßenden Cyanoazobenzole von der Oberfläche zu verdrängen. Zusammenfassend verhindert die Dipolabstoßung eine Ausbildung von gemischten SAMs.

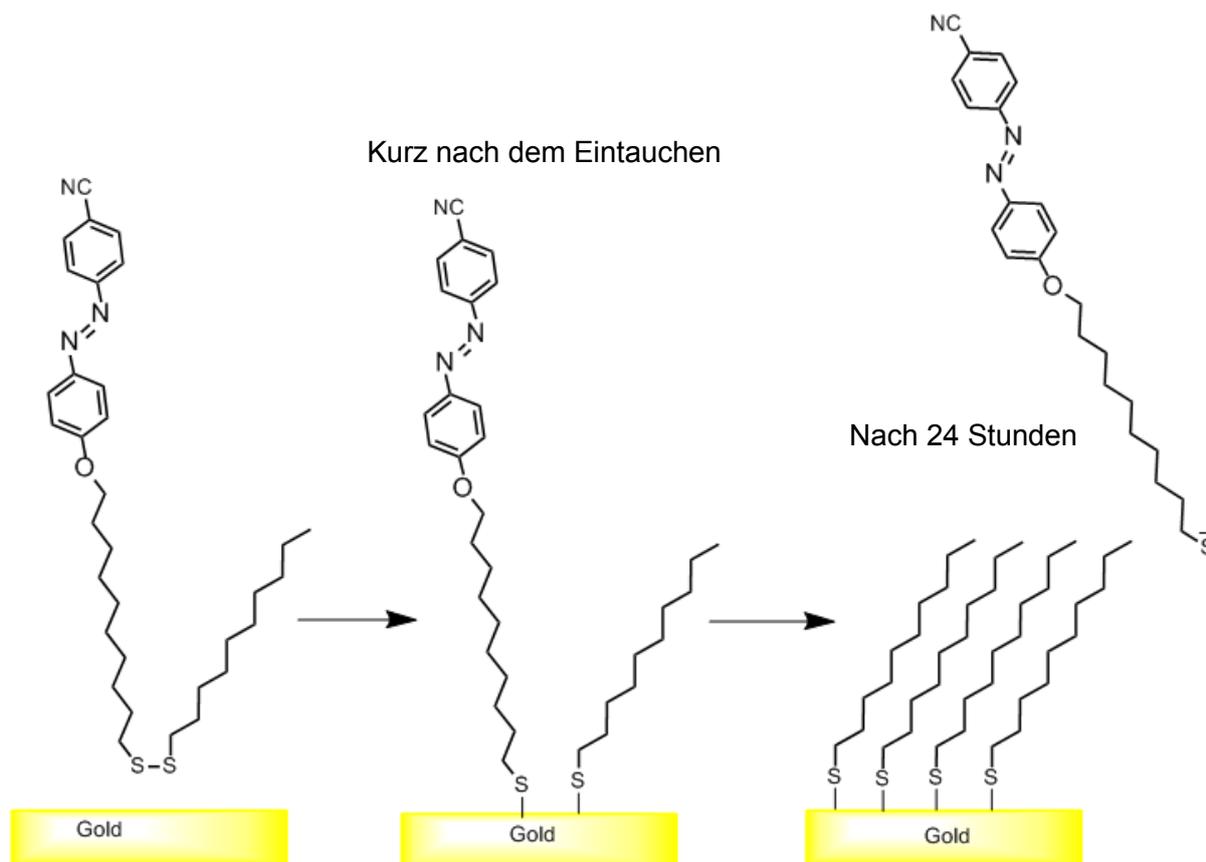


Abbildung 44: Vermuteter Vorgang bei der Immobilisierung.

Eine andere Möglichkeit Abstand zwischen den Chromophoren zu ermöglichen ist die Komplexierung des Farbstoffs mit Cyclodextrin. Callari *et al.* nutzten die Komplexierung von α -Cyclodextrin, einem Zucker bestehend aus einem Ring von sechs Glucosemolekülen, mit der aliphatischen Kette eines Azobenzols und verankerten dieses auf Goldnanopartikeln.^[105] Sie erreichten eine erhöhte Photoantwort im Vergleich zum reinen Azobenzol.

Komplexierung mit Cyclodextrin

Das Ziel ist den Abstand zwischen den Chromophoren und somit eine Interaktion zwischen ihnen zu verhindern. Dazu soll die Kavität von Cyclodextrin genutzt werden und Wirt-Gast-Komplexe auf der Oberfläche zu schaffen. Wir haben uns für einen modularen Ansatz entschieden, bei dem im ersten Schritt ein modifiziertes Cyclodextrin auf der planaren Goldoberfläche aufgetragen wird. Die Modifikation besteht in der Thiolfunktionalisierung für die kovalente Bindung des Cyclodextrins an die Oberfläche. Für die Komplexierung auf der Oberfläche wäre eine Alkankette wie sie Callari benutzt nicht möglich.^[105] Die starke Wechselwirkung zwischen β -Cyclodextrin und Adamantan scheint hier besser geeignet für die im zweiten Schritt erfolgende Immobilisierung eines Azobenzol-Adamantan-Derivates.^[106] Das neue System ist in Abbildung 45 zu sehen.

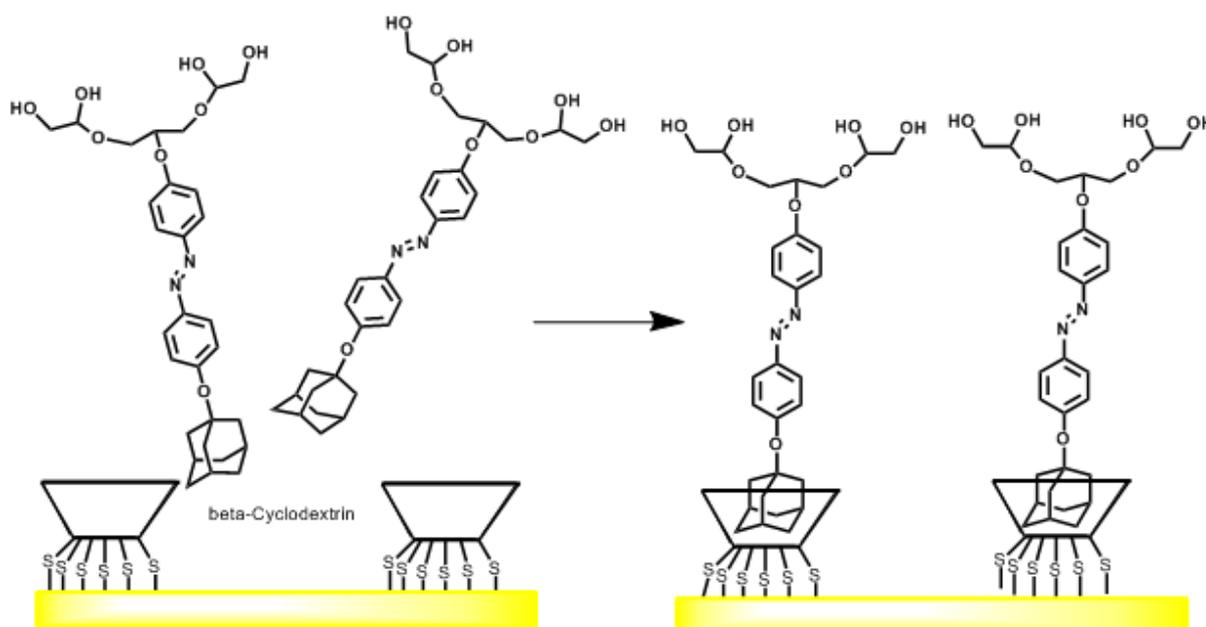


Abbildung 45: Modellvorstellung des modularen Ansatzes zur Schalterimmobilisierung.

Die Immobilisierung von Cyclodextrin auf Gold wurde von Stoddart *et al.* untersucht.^[107] Sie zeigten die Bindung von mindestens sechs der sieben Thiolgruppen

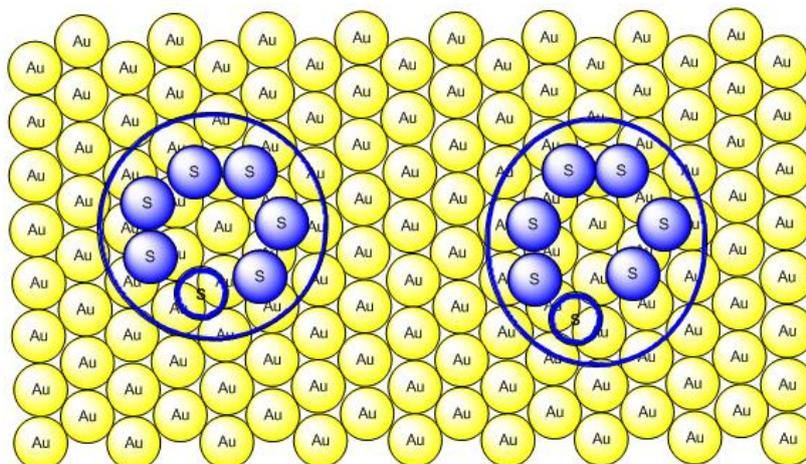


Abbildung 46: Die zwei Möglichkeiten der Anordnung von β -Cyclodextrin.

an die Goldoberfläche. Es kann zudem, wie in Abbildung 46 zu sehen, zu einer Verformung des kreisförmigen Cyclodextrins zu ellipsoiden Cyclodextrin kommen, da eine siebenfache Symmetrie nicht exakt auf die Goldoberfläche passt. Trotz der Verformung wurde eine Komplexierung von Ferrocen in die Kavität von Cyclodextrin gezeigt.

Die Synthese des Akzeptors β -Cyclodextrin mit Thiogruppen ist analog zur Arbeit von Stoddart durchgeführt worden (Abbildung 47).^[107] In einem ersten Schritt werden die primären Hydroxygruppen am C6 des Cyclodextrins zu Iodid umfunktionalisiert, was in Molekül **21** führen soll. Dann erfolgte die Einführung eines acetatgeschützten Thiols zu Molekül **22** durch die Substitution des Iodids mit dem Thioacetatanion. Nach einer ersten Testreaktion führte die weitere Synthese und Optimie-

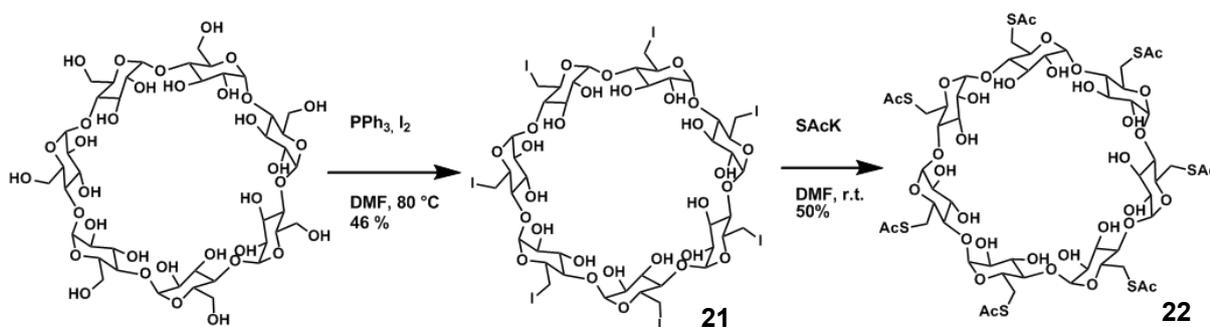
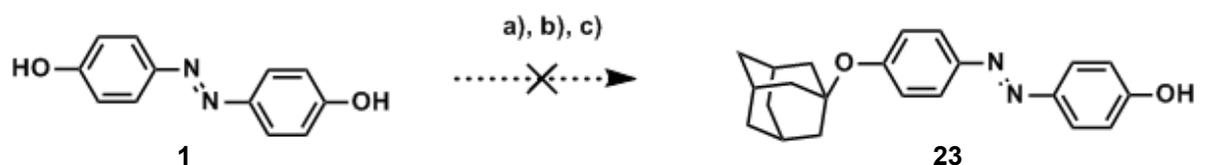


Abbildung 47: Synthese des Cyclodextrin-Derivates **22**.

rung Olaf Nachtigall in einem von mir betreuten Forschungspraktikum durch. Die Synthese des *per*-7-Iod- β -Cyclodextrin **21** war erfolgreich. Die Reaktion wurde in Dimethylformamid bei 80 °C mit 21 Äquivalenten Iod und Triphenylphosphin durchgeführt. Die Aufarbeitung jedoch gestaltete sich schwierig, da mit dem Produkt auch Triphenylphosphinoxid auskristallisierte. Um es von *per*-7-Iod- β -Cyclodextrin **21** zu trennen wurde eine Soxlethextraktion in Methanol durchgeführt. Die Extraktion verlief über zwei Tage, um das Nebenprodukt Triphenylphosphinoxid zu entfernen. Die Ausbeute lag bei 40 %, da nach der langen Extraktion auch Produkt **21** gelöst wurde. Die Substitution des Iodids durch das Anion des Thioacetats erfolgte zunächst bei Raumtemperatur in Dimethylformamid, was zu einer 50 %igen Ausbeute an **22** führte. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C führte zu einer Ausbeutesteigerung auf 78 %.

Als Gast für das Wirtmolekül β -Cyclodextrin wurde Adamantan gewählt. Dieses soll direkt über eine Veretherung an Azobenzol gebunden werden. Für die Funktion als Schalter für die Proteinabsorption ist das Glyceroldendron G1 gewählt worden. Es ist das kleinste der Dendronen und sollte daher beim Schaltprozess weniger sterische Probleme schaffen als große Glyceroleinheiten.

In Abbildung 48 sind die drei Ansätze für die Synthese von **23** dargestellt. Die Einführung des Adamantans an das Azobenzol **1** wurde unter basischen Bedingungen



- a) 1 Äq. Ad-Br, 3 Äq. K_2CO_3 , DMF, 120 °C, 12 h; b) 1 Äq. Ad-Br, 3 Äq. K_2CO_3 , Aceton, 120 °C, 12 h
c) 1 Äq. Ad-Br, 3 Äq. K_2CO_3 , 1,5 Äq. $AgNO_3$, DMF, 70 °C, 12 h

Abbildung 48: Drei Ansätze zur Veretherung von Azobenzol **1** und Adamantan (Ad).

mit 1-Bromadamantan zum Derivat **23** durchgeführt. Die Reaktion mit Kaliumkarbonat im Überschuss, DMF als Lösungsmittel bei 120 °C war erfolglos. Um die Triebkraft der Reaktion zu erhöhen wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet. Das soll das Ausfällen des Nebenproduktes KBr fördern. Auch dieser Ansatz führte zu keiner Umsetzung des Eduktes. Als dritten Ansatz wurde versucht die SN_2 -artige Reaktion

mithilfe von Silbernitrat zur S_N1 -Reaktion zu ändern. Auch das blieb erfolglos. Der sterische Anspruch des Adamantangerüsts ist für Substitutionsreaktionen zu hoch.

Es wurde nun versucht das Adamantan über eine Amidkupplung einzuführen. Dafür sollte 1-Aminoadamantan mit einem Azobenzolcarbonsäurederivat **25** verknüpft werden. Aus dem bereits synthetisierten Cyanoazobenzol **13** sollte daraus mittels Hydrolyse der Nitrilgruppe eine Carbonsäure werden (Abbildung 49). Vor der Hydrolyse wurde das G1-Dendron eingeführt. Das geschah über eine Veretherung

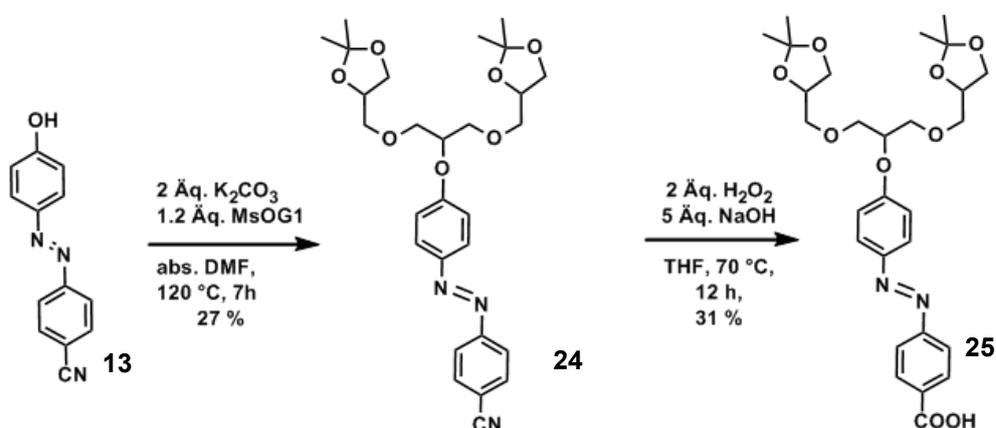


Abbildung 49: Synthese eines Carbonsäurederivates **25**.

mit dem Mesylat des Dendrons, was aber nur eine Ausbeute von 27 % an **24** erbrachte. Die Hydrolyse des Nitrils **24** zur Carbonsäure **25** erfolgte durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid in Tetrahydrofuran. Die Ausbeute betrug 31 %. Aufgrund der geringen Gesamtausbeute wurde eine alternative Syntheseroute eingeschlagen (Abbildung 50). Das Carbonsäurederivat **26** des Azobenzols wurde durch die Diazotierung von 4-Aminobenzoesäure und anschließender Azokupplung mit Phenol durchgeführt. Die Ausbeute an Azobenzolsäure **26** lag bei 93 %. Zur Einführung des Adamantans wurde eine Amidkupplung zu Adamantanazobenzol **27** durchgeführt. Als Kupplungsreagenzien wurden DIC und HOBt sowie DMAP als Base eingesetzt. Die Ausbeute von Adamantanazobenzol **27** lag bei 26 %, was wahrscheinlich an dem sterisch anspruchsvollen Adamantan lag. Die Entschützung des Glyceroldendrons vom Adamantan-Azobenzol-Derivat **28** erfolgte unter sauren Bedingungen mit Trifluoressigsäure in Methanol quantitativ zum Glycerolazobenzol-Adamantan **29** (Abbildung 50).

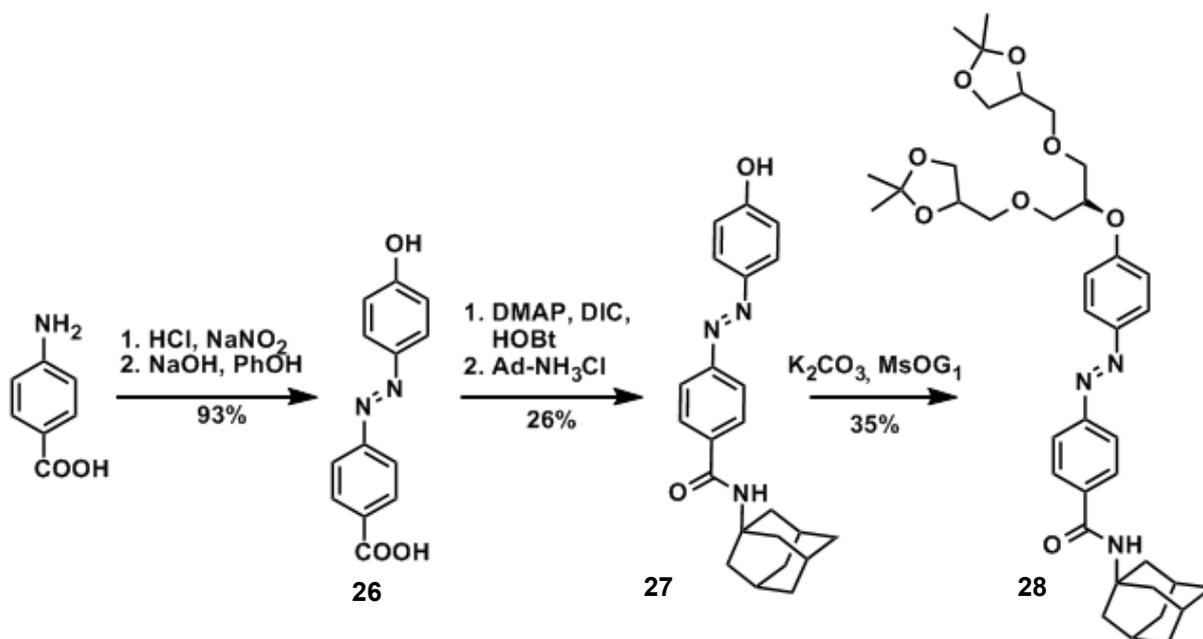


Abbildung 51: Synthese des Adamantanschalters **28**.

Nach der erfolgreichen Synthese stehen nun der Akzeptor **22** für die direkte Oberflächenfunktionalisierung und das Schaltermolekül **29** als Gast für die Bildung des Inklusionskomplexes zur Verfügung.

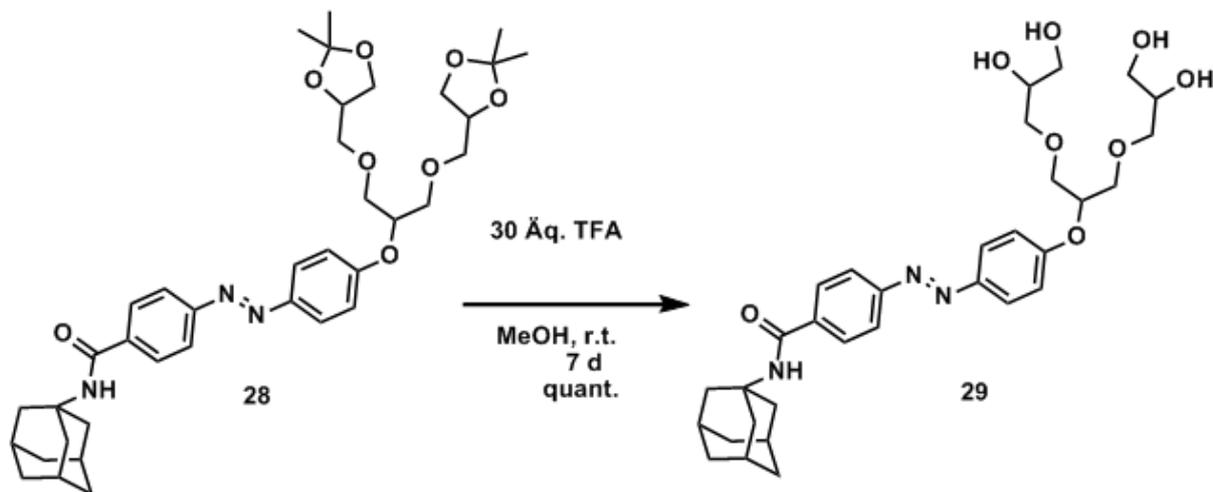


Abbildung 50: Entschützung zum Glycerol-Azobenzol-Adamantan Derivat **29**.

Die Immobilisierung des Cyclodextrin-Thioacetatderivates erfolgte durch die *in-situ* Entschützung des Thioacetats **22** mit 28 %igem Ammoniak auf einer planaren Goldoberfläche. Die Charakterisierung der Monolage erfolgte durch ein Oberflächen IR-Spektrum mit IRRAS und Kontaktwinkelmessungen.

Schwingungsmoden	β -CD SAM ^[108]	Oberfläche (IRRAS)
O-H Valenz-	3391 (breit)	3211
Asym. CH ₂ -	2928	Sehr schwach
CH ₂ Deformation	1456	1454
Asym. C-O-C Stretch	1026, 1043	1017

Tabelle 4: IRRAS Ergebnisse des Goldchips nach der Verankerung des Cyclodextrins im Vergleich mit dem KBr-Pressling nach Kim *et al.*^[108]

Der Vergleich unseres IRRAS Spektrums mit dem Spektrum aus der Arbeit von Kim *et al.* (zweite Spalte Tabelle 4) zeigt sämtliche typischen Peaks einer Cyclodextrinmonolage. Die Valenzschwingung der OH-Gruppen bei 3211 cm⁻¹, die CH₂-Deformationsschwingung bei 1454 cm⁻¹ und die Valenzschwingung von der C-O-C-Gruppe bei 1017 cm⁻¹ ist zu sehen. Einzig die Valenzschwingung der CH₂ um 2928 cm⁻¹ ist nicht detektierbar. Ein Grund kann die Orientierung des Cyclodextrins auf der Oberfläche in unserem Fall sein. Ist die Valenzschwingung parallel zur Metalloberfläche ausgerichtet wird der Dipol aufgehoben.

Kontaktwinkelmessungen geben einen Aufschluss über die Hydrophilie der Oberfläche, die sich während der Funktionalisierung ändert. Der Kontaktwinkel der Cyclodextrin-Oberfläche ergab nach 24 Stunden Immobilisierungszeit einen Wert von 62°, der bei drei Tagen Reaktionszeit auf 60.5° sank.

Die Bildung des Inklusionskomplexes auf der Oberfläche wurde ebenfalls mit IRRAS und Kontaktwinkelmessungen verfolgt. Dazu ist zur Cyclodextrinfunktionalisierten Oberfläche eine Lösung des Azobenzol-Adamantan **29** in Ethanol gegeben worden. Die Immobilisierungszeit betrug 24 Stunden. Im Vergleich zur reinen Cyclodextrinoberfläche sind dieselben Peaks zu sehen nur die Intensität der Peaks veränderte sich. Um die Schwingungsmoden des Gastes Azobenzol-Adamantan zu isolieren wurde von dem erhaltenen Spektrum der gemischten Schicht das Cyclodextrin Spektrum abgezogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 52 als Spektrum und zu besserer Übersichtlichkeit in Tabelle 5 dargestellt.

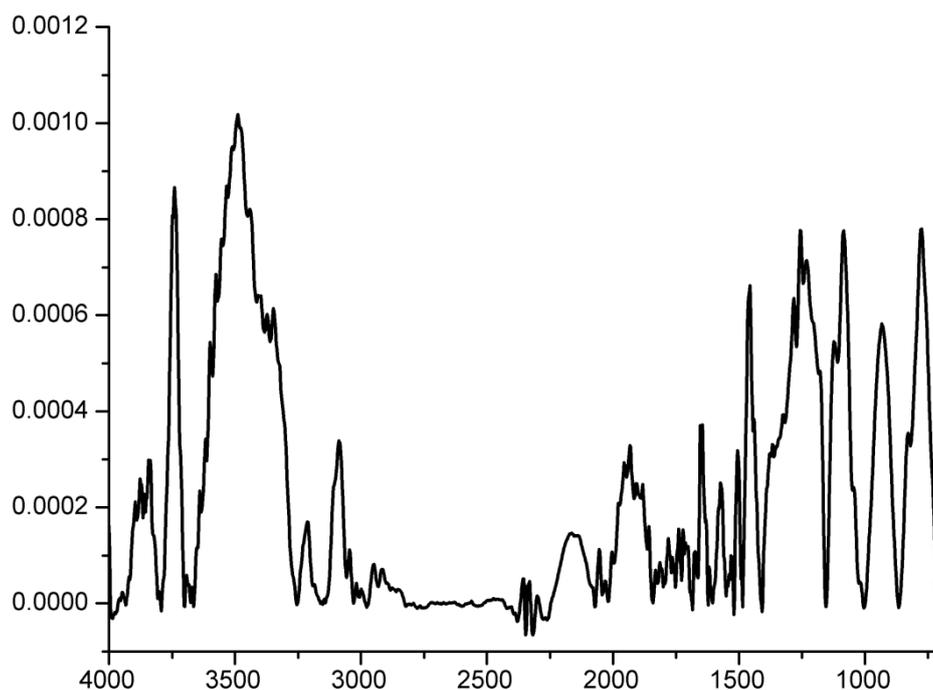


Abbildung 52: Differenzspektrum vom Gast-Wirtkomplex auf der Monolage und der Cyclo-dextrinoberfläche.

Peaks [cm ⁻¹]		Peaks [cm ⁻¹]	
3485	-OH in H-Brücken in adsorbiertem Wasser	1458	C-H Deformations-schwingung
3203	OH des Glycerols	1250	OH-Deformations-schwingung
3077	Aromatische H in C-H	1082	C-O- Valenzschwingung in Ethern
2937	Aliphatische H in C-H	927	Ringschwingung
1650	-OH in adsorbiertem Wasser	776	Ringschwingung

Tabelle 5: Schwingungsmoden des Gastes.

Im Spektrum sind deutlich Peaks zu erkennen, die unserem Glycerol-Azobenzol-Adamantan Konjugat zuzuordnen sind. Es sind sowohl Schwingungsmoden der endständigen OH-Gruppen bei 3203 cm⁻¹ und 1250 cm⁻¹ als auch solche von

aromatischen und aliphatischen *CH*-Gruppen bei 3077 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} und 1458 cm^{-1} vorhanden. Kristallwasser wird durch die Peaks bei 3485 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} angezeigt. Das spricht für die Anwesenheit von mehreren Hydroxygruppen des Glyceroldendrons, die mit Wassermolekülen *H*-Brücken eingehen.

Kontaktwinkelmessungen ergaben für diese Oberfläche einen Wert von $63^\circ \pm 1^\circ$. Aus meiner Masterarbeit ist der Kontaktwinkel einer ähnlichen SAM, wo ein Azobenzol-Glycerol-Derivat verankert wurde, mit $61^\circ \pm 1^\circ$ bekannt.^[96] IRRAS und Kontakwinkelmessung zeigen, dass die Bildung des Gast-Wirt-Komplexes auf der Oberfläche erfolgreich war.

Zur Photoisomerisierung des durch Komplexierung verankerten Azobenzols **29** wurde die Oberfläche mit 350 nm bestrahlt. Durch den Schaltprozess soll eine Veränderung der Oberflächenhydrophilie hervorgerufen werden, was sich in der Veränderung des Kontaktwinkels niederschlagen soll. Zum Zurückschalten ist mit 450 nm bestrahlt worden. Die Ergebnisse dieser Schaltzyklen ist in Abbildung 53 dargestellt. Die Unterschiede des Kontaktwinkels zwischen den zwei Bestrahlungswellenlängen liegen gering bei 2° . Das allein ist nicht aussagekräftig für einen erfolgreichen Schaltprozess. Der erwartete alternierende Verlauf, also die Erhöhung nach dem Schalten zum *cis*-Isomer und das Absinken des Winkels beim Schalten zum *trans*-Isomer, scheinen ein Indiz für einen Schaltprozess zu sein.

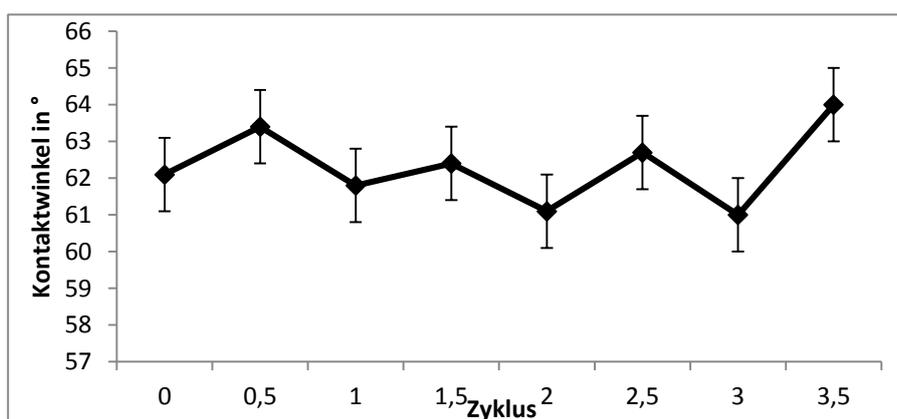


Abbildung 53: Wasserkontaktwinkel der präparierten Oberfläche während des Bestrahlungszyklus.

Inwieweit das Gastmolekül **29** in der Lage ist diese Isomerisierung zu vollziehen, wurde in Lösung mit Adsorptionspektroskopie untersucht. Es stellte sich heraus, dass keine nennenswerte Umwandlung von *trans*- in *cis*-Isomere stattfindet. In Lösung schaltet das Molekül nicht. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich an der Substitution des Azobenzols. Auf einer Seite ist eine elektronenziehende Amidgruppe und auf der anderen Seite eine elektronenschiebende Ethergruppe vorhanden. Dadurch liegt ein Push-Pull-System vor und es ist bekannt dass solche Systeme selten Isomerisierungen eingehen. Die Alternation des Kontaktwinkels kann daher zufällig sein oder durch die Inklusion mit Cyclodextrin ist die Stärke des Dipols etwas reduziert. Für einen funktionierenden Schaltprozess ist ein Substitutionsmuster des Azobenzols über Etherbrücken in *para*-Stellung zur Azogruppe nötig. Um diesen Gast-Wirt-Komplex näher zu untersuchen ist dieses Projekt von Herrn Nachtigall in seiner Masterarbeit weitergeführt worden.^[109]

3.4 Molekulare Schalter auf Siliziumoberflächen.

Im letzten Jahr fand innerhalb des Sonderforschungsbereiches 658 „Elementarprozesse in molekularen Schaltern an Oberflächen“ eine Fokussierung auf die technisch relevanteren Siliziumoberflächen statt. Silizium findet als Halbleiter in der Elektronik und Sensorik Anwendung. In unserem Fall sollen Mikroringresonatoren basierend auf Silizium zum Einen den Schaltprozess eines gebundenen Azobenzolschalters und zum Anderen die durch lichtinduziertes Schalten veränderte Proteinadsorption der Beschichtung nachweisen.

In Mikroringresonatoren werden Lichtwellenleiter aus Silizium verwendet, um Licht in einem Ring ein- und auszukoppeln.^[110] Es kommt zu einer stehenden Welle im Ring deren Resonanzwellenlänge gemessen wird. Die Resonanz des Lichtes wird durch den Brechungsindex moduliert. Durch Oberflächenphänomene und –funktionalisierungen ändert sich der Brechungsindex, das Ergebnis ist eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge. Eine Anwendung liegt im Nachweis der Proteinadsorption auf sensitiven Oberflächen.^[111] Ringresonatoren besitzen eine hohe Sensitivität, da die Lichtwelle den Ring vielfach durchläuft bevor die Welle ausgekoppelt wird. Die Sensitivität kann gesteigert werden, indem mehrere Ringe in Reihe ange-

ordnet werden können. Um verschiedene Adsorbate mit einer Messung zu detektieren funktionalisiert man die Ringe unterschiedlich.^[112]

Bevor diese Experimente gemacht werden können, steht für uns die Entwicklung neuer Linkersysteme unserer Glycerol-Azobenzolschalter für Siliziumoberflächen. Wir haben uns für einen ähnlich modularen Ansatz entschieden wie Rück-Braun *et al.*, bei dem die Synthese auf einem Siliziumchip durchgeführt wurde.^[113] In Abbildung 54 sieht man die Bildung des Schaltsystems in drei Schritten. Als erstes werden auf einer *Si-H*-funktionalisierten Oberfläche sowohl ein Linker- als auch ein

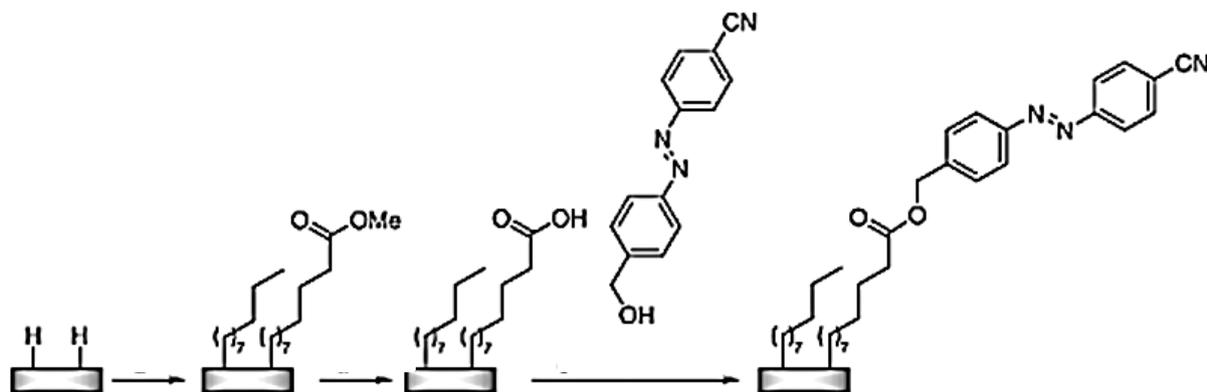


Abbildung 54: Chipbeschichtung nach Rück-Braun *et al.*^[113]

Spacermolekül verankert. Durch Veresterung mit einem Azobenzolderivat werden geordnete Monolagen hergestellt. Sie sind in der Lage Photoisomerisierungen einzugehen, wie mittels Kontaktwinkelmessungen bestätigt wurde.^[113] Wir entschieden uns für ein anderes Linkersystem und zwar sollte die erste Beschichtung zu einer Aminofunktionalisierten Oberfläche führen (Abbildung 55), um dann mit einem Azobenzol, welches eine Carbonsäurefunktion trägt, die Schalterverankerung zu erreichen. Dieser Weg ist ein Schritt kürzer. Da man eine gute Monolage erhalten kann, wurde für die erste Schicht 3-Aminopropyltriethoxysilan, APTES, verwendet.^[114] Als Kopplungskandidat für die endständigen NH_2 -Gruppen haben wir Azobenzol **30** in Betracht gezogen, welches direkt eine Carbonsäure trägt.

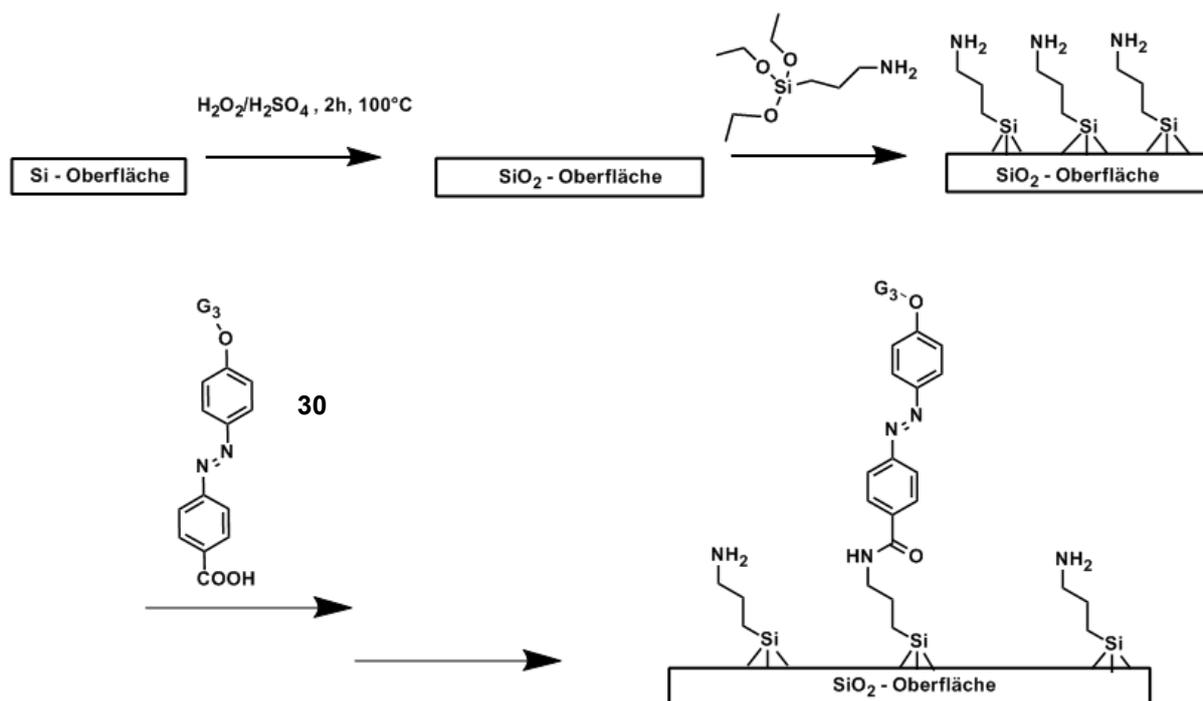


Abbildung 55: Plan zur Funktionalisierung von Siliziumoberflächen.

Die Synthese des Schalters **30** ist durch die Diazotierung und Azokupplung von 4-Aminobenzoesäure mit Phenol vollzogen worden mit einer Ausbeute von 90 % an Azobenzolsäure **26**. Anschließend ist das Glyceroldendron [G3] unter basischen Bedingungen eingeführt worden. Die Ausbeute war mit 18 % gering. Bevor die Synthese optimiert wurde, ist der Schaltprozess in Lösung untersucht worden. Dazu ist das Adsorptionsspektrum des Moleküls vor und nach Bestrahlen mit 350 nm aufgenommen worden. Die erwartete Absenkung der Adsorption in der 350 nm Region blieb aus. Das Molekül ist nicht in der Lage eine *cis-trans*-Isomerisierung einzugehen, was das Ergebnis aus dem vorangegangenen Kapitel bestätigt: Carbonsäurederivate von Azobenzolen schalten nicht.

Aus diesem Grund ist für die Verankerung auf der Amin-terminierten Oberfläche ein Epoxid **31** gewählt worden, welches mit dem freien Elektronenpaar der NH_2 -Gruppe unter Ringöffnung reagiert (Abbildung 56).

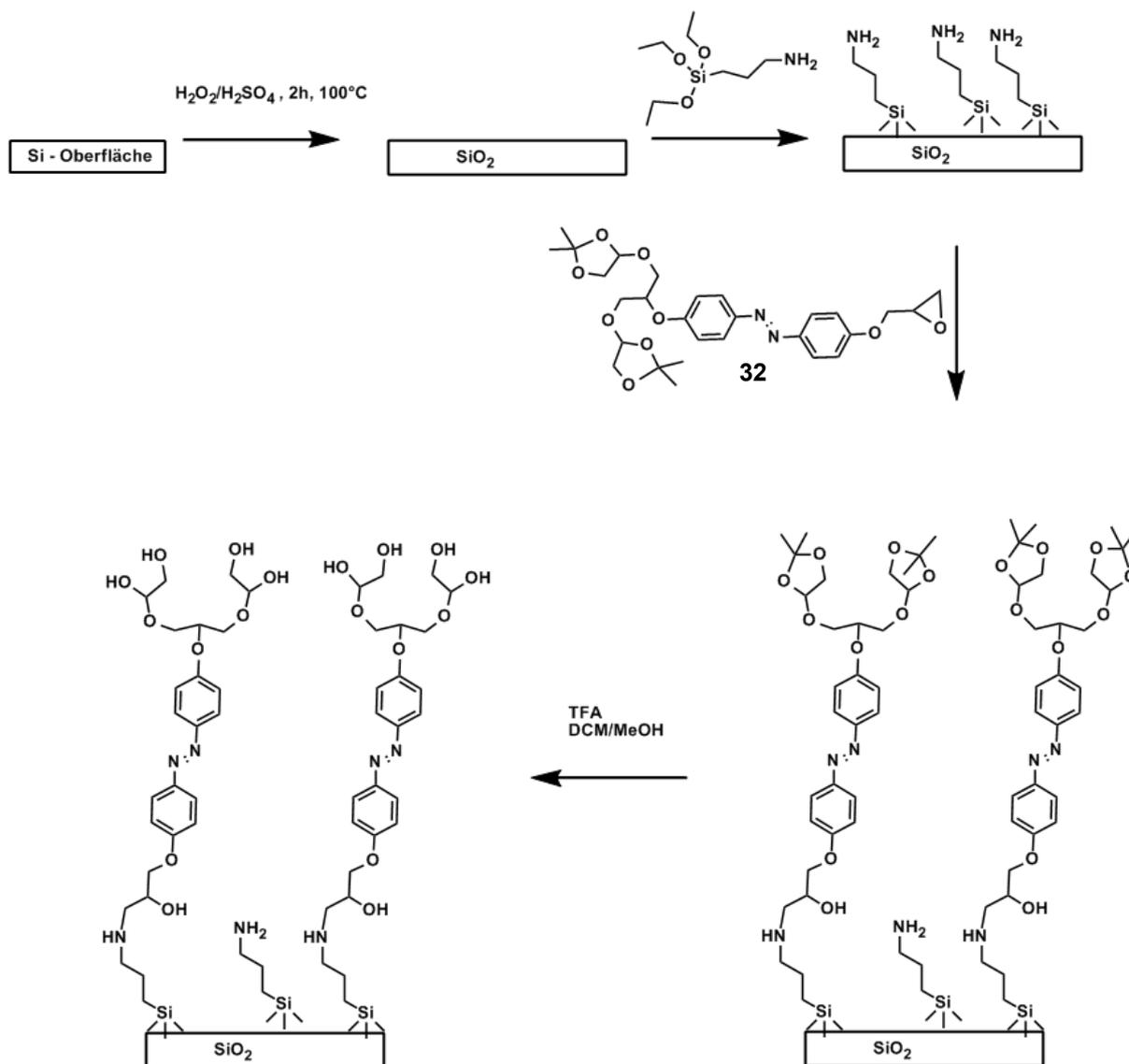


Abbildung 56: Modulare Beschichtung mit unserem Epoxidschalter.

Zuerst erfolgte die Einführung des Dendrons an das Dihydroxyazobenzol **1**, dann die Kopplung des Epoxids (Abbildung 57).

Da das [G3]-Dendron sterisch anspruchsvoll ist und es Probleme beim Schalten auf der Oberfläche dadurch kommen kann, wurde [G1] verwendet. Die Veretherung des Dendrons führte zu einer Ausbeute von 45 % von monosubstituierten Azobenzol **31**. Dann erfolgte die Einführung des Epoxids. Um eine Öffnung des Ringes zu vermeiden wurde mit einer äquimolaren Menge an Cäsiumcarbonat in DMF bei Raumtemperatur gearbeitet. Die Ausbeute am Glycerolazobenzol **32** lag bei moderaten 74 %.

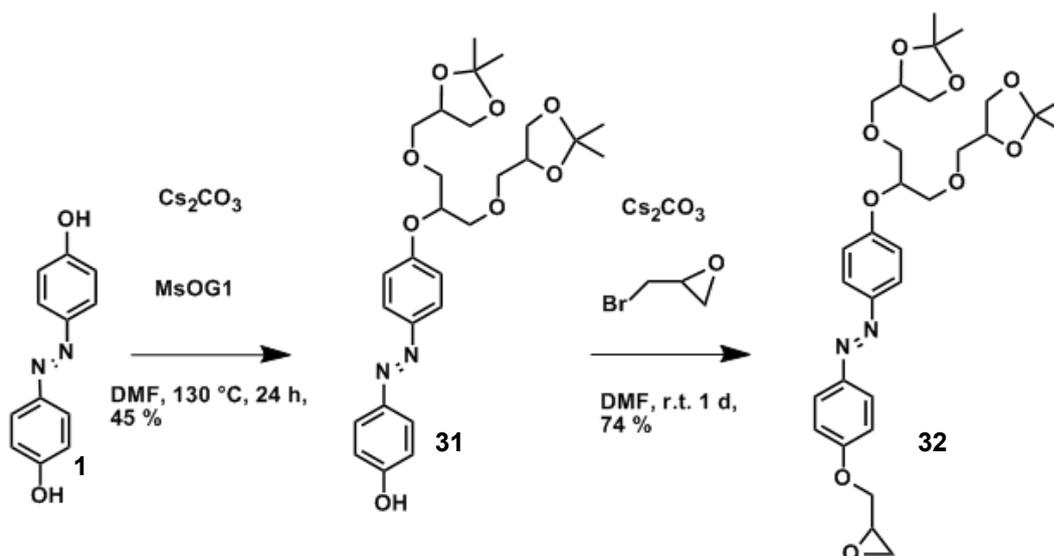


Abbildung 57: Erfolgreiche Synthese des Epoxidschalters.

Zur Oberflächenfunktionalisierung ist ein Siliziumwafer mit der Orientierung (111) verwendet und in Chips der Maße $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ geschnitten worden. Für die Ausbildung einer homogenen Siliziumdioxidschicht sind die Chips in Piranha-Lösung zwei Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt worden. Die erste Modifikation erfolgte unter Luftausschluss in unverdünntem 3-Aminopropyltriethoxysilan, APTES. Die Beschichtung wurde mit Kontaktwinkelmessung und IRRAS untersucht. Der Kontaktwinkel betrug $58.5^\circ \pm 2.0^\circ$ [lit. $58.4^\circ \pm 1.7^\circ$]^[114]

Die zweite Beschichtung erfolgte indem das Schaltermolekül **32** in einer 1 mM Lösung in THF und Ethanol immobilisiert wurde. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde die Oberfläche mit Ethanol gewaschen. Um die Hydroxygruppen als Endgruppen zu erhalten, wurden die Chips für 12 Stunden in einer 2 ml Lösung von Dichlormethan und Methanol mit 0.5 ml Trifluoressigsäure gelegt. Nach intensivem Waschen mit Methanol und Millipore-Wasser, sowie Trocknung im Argonstrom wurde der statische Kontaktwinkel der Oberflächen gemessen. Er betrug $62.7^\circ \pm 1.0^\circ$, was mit einer G1 Dendron terminierten Goldoberfläche mit $61.0 \pm 1.0^\circ$ übereinstimmt.^[96]

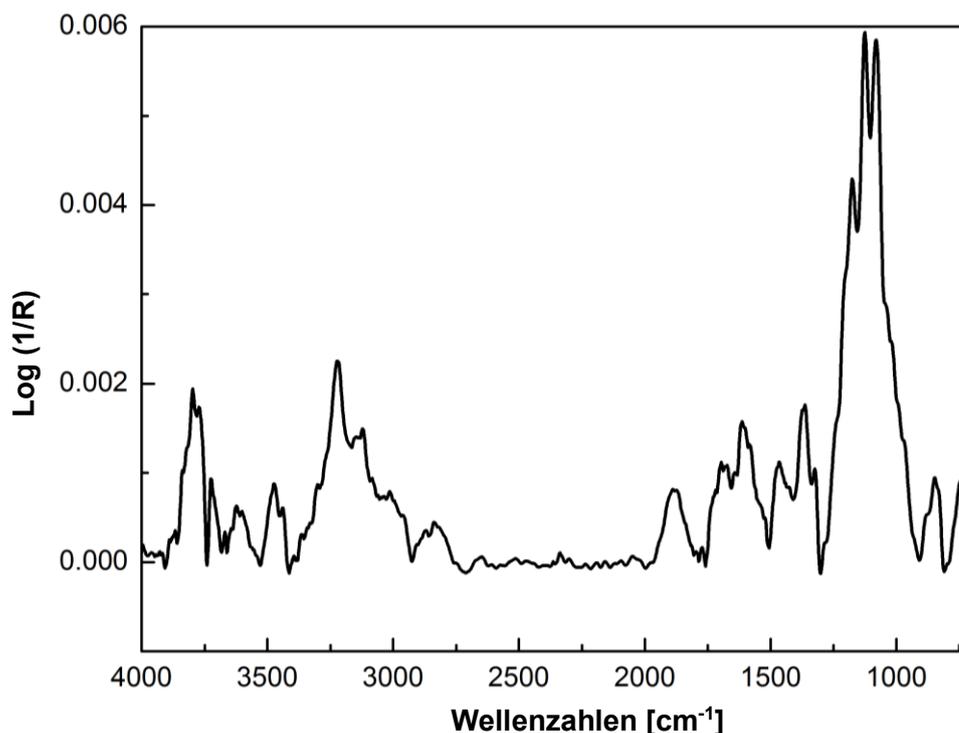


Abbildung 58: IRRAS Spektrum von **32** auf einer APTES-Oberfläche.

Die Charakterisierung der beschichteten Siliziumoberfläche erfolgte über ein IR-Spektrum mittels IRRAS. Dies ist in Abbildung 58 zusehen. Es sind intensive Banden bei 1075 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} vorhanden, die von einer C-O-Valenzschwingung aus $-C-OH$ -Gruppen stammt. Es zeigt die endständigen Hydroxygruppen des Glyceroldendrons. Die OH-Deformationsschwingung scheint hier bei ca. 1360 cm^{-1} zu liegen. Die nächsten Vibrationsbanden bei 1620 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} stammen von noch freien NH_2 -Gruppen der APTES-terminierten Oberfläche, die in diesem Bereich ihre N-H-Deformationsschwingungen besitzen. Zusätzlich können OH-Gruppen aus an der Oberfläche adsorbiertem Wasser hier Banden aufweisen. Auf NH_2 -Gruppen und adsorbiertem Wasser weisen auch die Banden im Bereich von 3380 cm^{-1} hin. Aliphatische Wasserstoffe äußern sich hier in den schwachen Banden bei 2850 cm^{-1} , diese stammen von der ersten Beschichtung mit APTES. Dieser Peak geht in die Banden von aromatischen Wasserstoffen bei $>3000\text{ cm}^{-1}$ und die intensiveren Vibrationsmodi für Wasserstoff-verbrückte OH-Gruppen über. Gemeinsam mit der gut sichtbaren Bande bei 3500 cm^{-1} wird auf den Hydroxygruppen des Glyceroldendrons adsorbierten Wasser angezeigt. Dieses bildet Wasserstoffbrücken mit den OH-Gruppen des Moleküls aus. Zusätzlich weist die Bande bei 3750 cm^{-1} auf noch freie unverbrückte Hydroxygruppen hin.

Um die Schaltfähigkeit der Monolage zu überprüfen wurde mit 350 nm bestrahlt um die Isomerisierung von *trans* nach *cis* auszulösen. Gemessen wurde der fortschreitende Kontaktwinkel beider Zustände. Dazu wurde das Volumen des Wassertropfens auf der Oberfläche kontinuierlich erhöht und der größte erreichbare Kontaktwinkel gemessen. Erwartet wurde ein höherer Wert für den geschalteten als für den ungeschalteten Zustand. Der fortschreitende Kontaktwinkel ändert sich signifikant von 66° zu 75°. Das zeigt eine erfolgreiche *trans*- zu *cis*-Isomerisierung. Um den Ausgangszustand zu erreichen wurden die Chips mit 450 nm bestrahlt. Das resultiert in einen fortschreitenden Kontaktwinkel von 68°. Das System ist in der Lage die Rückreaktion zum *trans*-Isomer auf der Oberfläche einzugehen. Wir haben ein System entwickelt, welches in der Lage ist, sowohl eine Isomerisierung von *trans* nach *cis* auf der Oberfläche durchzuführen und danach die Rückreaktion zum *trans*-Isomer. Nun haben wir eine schaltbare Glyceroldendron-Oberfläche geschaffen mit der wir testen können, ob die Proteinresistenz schaltbar ist.

4. Zusammenfassung

Innerhalb dieser Arbeit wurden Azobenzol-Glycerol-Amphiphile synthetisiert, um ihre Schaltfähigkeit in Lösung und die einhergehenden Änderungen ihrer Amphiphilen Eigenschaften zu untersuchen. Der Schaltprozess bzw. die Photoisomerisierung dieser Amphiphile konnte mit UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden. Die Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) fand mit der Methode des hängenden Tropfens statt. So konnte eine Änderung dieser spezifischen Größe abhängig von der Schaltfähigkeit gezeigt werden. Herausragend war dabei das Molekül G3azoC11 **5**, welches einen hohen photostationären Zustand und eine signifikant höhere cmc im geschalteten Zustand aufwies.

Lösungsexperimente mit Kohlenstoffnanoröhren in Wasser verliefen mit diesem Amphiphil erfolgreich, was die dazugehörigen PLE-Karten beweisen. Das Amphiphil ist in der Lage die Röhren zu vereinzeln. Mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte sowohl eine stattfindende Photoisomerisierung im Azobenzolamphiphil-Nanoröhren-System als auch ein Aggregieren der Röhren gezeigt werden. Es konnte auch eine Reversibilität dieser Prozesse durchgeführt werden. Somit haben wir ein System entwickelt, mit dem sich Kohlenstoffnanoröhren reversibel zwischen Einzelröhren und der Aggregation zu Bündeln schalten lassen. In Zukunft ist damit eine Auftrennung der verschiedenen Chiralitäten denkbar, wenn die Selektivität dieses Vorgangs weiter untersucht wird.

Zur kovalenten Verankerung eines Azobenzol-Glycerol-Amphiphils wurde die endständige Doppelbindung mit einem geschützten Thiol funktionalisiert und die Hydroxygruppen in guten Ausbeuten methyliert. Damit konnten Goldoberflächen erfolgreich beschichtet werden, was IRRAS- und Kontaktwinkelmessungen bestätigen. Jedoch blieb eine Photoisomerisierung aus. Zur Lösung des Problems konnten asymmetrische Disulfide bestehend aus je einem Schalter- und einem Spacermolekül in niedrigen Ausbeuten erhalten werden. Als Kopfgruppe diente nun anstatt dem Glyceroldendron eine Nitrilgruppe für einen besseren Zugang spektroskopischer Methoden. Diese Disulfide wurden nun dem Prozess der Immobilisierung auf Goldober-

flächen unterworfen. Jedoch zeigten IRRAS-Messungen nur eine Spacermolekül Monolage ohne Azobenzoleinheit.

Ein weiterer Ansatz basierend auf einer Cyclodextrin-Monolage und einem Azobenzol-Adamantan-Derivat wurde entwickelt. Dazu sind die primären Hydroxygruppen des Cyclodextrins in einer Zwei-Schritt-Synthese zu Thiolacetatgruppen umfunktionalisiert worden. Dieses wurde erfolgreich immobilisiert, zeigten IRRAS-Spektren. Das Gastmolekül Azobenzol-Adamantan konnte über eine Amidbindung hergestellt werden. Die Komplexierung auf der Cyclodextrin-Oberfläche wurde erfolgreich realisiert. Ein Schalten fand hingegen nicht statt. Eine Untersuchung des Schaltprozesses in Lösung zeigte auf, dass keine Photoisomerisierung mit diesem Molekül möglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein modulares System für die Beschichtung von Siliziumoberflächen entwickelt. Hierbei konnten auf Siliziumchips mithilfe von APTES eine aminofunktionalisierte Oberfläche hergestellt werden, was IRRAS und Kontaktwinkelmessungen beweisen. Zur Kopplung an diese aktivierte Oberfläche wurde ein Epoxidderivat unseres Glycerol-Azobenzol-Konjugates in moderaten Ausbeuten synthetisiert. Eine gelungene Immobilisierung auf der aminofunktionalisierten Siliziumoberfläche konnte mittels IRRAS gezeigt werden. Beleuchtungsexperimente führten hier zum Erfolg. Die Photoisomerisierung der mit Azobenzolschaltern funktionalisierten Oberfläche mündete in die erwarteten Änderungen der Hydrophile der Grenzfläche. Ein Hin- und Rückschalten führte zu signifikanten Änderungen des fortschreitenden Wasserkontaktwinkels.

Die Resultate zeigen wie vielfältig aber auch herausfordernd der Bereich molekularer Schalter in Kontakt bzw. auf Oberflächen ist. Weitere Forschungen empfehlen sich im Bereich der schaltbaren Amphiphile, indem die Schalteinheit Azobenzol in Bolaamphiphilen eingebaut wird. Damit ist eine mögliche Membraninsertion und die lichtgesteuerte Auflösung der Membran denkbar. Weiterhin ist eine Vertiefung der lichtkontrollierten Aggregation von Kohlenstoffnanoröhren wünschenswert, da dieses neuentwickelte Phänomen neue Möglichkeiten in der Anwendung dieses hervorragenden Materials. Definitiv sollte die hier aufgezeigte Oberflächenschaltung auf Sili-

ziumboberflächen weiter untersucht werden. Die Messung einer möglichen Änderung der Proteinadsorption und die Funktionalisierung von Mikroringresonatoren ergeben sich direkt aus den gezeigten Ergebnissen.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche kommerziell erhältlichen Chemikalien und Reagenzien sowie Lösungsmittel in p.A.-Qualität wurden ohne zusätzliche Aufarbeitung verwendet. Wasser- und luftempfindliche Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten und mit trockenen Lösungsmitteln aus einem SPS-800 Lösungsmittelsystem von *MBraun* durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichteten Aluminiumplatten von *Merck* durchgeführt. Säulenchromatographische Auftrennungen sind mit Kieselgel 60 (Partikelgröße 0.040-0.063 mm) erfolgt. Maschinelle Säulenchromatographie wurde mit der CombiFlash Rf von *Teldyne Isco* durchgeführt. Das verwendete vorgefüllte Säulenmaterial war RediSep RF RP-18 ebenfalls von *Teldyne Isco*.

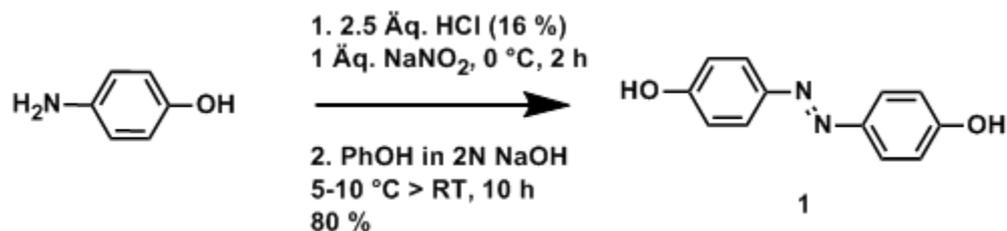
¹H- und ¹³C-NMR Spektren sind mit einem Joel ECX-400 bei 400 MHz oder einem AMX-500 bei 500 MHz von *Bruker* aufgenommen worden. Chemische Verschiebungen sind in ppm (parts per million) angegeben und auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel referenziert.

Electron-Impact-Massenspektroskopie (EI-MS) wurde mit einem MAT 711 von *Varian MAT* bei einer Elektronenenergie von 80 eV gemessen. Elektrosprayionisation-Massenspektroskopie (ESI-TOF) wurde mit einem Agilent 6210 ESI-TOF von *Agilent Technologies* bei einer Flussrate von 4 µl/min durchgeführt.

Die Synthesen der Moleküle **20-22**, **24**, **25**, **27-29** wurden von Olaf Nachtigall in einer von mir betreuten Bachelorarbeit und Forschungspraktikum vollzogen.

5.1 Die Synthese der schaltbaren Amphiphile (5-9)

Dihydroxyazobenzol 1^[115]



4-Aminophenol (2 g, 18.3 mmol) wurde zu einer halbkonzentrierten HCl-Lösung (8.4 ml) gegeben und bei Raumtemperatur 45 Minuten lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0-5 °C wurde eine 2M Lösung von NaNO₂ (9.2 ml) so langsam hinzugegeben, dass die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde die überschüssige salpetrige Säure mit Sulfamidsäure neutralisiert. Phenol (1.72 g, 18.3 mmol) wurde in 2M NaOH (18.4 ml) gelöst und die Lösung des Diazoniumsalzes tropfenweise hinzugegeben, sodass 5 °C nicht überschritten wurden. Die Reaktionsmischung wurde mit Na₂CO₃ basisch gehalten und nach erfolgter Zugabe 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende dunkelrote Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Zweimalige Umkristallisation in EtOH/H₂O (1:5) führte zum gewünschten Dihydroxyazobenzol (80 % Ausbeute), das als dunkelroter Feststoff erhalten wurde.

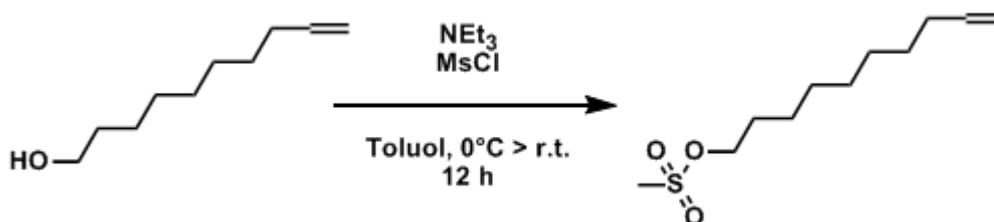
¹H-NMR (400 MHz; MeOH-d₄): δ (ppm) = 7.76-7.73 (4H, m, ortho-H zur Azogruppe), 6.91-6.88 (4H, m, meta-H zur Azogruppe).

¹³C-NMR (100 MHz; MeOH-d₄): δ (ppm) = 161.2; 147.5; 125.4; 116.6.

MS (EI): C₁₂H₁₀N₂O₂⁺ m/z berechnet = 214.0742, erhalten = 214.0750.

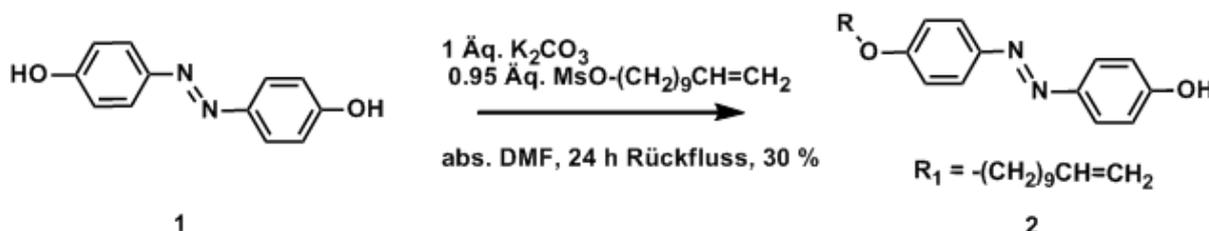
Schmelzpunkt: 211-212 °C [lit. 216-218 °C].

10-Undecenylmethansulfonat



Zu einer Lösung von Undec-10-en-1-ol (159 mg, 0.93 mmol, 188 μ l) in 100 ml Toluol wurde Triethylamin (1.03 mmol, 104 mg, 145 μ l) gegeben und die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und Methansulfonylchlorid (118 mg, 1.03 mmol, 80 μ l) wurde hinzugegeben. Nach kompletter Umsetzung, verfolgt durch DC (Hexan:Ethylacetat, 2:1), wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck einrotiert, das Rohprodukt als klare Flüssigkeit erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

(E)-4-((4-(undec-10-enyloxy)phenyl)diazenyl)phenol (2) und (E)-4-((4-(hexadecyloxy)phenyl)diazenyl)phenol (3)



Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **1** (2 g, 9.34 mmol) in absolutiertem DMF (100 ml) wurde unter Schutzgas K_2CO_3 (1.29 g, 9.34 mmol) gegeben. Bei einer Temperatur von 100 °C wurde eine 50 mM Lösung der frisch hergestellten Mesylverbindung in abs. DMF langsam (über 3 h) hinzugegeben. Die Mischung wurde 24 h bei 180 °C gerührt. DMF wurde unter reduziertem Druck entfernt. Wasser wurde hinzugegeben und das Produkt mit DCM (3x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel

(Hexan/Ethylacetat 7:1) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt **2** (1.11 g, 3 mmol, 30 % Ausbeute) wurde als orangener Feststoff erhalten. Verbindung **2** wurde auch über das Bromid der Alkankette (0.95 Äq.) hergestellt (Ausbeute: 30 %).

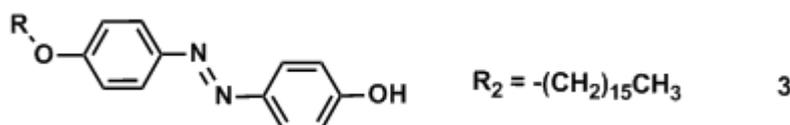
¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 8.97 (1H, bs, -OH), 7.84-7.82 (2H, m, ortho-*H* zur Azogruppe), 7.81-7.78 (2H, m, ortho-*H* zur Azogruppe), 7.05-7.03 (2H, m, meta-*H* zur Azogruppe), 6.99-6.97 (2H, m, meta-*H* zur Azogruppe), 5.84-5.73 (1H, m, -CH=CH₂), 4.99-4.94 (1H, m, -CH=CH_aH_b), 4.90-4.87 (1H, m, -CH=CH_aH_b), 4.04 (2H, t, ³J = 6.60 Hz, O-CH₂-), 2.04-1.99 (2H, m, -CH₂-CH=CH₂), 1.81-1.74 (2H, m, O-CH₂-CH₂-CH₂), 1.51-1.41 (2H, m, -CH₂-), 1.40-1.25 (10H, m, -CH₂-).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 163.1, 161.8, 148.6, 148.1, 140.8, 126.3, 126.2, 125.9, 125.9, 117.5, 117.5, 116.5, 116.5, 115.6, 69.9, 35.5, 31.2, 31.1, 31.1, 30.9, 30.8, 30.7, 27.7.

MS (EI): C₂₃H₃₀N₂O₂ m/z berechnet = 366.2307, erhalten = 366.2298.

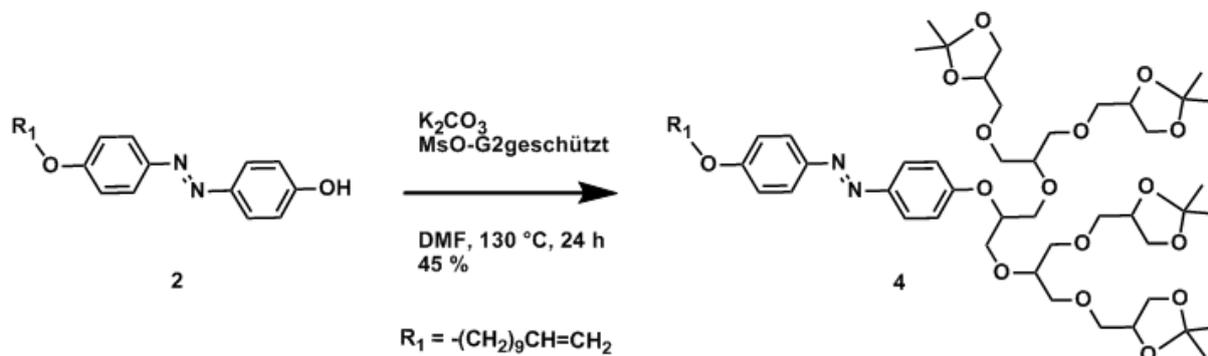
Schmelzpunkt: 91-92 °C.

Verbindung **3** wurde über eine analoge Synthese dargestellt mit einer Ausbeute von 31%



¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.95-7.90 (m, 4H, ortho-CH zur Azogruppe), 7.78-7.74 (dt, 2H, ³J = 8.48 Hz, ⁴J = 1.82 Hz, ortho-CH zur OH-Gruppe), 7.02-6.97 (dt, 2H, ³J = 9.01 Hz, ⁴J = 2.56 Hz, meta-CH zur OH-Gruppe), 4.06-4.01 (t, 2H, ³J = 6.54 Hz, O-CH₂-), 1.79-1.67 (2H, m, O-CH₂-CH₂-), 1.60-1.21 (26H, m, -CH₂-), 0.87-0.85 (3H, t, ³J = 6.91 Hz, -CH₃).

Geschütztes G2azoC11 (4)

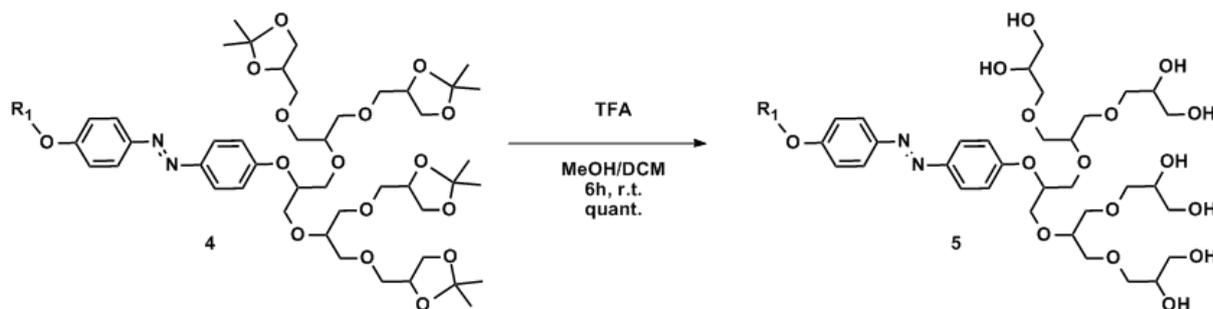


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. K_2CO_3 (55 mg, 0.4 mmol) wurde zu einer Lösung von **2** (72 mg, 0.2 mmol) in abs. DMF (100 ml). Nach 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das frisch mesylierte G2-Dendron (0.6 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde 24 Stunden unter Argon bei 130 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, Wasser hinzugegeben und das Produkt mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Anschließende Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) ergab das gewünschte Produkt (94 mg, 0.09 mmol, 45 % Ausbeute) als rot-orange-farbenen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 7.85-7.75 (m, 4H, ortho- CH zur Azogruppe), 7.10-6.90 (m, 4H, meta- CH zur Azo-Gruppe), 5.88-5.75 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01-4.91 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.10-3.20 (m, 37H, Glycerolgerüst), 2.07-2.00 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.84-1.72 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.50-1.10 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 161.2, 146.8, 124.3, 124.2, 116.2, 114.6, 109.3, 74.7, 74.5, 72.4, 71.4, 68.3, 66.7, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.8, 25.4, 22.7, 14.1

Allgemeine Vorschrift zur Entschützung der Dendronen für G3azoC11 (5), G2azoC11 (6), G2azoC16 (7), G3azoC16 (8), mPEGazoC11 (9)



Ein hoher Überschuss an Trifluoressigsäure (TFA) wurde zu einer Lösung von **4** (100 mg, 0.1 mmol) in Methanol und Dichlormethan (1:1, 50 ml) gegeben und die Mischung wurde für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der TFA im Vakuum wurde das Produkt als orangenes Öl quantitativ erhalten.

G2azoC11 (6)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.87-7.78 (4H, m, ortho-CH zur Azogruppe), 7.08-6.92 (4H, m, meta-CH zur Azo-Gruppe), 6.09-5.70 (1H, m, -CH=CH₂), 5.04-4.91 (2H, m, CH=CH₂), 4.10-3.20 (37H, m, Glycerolgerüst), 1.98-1.87 (2H, m, -CH₂-CH=CH₂), 1.75-1.68 (2H, m, O-CH₂-CH₂-), 1.42-1.32 (2H, m, -CH₂-), 1.29-1.15 (10H, m, -CH₂-).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 161.31, 159.69, 147.2, 146.7, 139.1, 124.4, 116.1, 114.6, 114.1, 78.5, 72.7, 71.2, 70.8, 68.3, 63.5, 33.8, 32.7, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 26.0.

MS (ESI): C₄₄H₇₂N₂O₁₆Na⁺ m/z berechnet = 907.4774, erhalten 907.4733.

G3azoC11 (5)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.75-7.69 (4H, m, ortho-CH zur Azo-Gruppe), 7.02-6.96 (2H, m, meta-CH zur Azo-Gruppe), 6.90-6.85 (2H, m, meta-CH zur OH-

Gruppe), 5.75-5.65 (1H, m, $CH=CH_2$), 4.90-4.78 (2H, m, $CH=CH_2$), 4.00-3.20 (74H, m, Glycerolgerüst), 1.96-1.88 (2H, m, $-CH_2-CH=CH_2$), 1.74-1.66 (2H, m, O- CH_2-CH_2-), 1.40-1.31 (2H, m- CH_2-), 1.30-1.14 (10H, m, $-CH_2-$).

^{13}C -NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 161.2, 160.0, 147.0, 146.5, 138.9, 124.1, 124.0, 116.0, 114.5, 113.8, 78.2, 72.5, 71.5, 71.0, 70.7, 70.5, 68.2, 63.1, 33.5, 29.2, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 25.7.

MS (ESI): $C_{68}H_{120}N_2O_{32}Na^+$ m/z berechnet = 1499.7724, erhalten = 1499.7658.

G2azoC16 (7)

1H -NMR (700 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.90-7.70 (4H, m, ortho- CH zur Azogruppe), 7.10-6.85 (4H, m, meta- CH zur Azogruppe), 4.80-4.40 (8H, bs, $-OH$), 4.00-3.40 (38H, m, Glycerolgerüst), 1.78-1.68 (2H, m, O- CH_2-CH_2-), 1.43-1.16 (26H, m, $-CH_2-$), 0.87-0.85 (3H, t, $^3J=6.85$ Hz, $-CH_3$).

^{13}C -NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 161.3, 147.3, 146.7, 124.4, 116.2, 114.6, 78.6, 72.7, 70.8, 68.3, 63.5, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 26.0, 22.7, 14.1.

MS (ESI): $C_{49}H_{84}N_2O_{16}Na^+$ m/z berechnet = 979.5713, erhalten = 979.5672.

G3azoC16 (8)

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.80-7.76 (4H, m, ortho- CH zur Azogruppe), 7.08-7.10 (2H, m, meta- CH zur Azogruppe), 6.95-6.91 (2H, m, meta- CH zur Azogruppe), 4.65-4.56 (1H, m, Azo- $CH-G3$), 3.98-3.95 (2H, t, $^3J = 6.55$ Hz, $-OCH_2-CH_2-$), 3.80-3.40 (74H, m, Glycerolgerüst), 1.78-1.70 (2H, m, O- CH_2-CH_2-), 1.44-1.36 (2H, m, $-CH_2-$), 1.34-1.10 (24H, m, $-CH_2-$), 0.83-0.79 (3H, t, $^3J = 6.89$ Hz, $-CH_3$).

^{13}C -NMR(100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 161.3, 146.6, 124.2, 114.6, 78.3, 72.6, 70.6, 68.3, 63.3, 31.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 22.5, 13.9.

MS (ESI): $C_{73}H_{132}N_2O_{32}Na^+$ m/z berechnet = 1571.8655, erhalten = 1571.8694.

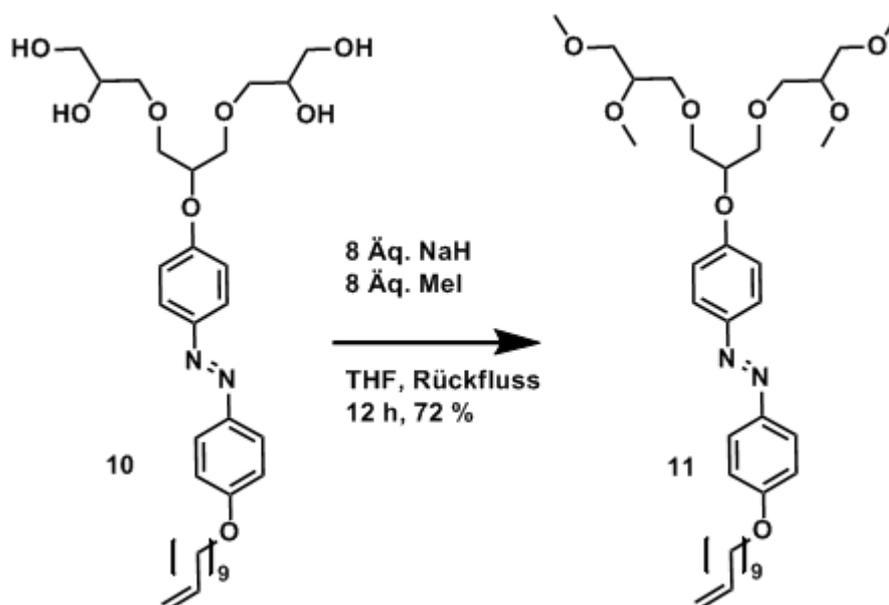
mPEGazoC11 (9)

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.87-7.82 (4H, m, ortho-CH zur Azogruppe), 7.02-6.95 (4H, m, meta-CH zur Azogruppe), 5.85-5.75 (1H, m, CH=CH₂), 5.0-4.9 (2H, m, CH=CH₂), 4.20-4.17 (2H, t, ³J = 4.84 Hz, O-CH₂-), 4.02-3.99 (2H, t, ³J = 6.57 Hz, O-CH₂-), 3.89-3.86 (2H, t, ³J = 4.82 Hz), 3.74-3.70 (2H, m), 3.68-3.50 (45H, m), 3.36 (3H, s), 2.05-2.00 (2H, m), 1.83-1.75 (2H, m, O-CH₂-CH₂-), 1.50-1.20 (12H, m, -CH₂-).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 161.1, 160.6, 147.1, 146.8, 139.1, 124.2, 124.1, 114.7, 114.6, 71.9, 70.8, 70.6, 70.5, 70.4, 69.6, 68.2, 67.6, 58.9, 33.7, 32.1, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 28.8, 25.9.

5.2 Methylierung des G1azoC11 (10)

(*E*)-1-(4-(4,12-dimethoxy-2,6,10,14-tetraoxapentadecan-8-yloxy)phenyl)-2-(4-(undec-10-enyloxy)phenyl)diazen (11)

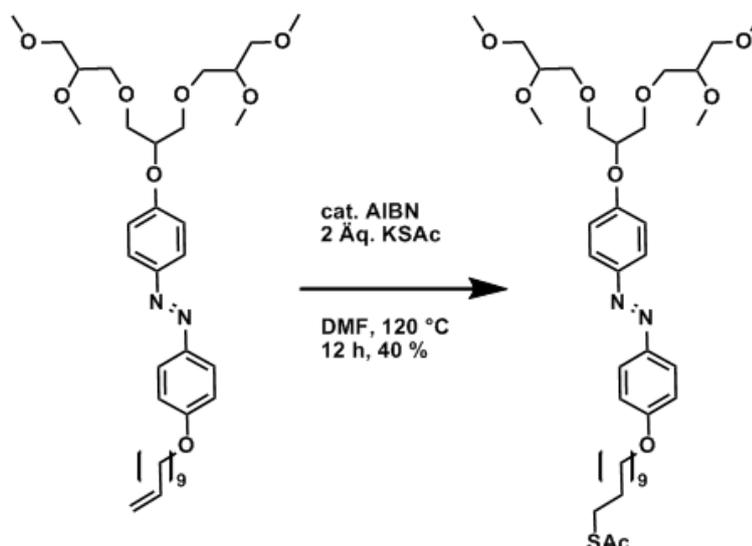


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **10** (110 mg, 0.19 mmol) in abs. THF (30 ml) wurde NaH (60 % in Mineralöl, 50 mg, 1.8 mmol) gegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Methyljodid (213 mg, 1.5 mmol) wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ethylacetat/Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 5:1) lieferte das Produkt **11** (88 mg, 0.14 mmol, 72 % Ausbeute) als orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.87-7.81 (4H, m, ortho-CH zur Azogruppe), 7.09-6.95 (4H, m, meta-CH zur Azogruppe), 5.85-5.75 (1H, m, -CH=CH₂), 5.01-4.89 (2H, m, -CH=CH₂), 4.17-4.07 (1H, m, Azo-O-CH-G1), 4.03-3.97 (2H, t, ³J = 6.56 Hz, Azo-CH₂-), 3.81-3.30 (28H, m, G1-Dendron, OMe-Gruppen), 2.07-1.99 (2H, m, CH₂-CH=CH₂), 1.83-1.75 (2H, m, Azo-O-CH₂-CH₂), 1.50-1.24 (10H, m, -CH₂-)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 161.1, 160.5, 147.1, 146.7, 139.0, 124.2, 124.1, 116.1, 114.7, 114.5, 114.0, 79.1, 79.0, 78.9, 2x 72.0, 2x 71.9, 71.06, 69.9, 68.2, 2x 59.2, 59.1, 2x 57.9, 57.8, 33.7, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.8, 27.3, 25.9

(E)-S-10-(4-((4-(4,12-dimethoxy-2,6,10,14-tetraoxapentadecan-8-yloxy)phenyl)diazenyl)phenoxy)decylethanthioat (12)

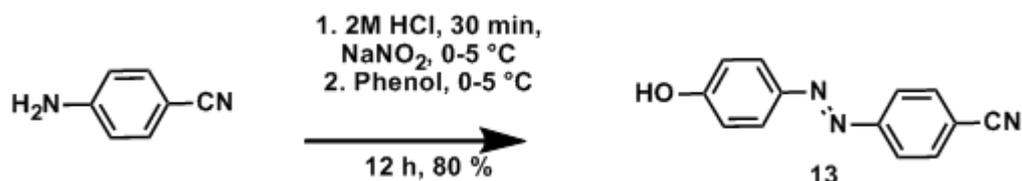


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **11** (88 mg, 0.14 mmol) in abs. DMF (20 ml) wurde Kaliumthioacetat (50 mg, 0.28 mmol). Die Reaktionsmischung wurde bei 120 °C für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ethylacetat/Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) lieferte das Produkt **12** (39 mg, 0.5×10^{-4} mol, 40 % Ausbeute) als orangefarbenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 7.88-7.80 (4H, m, ortho- CH zur Azogruppe), 7.08-6.96 (4H, m, meta- CH zur Azogruppe), 4.32-3.85 (13H, m, Azo-O- CH -G1, Azo-O- CH_2 , G1-Dendron), 3.80-3.45 (18H, m, G1-Dendron, OMe-Gruppen), 2.89-2.83 (t, $^3J = 7.41$ Hz, 2H, SAc- CH_2), 2.32 (s, 3H, - SOCH_3), 1.88-1.78 (m, 2H, SAc- CH_2 - CH_2 -), 1.54-1.22 (12H, m, - CH_2 -)

5.3 Die Synthese asymmetrischer Disulfide mit CN-Kopfgruppe

(*E*)-4-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)benzonitril (**13**)^[116]



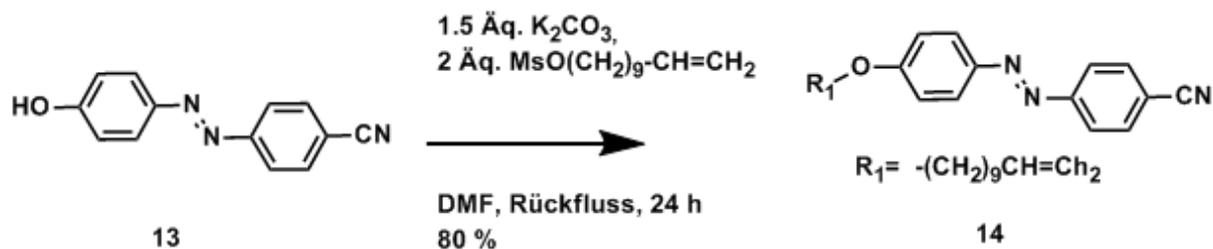
4-Cyanoanilin (4.25 g, 36 mmol) wurde in 150 ml einer 2M HCl-Lösung gelöst und auf 0-5 °C gekühlt. NaNO₂ (2.5 g, 36 mmol) in 75 ml H₂O wurde tropfenweise so langsam hinzugegeben, dass die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Die Lösung verfärbt sich dabei lila und wurde tropfenweise zu einer vorher hergestellten und ca. 30 Minuten gerührten Mischung aus Phenol (3.38 g, 36 mmol) in 10 %iger NaOH gegeben. Die Temperatur wurde während der Zugabe zwischen 0 und 5 °C gehalten. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Umkristallisation in Ethanol/Wasser (1:10) führte zum gewünschten Produkt **13** (6.43 g, 29 mmol, 80 % Ausbeute, lit. 75 %)

¹H-NMR (400 MHz; Methanol-d₄): δ (ppm) = 7.75-7.73 (d, 2H, ³J = 8.65 Hz, ortho-CH zur Azogruppe); 7.68-7.64 (m, 4H, ortho-CH zur Nitrilgruppe, meta-CH zur Hydroxygruppe), 6.57-6.55 (d, 2H, ³J = 8.99 Hz, ortho-CH zur Hydroxygruppe).

¹³C-NMR (100 MHz; Methanol-d₄): δ (ppm) = 177.3, 157.5, 143.6, 134.2, 128.0, 123.3, 120.9, 120.1, 111.5.

MS (EI): C₁₃H₉N₃O⁺ m/z berechnet = 223.0746, erhalten = 223.0752.

(E)-4-((4-(Undec-10-enyloxy)phenyl)diazenyl)benzonitril (14)

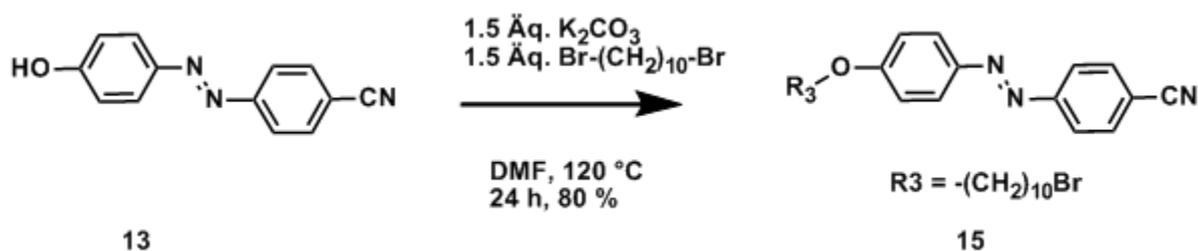


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **13** (0.5 g, 2.24 mmol) in abs. DMF (100 ml) wurde K_2CO_3 (0.774 mg, 5.6 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 30 Minuten lang gerührt. Frisch hergestelltes Mesylundecen (4.5 mmol) wurde hinzugegeben und die Mischung für 24 Stunden am Rückfluss gekocht bis die DC eine vollständige Umsetzung des Eduktes zeigte. DMF wurde im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) führte zum gewünschten Produkt **14**, das als orangefarbener Feststoff erhalten wurde (0.651 g, 1.8 mmol, 80 %).

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.96-7.90 (4H, m, ortho- CH zur Azogruppe), 7.79-7.75 (2H, dt, $^3J = 8.59$ Hz, $^4J = 1.87$ Hz meta- CH zur Azogruppe), 7.03-6.97 (2H, dt, $^3J = 9.03$ Hz, $^4J = 2.57$ Hz meta- CH zur Azogruppe) 5.86-5.74 (1H, m, $CH=CH_2$), 5.02-4.90 (2H, m, $CH=CH_2$), 4.07-4.01 (2H, t, $^3J = 6.55$ Hz, $O-CH_2-$), 2.07-1.99 (2H, m), 1.86-1.77 (2H, m, $O-CH_2-CH_2-$), 1.52-1.22 (12H, m, $-CH_2-$).

MS (EI): $m/z = 375.2296$ $[M]^+$. (calc. 375.2311).

(E)-4-((4-(10-Bromdecyloxy)phenyl)diazenyl)benzonitril (15)



Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung des Azobenzols **13** (1 g, 4.48 mmol) in abs. DMF (75 ml) wurde K_2CO_3 (0.928 g, 6.72 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 1,10-Dibromdecan (2.02 g, 6.72 mmol). Das Gemisch wurde 24 Stunden bei 120 °C gerührt. DMF wurde unter reduziertem Druck entfernt, Wasser hinzugegeben und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung mit Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 10:1) lieferte das Azobenzolderivat **15** (1.59 g, 3.58 mmol, 80 % Ausbeute) als orangenen Feststoff.

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.97-7.91(m, 4H, ortho-CH zur Azogruppe), 7.81-7.76 (dt, $^3J = 8.59$ Hz, $^4J = 1.86$ Hz, 2H, ortho-CH zur CN Gruppe), 7.04-6.98 (dt, $^3J = 8.99$ Hz, $^4J = 2.48$ Hz, 2H, meta-CH zur CN-Gruppe), 4.08-4.03 (t, $^3J = 6.53$ Hz, 2H, C-O- $\underline{CH_2}$), 3.44-3.38 (t, $^3J = 6.86$ Hz, 2H, Br- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$), 1.90-1.78 (m, 4H, O- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ -, Br- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ -), 1.51-1.22 (m, 12H, 6x $\underline{CH_2}$).

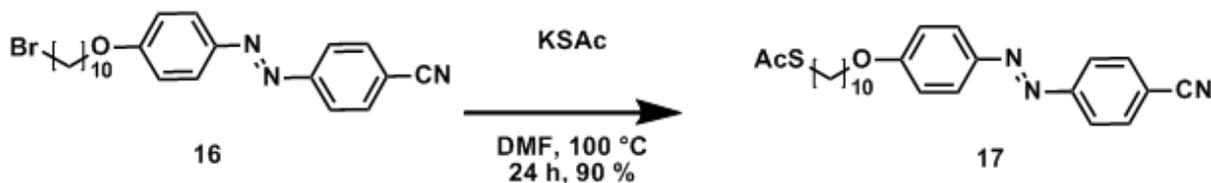
^{13}C -NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.8, 154.9, 146.6, 133.1, 125.4, 123.0, 118.7, 114.8, 113.1, 68.4, 34.0, 32.8, 29.4, 29.3, 29.2, 28.7, 28.1, 25.9.

MS (EI): $C_{23}H_{28}BrN_3O^+$ m/z berechnet = 441.1416, erhalten = 441.1413.

Elementaranalyse: C: 62.87 %, H: 5.77 %, N: 9.68 %

(berechnet C: 62.44 %, H: 6.38 %, N: 9.50 %)

(E)-S-10-(4-((4-Cyanophenyl)diazenyl)phenoxy)decylethanthioat (17)



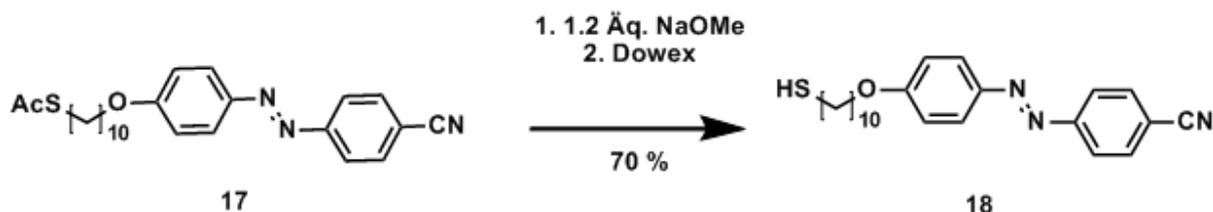
Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **16** (890 mg, 2.01 mmol) in abs. DMF (80 ml) wurde Thioacetat (460 mg, 4.03 mmol) gegeben. Die Lösung wurde bei 100 °C für 24 Stunden gerührt. Das DMF wurde bei reduziertem Druck entfernt, Wasser hinzugegeben und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 10:1) lieferte das Azobenzolderivat **17** (822 mg, 1.88 mmol, 94 % Ausbeute) als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.96-7.90 (m, 4H, 4 x ortho CH zur Azo-Gruppe), 7.79-7.74 (dt, ³J = 8.76 Hz, ⁴J = 1.90 Hz, 2H, 2x ortho CH zur CN Gruppe), 7.03-6.98 (dt, ³J = 9.05 Hz, ⁴J = 2.57 Hz, 2H, meta CH zur CN Gruppe), 4.07-4.02 (t, ³J = 6.54 Hz, 2H, O-CH₂-), 2.88-2.82 (t, ³J = 7.36 Hz, 2H, SAc-CH₂), 2.31 (s, 3H, -SOCH₃), 1.86-1.77 (m, 2H, SAc-CH₂-CH₂-), 1.60-1.22 (m, 14H, aliph. 7x CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 195.98, 162.67, 154.69, 146.57, 133.07, 125.39, 122.99, 118.60, 114.80, 113.01, 68.39, 30.60-28.73, 25.90.

MS (EI): C₂₅H₃₁N₃O₂S⁺ m/z berechnet = 437.2137, erhalten = 437.2134.

(E)-4-((4-(10-Mercapto-decyloxy)phenyl)diazenyl)benzotrinitril (18**)**



Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **17** (50 mg, 1.14 mmol) in abs. und entgastem THF (25 ml) wurde Natriummethanolat (30 % in Methanol, 2.74 ml, 1.37 mmol) gegeben. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der saure Ionenaustauscher Dowex[®] hinzugegeben und vorsichtig gerührt. Nach weiteren 3 Stunden wurde

von Dowex® abfiltriert und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck und maximal 30 °C entfernt. Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 10:1) lieferte das Azobenzolderivat **18** (32 mg, 0.79 mmol, 70 % Ausbeute) als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 7.97-7.90 (m, 4H, 4 x ortho CH zur Azogruppe), 7.81-7.76 (m, 2H, 2x ortho CH zur CN Gruppe), 7.04-6.99 (m, 2H, meta CH zur CN Gruppe), 4.08-4.02 (t, ³J = 6.57 Hz, 2H, O-CH₂-), 2.71-2.64 (t, ³J = 7.34 Hz, 2H, HS-CH₂), 2.271 (s, 1H, -SH), 1.89-1.75 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 1.71-1.60 (m, 2H, HS-CH₂-CH₂-), 1.45-1.15 (m, 12H, aliph. 6x CH₂).

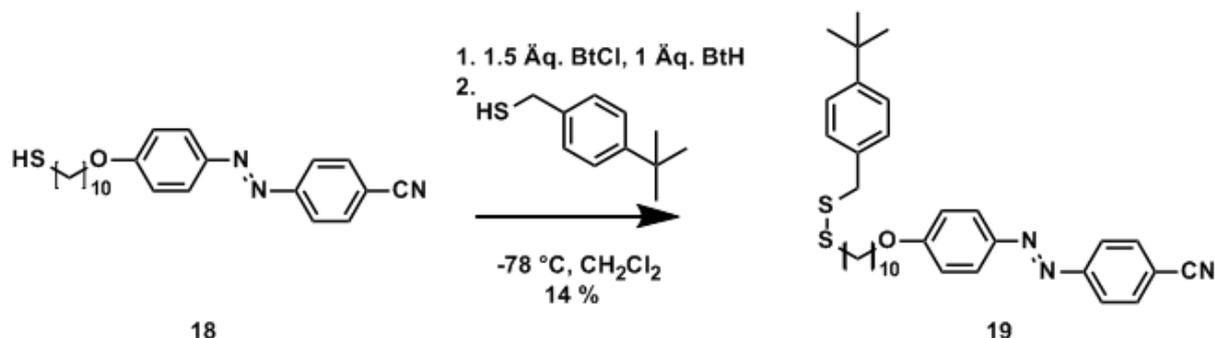
¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 162.7, 154.8, 146.7, 135.7, 133.1, 125.4, 123.0, 114.8, 113.1, 99.9, 68.4, 39.1, 34.2, 30.3, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 25.9, 22.7.

MS (EI): C₂₃H₂₉N₃OS⁺ m/z berechnet = 437.2137, erhalten = 437.2134.

Elementaranalyse: C: 67.84 %, H: 7.02 %, N: 9.43 %, S: 8.06 %

(berechnet C: 68.62 %, H: 7.14 %, N: 9.60 %, S: 7.33 %)

**(E)-4-((4-(10-((4-*tert*-Butylbenzyl)disulfanyl)decyloxy)phenyl)-
diazenyl)benzonitril (**19**)**

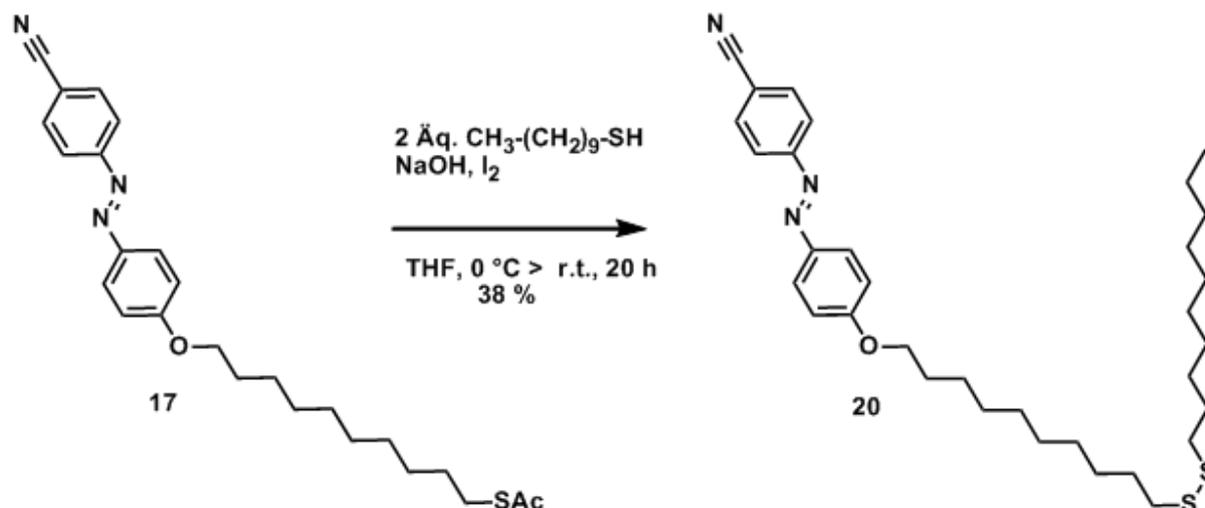


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgef\u00fchrt. Zu einer L\u00f6sung von Thiol **18** (50 mg, 0.13 mmol) in abs. Dichlormethan (25 ml) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Chlorbenzotriazol **BtCl** (30 mg, 0.20 mmol) und Benzotriazol **BtH** (16 mg, 0.13 mmol) gegeben. Nach 30 Minuten wurde (4-*tert*-Butylphenyl)methanthiol (24 mg, 0.13 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die L\u00f6sung wurde 12 Stunden ger\u00fchrt und dabei langsam auf Raumtemperatur erw\u00e4rmt. Es wurde mit Dichlormethan verd\u00fcnt und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden \u00fcber MgSO_4 getrocknet. S\u00e4ulenchromatographie \u00fcber Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 10:1) lieferte das Disulfid **19** (10 mg, 0.018 mmol, 14 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 7.97-7.92 (m, 4H, 4 x ortho CH zur Azo-gruppe), 7.81-7.76 (m, 2H, 2x ortho CH zur CN Gruppe), 7.38-7.31 (m, 4H, meta CH zur CN Gruppe, ortho-CH zur *tert*-Butylgruppe), 7.19-7.15 (m, 2H, meta-CH zur *tert*-Butylgruppe), 7.06-6.99 (m, 2H, meta CH zur CN Gruppe), 4.09-4.03 (t, $^3J = 6.45\text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 3.88 (s, 1H, S- CH_2 -Aryl), 2.71-2.64 (t, 2H, $^3J = 7.43\text{ Hz}$, 2H, -S- CH_2 - CH_2), 2.271 (s, 1H, -SH), 1.87-1.78 (m, 2H, -O- CH_2 - CH_2 -), 1.60-1.20 (m, 41H, aliph. 6x CH_2 , - CH_3 von *tert*-Butylgruppen).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 162.4, 154.7, 146.9, 142.8, 128.3, 125.2, 122.5, 114.8, 68.4, 30.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 25.9, 25.8.

(E)-4-((4-(10-(Decyldisulfanyl)decyloxy)phenyl)diazenyl)benzonitril (20)



Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von **17** (100 mg, 0.23 mmol) und 1-Decanthiol (80 mg, 0.46 mmol) in THF (25 ml) wurden katalytische Mengen Iod und NaOH gegeben. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 20 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1) gereinigt. Das Produkt **20** wurde als oranger Feststoff (50 mg, 0.09 mmol, 38 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.95-7.92 (4H, m, 2x $-\text{HC}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}-$), 7.79-7.77 (2H, d, 2x $-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CN}-$), 7.02-7.00 (2H, d, 2x $-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-$), 4.07-4.03 (2H, t, Ar-O- CH_2-), 2.79-2.66 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$), 1.86-1.81 (2H, quin., Ar-O- CH_2-CH_2-), 1.64-1.69 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.46-1.24 (26H, m, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 0.90-0.86 (3H, t, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.67 ($\text{CH}=\text{C}-\text{O}-$), 154.74 ($-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$), 146.63 ($-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-$), 133.09 (2x $-\text{CH}=\text{C}-\text{CN}$), 125.42 (2x $-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CN}$), 123.01 (2x $-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-$), 118.61 ($-\text{CH}=\text{C}-\text{CN}$), 114.82 ($-\text{CH}=\text{C}-\text{CN}$), 113.06 (2x $-\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-$), 68.42 (Ar-O- CH_2-), 39.12 (2C, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$),

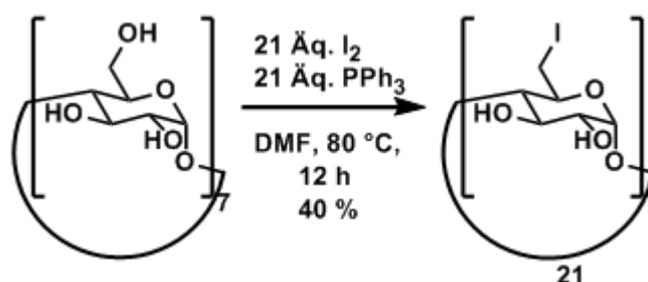
31.86 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 29.52-28.45 (13C, Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-SS-CH₂-(CH₂)₆-), 25.95(-O-(CH₂)₂-CH₂-), 22.64 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 14.09 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

MS (EI): C₄₀H₅₆N₅OS₂⁺ m/z berechnet = 568.3390, erhalten = 568.3416.

Elementaranalyse: C: 69.51 %, H: 8.75 %, N: 6.72 %, S: 11.35 %

(berechnet C: 69.79 %, H: 8.70 %, N: 7.40 %, S: 11.29 %)

Per-7-iod-β-cyclodextrin (21)^[107]

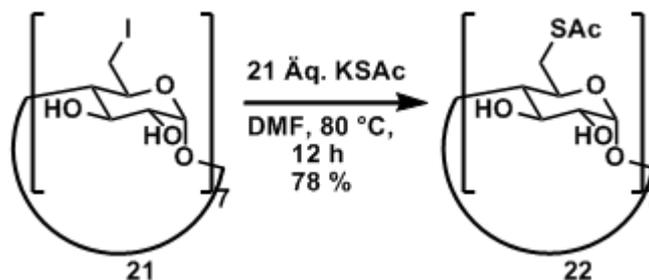


Zu einer Lösung von Triphenylphosphin (10 g, 38.17 mmol) und Iod (10.00 g, 39.37 mmol) in DMF (250 ml) wurde β-Cyclodextrin (2.00 g, 1.76 mmol) gegeben. Die Mischung wurde bei 80 °C für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte des Volumens reduziert und der pH-Wert mit einer Lösung von Natriummethanolat in Methanol auf 9-10 eingestellt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionslösung in 400 ml Methanol gegeben, wobei sich ein Niederschlag bildete. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Anschließende Soxhlet-Extraktion mit Methanol für zwei Tage führte zum Produkt **21** (1.37 g, 0.72 mmol, 40 % Ausbeute), das als weißes Pulver erhalten wurde.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 6.02 (m, 14H, 2-OH, 3-OH), 5.03 (m, 7H, H-1), 3.85 (m, 7H, H-5), 3.65 (m, 14H, H-2, H-3), 3.44 (m, 14H, H-6a, H-6b), 3.33 (m, 7H, H-4)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 102.0, 85.9, 72.1, 71.8, 70.9, 9.4

Per-7-thioacetat- β -cyclodextrin (**22**)^[107]

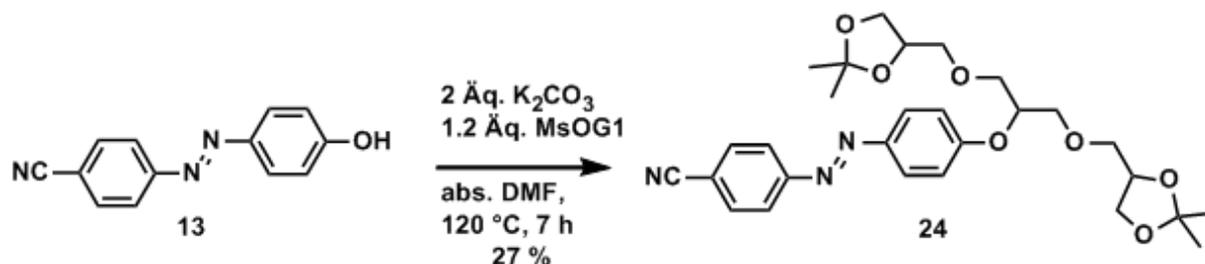


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **21** (0.85 g, 0.45 mmol) in abs. DMF (50 ml) wurde Kaliumthioacetat (1.07 g, 9.37 mmol) gegeben. Die Lösung für 12 Stunden bei 80 °C gerührt. DMF wurde unter reduziertem Druck entfernt. Umkristallisation in Methanol/Wasser (1:5) lieferte die Verbindung **22** (0.63 g, 0.34 mmol, 78 % Ausbeute) als hellgrauen Feststoff.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 6.00 (m, 7H, 2-OH), 5.92 (m, 7H, 3-OH), 4.93 (m, 7H, H-1), 3.83 (m, 7H, H-5), 3.64 (m, 14H, H-2, H-3), 3.38 (m, 7H, H-6b), 3.29 (m, 7H, H-4), 3.08 (m, 7H, H-6a), 2.35 (s, 21H, -S=CO-CH₃).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 195.3, 103.0, 86.5, 73.5, 73.2, 70.4, 36.8, 31.5.

(E)-4-((4-(1,3-Bis((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)propan-2-yloxy)phenyl)diazanyl)benzonitril (24)

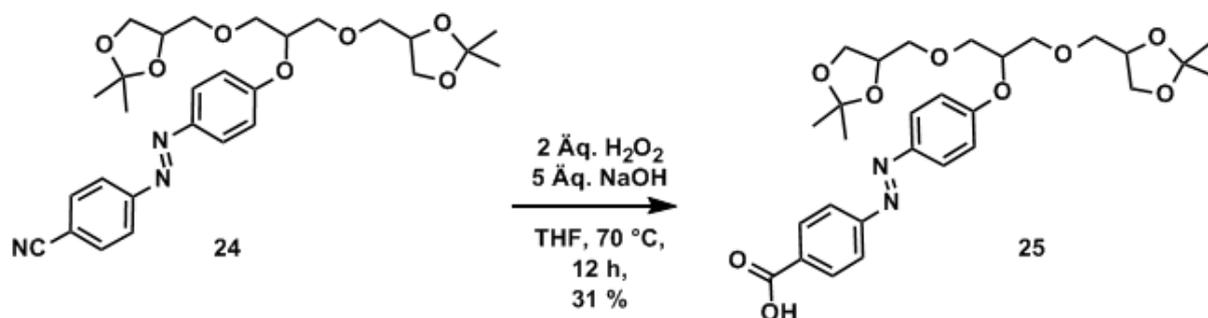


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **13** (400 mg, 1.8 mmol) in abs. DMF (50 ml) wurde K_2CO_3 (500 mg, 3.6 mmol) gegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Frisch mesyliertes Glyceroldendron G1 (862 mg, 2.2 mmol) wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 120 °C für 7 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ethylacetat/Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) lieferte das Produkt **24** (258 mg, 0.49 mmol 27 % Ausbeute) als orangefarbenes Öl.

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.96-7.89 (m, 4H, 4 x ortho CH zur Azo-Gruppe), 7.80-7.75 (m, 2H, 2x ortho CH zur CN-Gruppe), 7.11-6.99 (m, 2H, ortho-CH zum Dendron), 4.30-3.50 (m, 15H, Glyceroldendrongerüst), 1.42-1.32 (m, 12H, - CH_3).

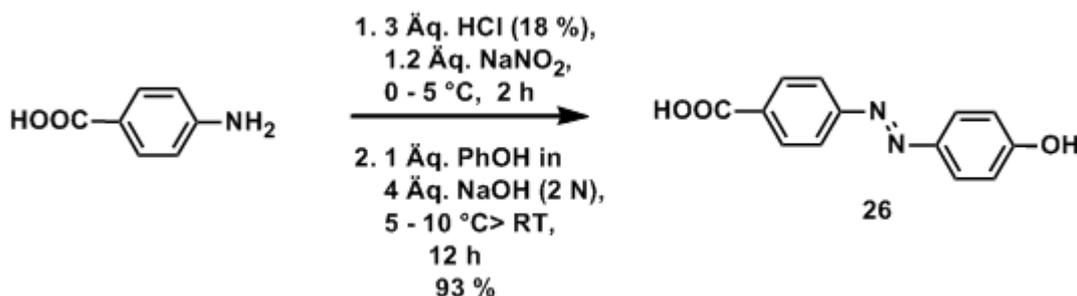
^{13}C -NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 161.7, 161.6, 154.6, 147.0, 146.9, 133.1, 125.4, 125.3, 123.0, 118.6, 116.2, 114.9, 113.2, 109.4, 77.7, 76.8, 74.7, 74.5, 72.6, 71.8, 70.8, 70.6, 66.7, 66.6, 66.5, 60.3, 26.8, 25.3.

(E)-4-((4-(1,3-Bis((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)propan-2-yloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (25)



Zu einer Lösung von **24** (200 mg, 0.38 mmol) in THF (20 ml) wurden 25 %ige H₂O₂ (0.1 ml, 0.76 mmol) und 25 %ige NaOH (0.1 ml, 76 mg, 1.9 mmol) gegeben und die Mischung für 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat verdünnt und im Folgenden mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung, Wasser und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:4, 1 % TFA) führte zu Derivat **25** (64 mg, 0.12 mmol, 31 % Ausbeute).

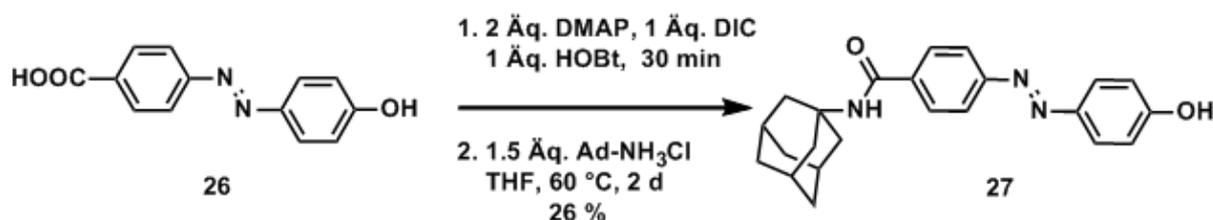
¹H-NMR (400 MHz; DMSO-d₆): δ (ppm) = 10.56 (bs, 1H, COOH), 8.18-8.13 (m, 2H, ortho-CH zur COOH-Gruppe), 7.96-7.89 (m, 4H, 4 x ortho CH zur Azogruppe), 7.35-7.30 (m, 2H, 2x ortho CH zur Dendrongruppe), 4.32-3.51 (m, 15H, Glyceroldendrongerüst), 1.44-1.30 (m, 12H, -CH₃).

4-((4-Hydroxyphenyl)diazenyl)benzoesäure (26)^[117]


4-Aminobenzoesäure (3.00 g, 21.88 mmol) wurde zu einer halbkonzentrierten HCl-Lösung (11 ml) gegeben und für 15 Minuten gerührt. Es wurde auf 0-5 °C gekühlt und 13 ml einer 2 M NaNO₂ Lösung langsam so zugetropft, dass 5 °C nicht überschritten wurden. Phenol (2.06 g, 21.89 mmol) wurde in 44 ml einer 2 M NaOH Lösung gelöst. Dazu wurde die Lösung des Diazoniumsalzes tropfenweise gegeben, wobei die Temperatur 5 °C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde ein pH-Wert von 4-5 mit halbkonzentrierter HCl eingestellt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser (pH-Wert 6) gewaschen. Die Trocknung des Feststoffes führte zum rot-kristallinen Produkt **26** (4.95 g, 20.44 mmol, 93 % Ausbeute).

¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400 MHz): δ (ppm) = 8.16 (m, 2H, ortho-CH zur COOH-Gruppe), 7.89 (m, 4H, ortho-CH zur Azogruppe), 7.00 (m, 2H, ortho-CH zur OH-Gruppe).

¹³C NMR ((CD₃)₂CO, 100 MHz): δ (ppm) = 167.2, 162.4, 156.2, 147.1, 132.6, 131.6, 126.2, 123.0, 116.8.

N-(Adamantan-1-yl)-4-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)benzamid (28)


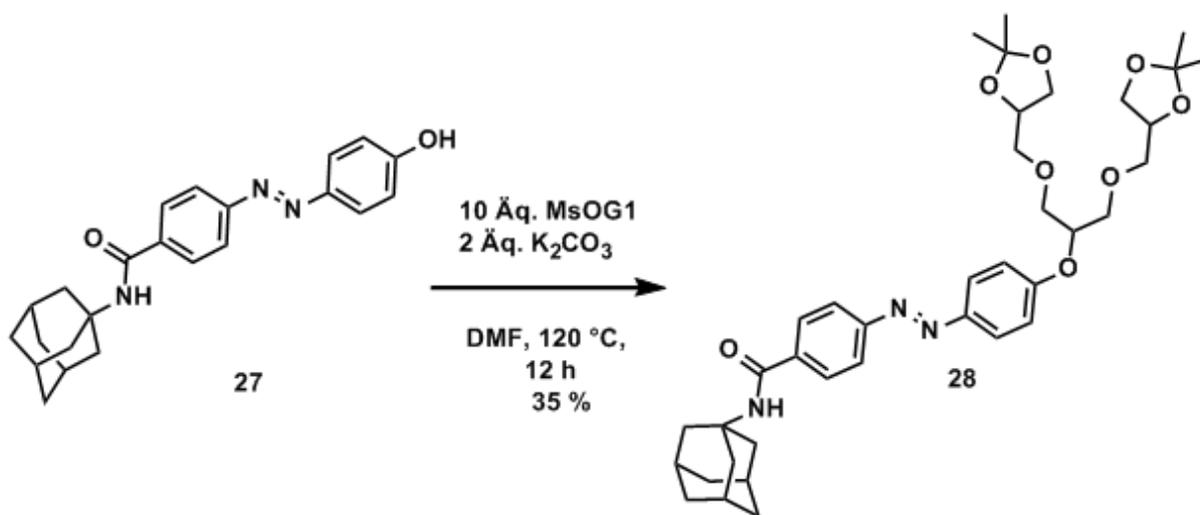
Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Derivat **26** (0.25 g, 1.00 mmol), DMAP (0.24 g, 2.00 mmol), DIC (0.13 g, 1.00 mmol) und HOBt

(0.14 g, 1.00 mmol) wurden unter einer Schutzgasatmosphäre in abs. THF (50 ml) für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 1-Aminoadamantanhydrochlorid (0.28 g, 1.50 mmol) wurde zugegeben und die Lösung für 2 Tage bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, Wasser hinzugegeben und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) lieferte das Produkt **27** (0.11 g, 0.26 mmol, 26 % Ausbeute) als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 8.11 (m, 2H, meta-CH zur Amidgruppe), 7.95 (m, 2H, ortho-CH zur Amidgruppe), 7.30 (m, 2H, meta-CH zur OH-gruppe), 7.74 (s, 1H, Amid-H), 6.97 (m, 2H, ortho-CH zur OH-gruppe), 2.09 (m, 6H, N-C-CH₂), 2.04 (m, 3H, N-C-CH₂-CH), 1.65 (m, 4H, -CH₂-).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 165.4, 161.4, 153.3, 145.3, 137.2, 128.6, 125.2, 121.7, 116.1, 51.7, 40.9, 36.1, 28.94.

protG1azoAD (**28**)



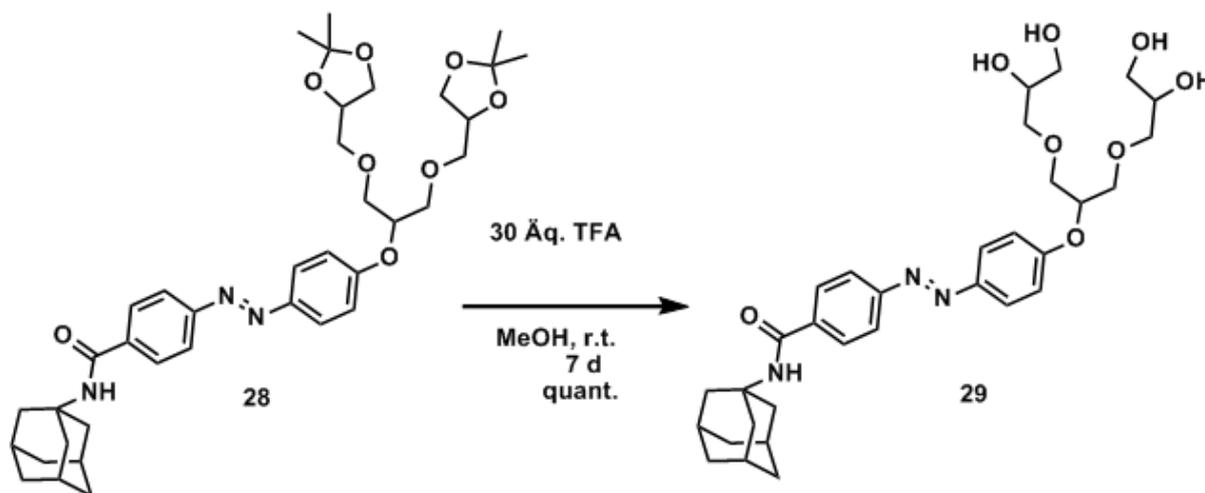
Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. K₂CO₃ (0.06 g, 0.44 mmol) wurde zu einer Lösung von Derivat **27** (0.09 g, 0.22 mmol) in abs. DMF (25 ml) gegeben. Nach 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde mesyliertes G1 Dendron (0.35 g, 0.88 mmol) hinzugegeben und nach 24 Stunden am

Rückfluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat/Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) führte zu Produkt **28** (0.05 g, 0.08 mmol, 35 % Ausbeute), das als orangefarbener Feststoff erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ (ppm) = 8.09 (m, 4H, ortho-CH zur Azogruppe), 8.00 (m, 2H, ortho-CH zur Amidgruppe), 7.32 (m, 2H, ortho-CH zum Dendron), 4.13 (m, 4H), 3.85 (m, 7H), 3.70 (m, 4H), 2.34 (m, 6H), 2.22 (m, 3H), 1.86 (m, 6H), 1.47 (m, 6H), 1.40 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): δ (ppm) = 166.2, 162.9, 154.7, 147.8, 138.8, 129.1, 125.7, 122.9, 117.2, 115.9, 75.6, 73.2, 67.4, 67.2, 60.5, 52.8, 42.1, 37.2, 27.1, 25.7

HOG1azoAD 29

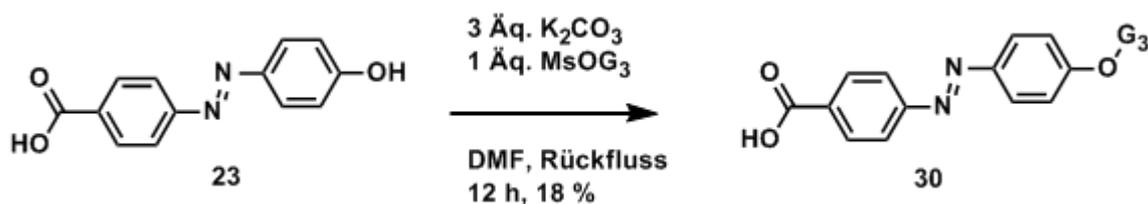


Ein hoher Überschuss an Trifluoressigsäure (150 μl TFA) wurde zu einer Lösung von **28** (54 mg, 0.08 mmol) in Methanol (15 ml) gegeben und die Mischung wurde für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der TFA im Vakuum wurde das Produkt als rotes Öl quantitativ erhalten (0.08 mmol, 47 mg).

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ (ppm) = 8.10-7.94 (m, 6H, ortho-CH zur Azogruppe, ortho-CH zur Amidgruppe), 7.31-7.23 (m, 2H, ortho-CH zum Dendron), 4.31 (m, 1H), 3.90-3.42 (m, 18H), 2.32-2.26 (m, 3H), 2.20-2.10 (m, 6H), 1.87-1.78 (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): δ (ppm) = 170.9, 167.3, 163.8, 155.6, 148.7, 139.7, 130.1, 126.7, 123.9, 118.2, 116.9, 75.0, 72.7, 65.3, 53.9, 43.0, 38.2

(E)-4-((4-G₃phenyl)diazenyl)benzoesäure (30)

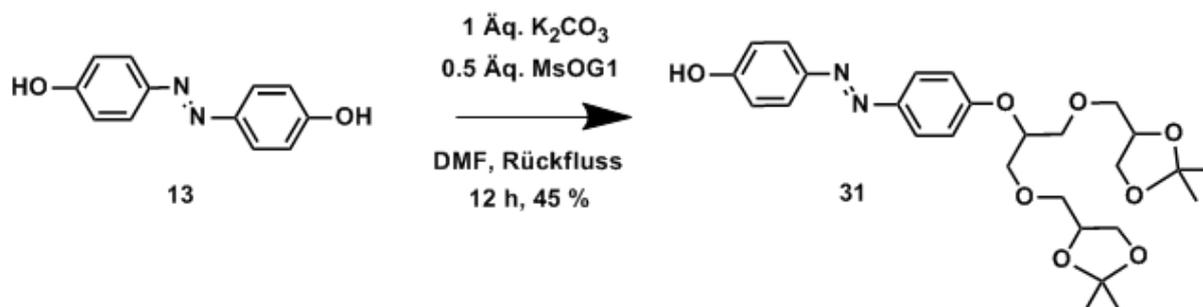


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeföhrt. Zu einer Lösung von Azobenzol **26** (85 mg, 0.34 mmol) in abs. DMF (25 ml) wurde K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) zugegeben. Nach 30 Minuten Röhren bei Raumtemperatur wurde frisch mesyliertes G3-Dendron (500 mg, 0.34 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Röhfluss für 12 Stunden gekocht und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Röhstand wurde mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 1:2, 1 % TFA) lieferte Verbindung **30** (100 mg, 0.06 mmol, 18 % Ausbeute) als rotes Gel.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 10.53 (bs, 1H, COOH), 8.14-8.12 (d, 2H, $^3J = 8.31$ Hz, ortho-CH zu $-\text{COOH}$), 7.92-7.89 (d, 2H, $^3J = 8.48$ Hz, meta-CH zu COOH), 7.85-7.82 (d, 2H, $^3J = 8.80$ Hz, meta-CH zum Dendron), 6.97-6.94 (d, 2H, $^3J = 8.85$ Hz, ortho-CH zum Dendron), 5.25-5.17 (m, 1H, Azo-CH-G₃) 4.17-4.05 (m, 8H, Glyceroldendron O-CH- an den Endgruppen), 3.98-3.89 (m, 8H, Glyceroldendron), 3.86-3.76 (m, 4H, Azo-CH-CH₂), 3.64-3.34 (m, 54H, Glycerolgerüst), 1.32-1.18 (m, 48H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-D_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 164.8, 161.8, 154.8, 145.3, 130.6, 125.4, 122.2, 116.1, 108.4, 74.2, 71.8, 70.7, 66.1, 65.9, 60.5, 26.6, 26.5, 25.3.

(E)-4-((4-(1,3-Bis((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)propan-2-yloxy)phenyl)diazenyl)phenol (31)

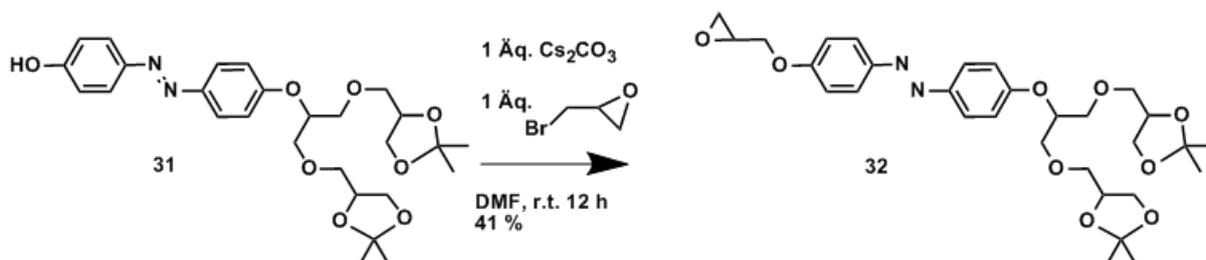


Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **13** (250 mg, 1.17 mmol) in abs. DMF (50 ml) wurde K_2CO_3 (162 mg, 1.17 mmol) gegeben und für 30 Minuten gerührt. Frisch mesyliertes G1-Dendron (200 mg, 0.60 mmol) wurde hinzugeben und die Mischung unter Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 2:1) führte zu Derivat **31** (138 mg, 0.27 mmol, 45 % Ausbeute), das als orangefarbenes Gel erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ (ppm) = 8.91 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 7.98-7.78 (m, 4H, ortho- CH zur Azogruppe), 7.17 (m, 2H, ortho- CH zur Dendrongruppe), 7.05-6.96 (m, 2H, ortho- CH zur OH -Gruppe), 4.74-4.68 (m, 1H, Azo- O-CH -) 4.24-4.18 (m, 3H, Endgruppe des Dendrons 2x O-CH -, azo- $\text{O-CH}_a\text{H}_b$) 4.02-3.94 (m, 3H, azo- $\text{O-CH}_a\text{H}_b$, Endgruppe des Dendrons 2x $\text{O-CH}_a\text{H}_b\text{-CH}$), 3.81-3.46 (m, 8H, Glyceroldendron), 1.34-1.24 (m, 12H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): δ (ppm) = 162.3, 161.9, 148.9, 148.1, 147.8, 126.3, 128.8, 118.1, 117.5, 116.7, 110.5, 76.5, 74.1, 72.3, 72.2, 68.4, 68.2, 68.1, 28.2, 2x 28.1, 26.7, 26.6.

(E)-1-(4-(1,3-Bis((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)propan-2-yloxy)phenyl)-2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)diazon (32)



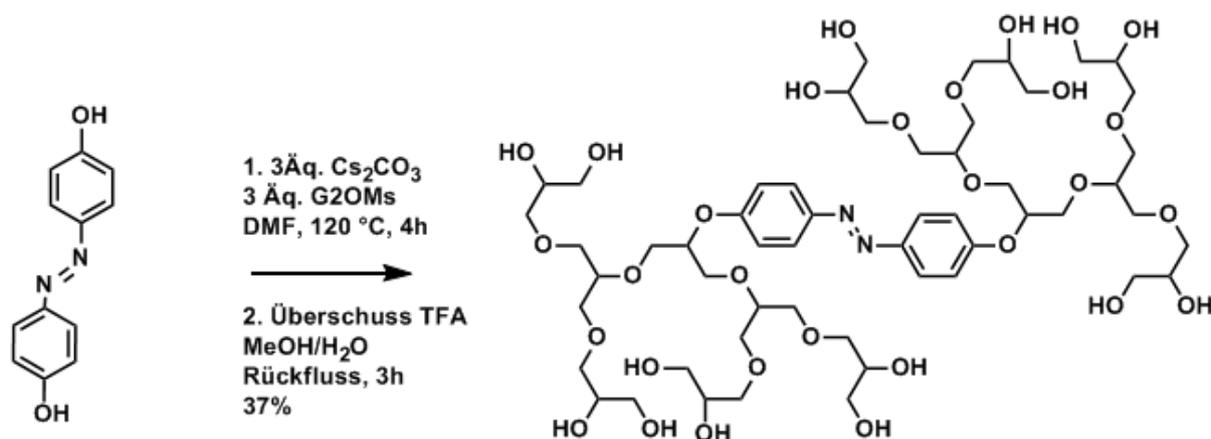
Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Zu einer Lösung von **31** (138 mg, 0.27 mmol) in abs. DMF (50 ml) wurde Cs_2CO_3 (87 mg, 0.27 mmol) gegeben und für 30 Minuten gerührt. Epibromhydrin (88 mg, 0.64 mmol) wurde hinzugegeben und bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 4:1) führte zum Epoxid **32** (114 mg, 0.20 mmol, 74 % Ausbeute) als orangefarbenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ (ppm) = 7.88-7.81 (m, 4H, ortho-CH zur Azogruppe), 7.07-6.96 (m, 4H, meta-CH zur Azogruppe), 4.67-4.60 (m, 1H, Azo-O-CH-), 4.32-4.20 (m, 3H, Endgruppe des Dendrons 2x O-CH-, azo-O-CH_aH_b) 4.15-3.96 (m, 3H, azo-O-CH_aH_b, Endgruppe des Dendrons 2x O-CH_aH_b-CH), 3.81-3.48 (m, 8H, Glyceroldendron), 3.38- 3.34 (m, 1H, Epoxid O-CH-), 2.92-2.89 (t, 1H, $^3J = 4.51$ Hz, Epoxid O-CH_aH_b), 2.34 (dd, 1H, $^2J = 2.64$ Hz, $^3J = 4.90$ Hz, Epoxid O-CH_aH_b), 1.42-1.32 (m, 12H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): δ (ppm) = 160.3, 147.2, 124.3, 124.2, 116.1, 114.7, 109.4, 74.7, 74.5, 72.5, 68.9, 66.5, 49.9, 44.6, 26.7, 25.3.

(E)-9,9'-(4,4'-(Diazen-1,2-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(oxy)bis(6,12-bis((2,3-dihydroxypropoxy)methyl)-4,7,11,14-tetraoxaheptadecan-1,2,16,17-tetraol)

G2azoG2



Diese Reaktion wurde unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Eine Mischung von 4,4-Dihydroxyazobenzol (22 mg, 0.10 mmol), mesyliertem G2-Dendron (240 mg, 0.31 mmol) und Cs₂CO₃ (102 mg, 0.31 mmol) in abs. DMF (25 ml) wurde für 4 Stunden bei 120 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde mit Ethylacetat verdünnt und die organische Phase zweimal mit einer gesättigten NaCl-Lösung, einmal mit Wasser und ein weiteres Mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Dazu wurden Trifluoressigsäure (0.1 ml) und Wasser (1 ml) gegeben und für 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die säulenchromatographische Reinigung (CombiFlash RF) über RP-Kieselgel (Lösungsmittelgradient von 100 % Wasser zu 70 % Methanol/Wasser) lieferte das Produkt **G2azoG2** (47 mg, 37 % Ausbeute) als orangefarbenes Öl.

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 7.85 (d, 4H, $^3J = 8.80$ Hz, ortho-*CH* zur Azogruppe), 7.15 (d, 4H, $^3J = 8.80$ Hz, meta-*CH* zur Azogruppe), 4.69-4.76 (m, 2H, Aryl-O-CH-), 3.41-3.96 (m, 68H, Glycerolgerüst).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 162.0, 148.5, 125.4, 117.4, 80.2, 80.2, 79.9, 74.02, 73.9, 72.9, 72.9, 72.9, 72.6, 72.6, 72.5, 72.4, 72.4, 72.4, 72.4, 72.4, 72.3, 72.2, 72.2, 71.9, 70.6, 64.5, 64.4, 49.9.

HR-MS: berechnet: $[\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_{30}+\text{Na}]^+$: 1273.5784. gefunden: 1273.5759.

5.4 Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration

Die kritische Mizellbildungskonzentration wurde über die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung mit der Methode des hängenden Tropfens bestimmt. Dazu wurde die Grenzflächenspannung jedes Amphiphils bei neun verschiedenen Konzentrationen mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA20 von *Dataphysics* bestimmt. Die Konzentration betrug von 1 mM bis zu 1×10^{-4} M; ab dieser Konzentration wurden weitere Konzentrationen durch Halbierung der Lösungen bis zu einer Konzentration von 7.8×10^{-7} M hergestellt. Die Lösungen wurden über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und die Grenzflächenspannung jeder einzelnen bestimmt. Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes des Tropfens rangierte von 30 Minuten bis zwei Stunden. Nach einer zehn- bis zwölfstündigen Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm wurden die gleichen Lösungen im geschalteten Zustand gemessen und während der Messung darauf geachtet, die Tropfen solange wie möglich in Dunkelheit zu lassen, um das Zurückschalten während der Messung zu verringern. Die erhaltenen Werte der Grenzflächenspannung wurden gegen den dekadischen Logarithmus der jeweiligen Konzentrationen aufgetragen und so Graphen mit zwei Umschlagspunkten erhalten. Der zweite Umschlagspunkt, der durch den Schnittpunkt zweier Geraden durch die Messpunkte davor und danach bestimmt wurde, markiert die kritische Mizellbildungskonzentration.

Ergebnisse der cmc-Messungen der Amphiphile

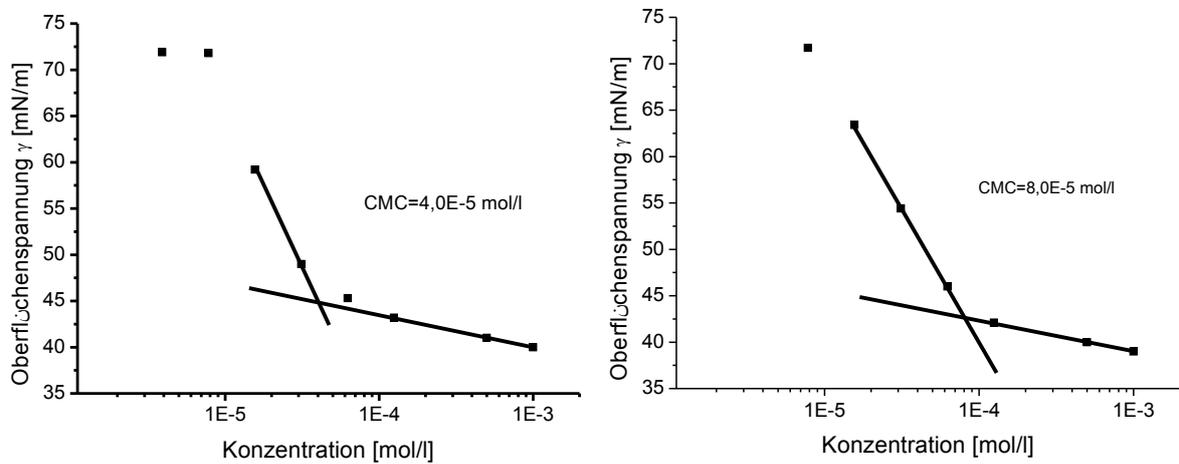


Abbildung 59: Bestimmung der CMC von G2azoC11 6 als *trans*-Isomer (links) und im geschalteten Zustand.

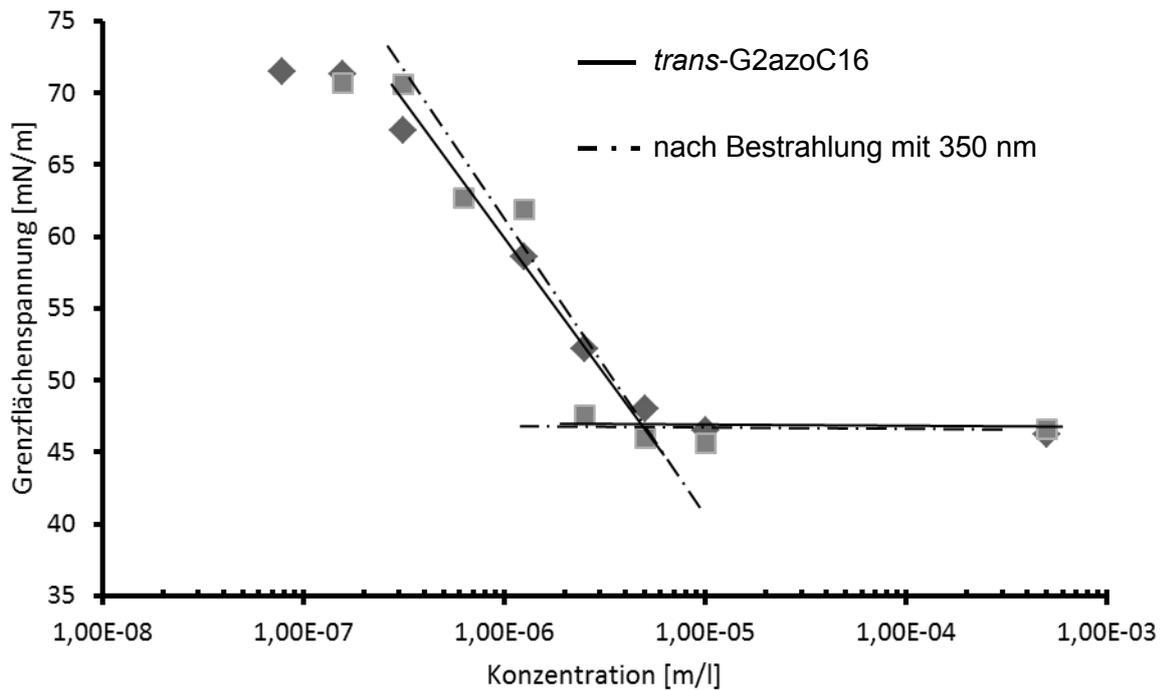


Abbildung 60: Oberflächenspannung von G2azoC16 8 *trans*-G2azoC16 (\blacklozenge) und nach Bestrahlung mit 350 nm (\blacksquare). Der Schnittpunkt beider liegt bei 6×10^{-6} M, ist also unverändert.

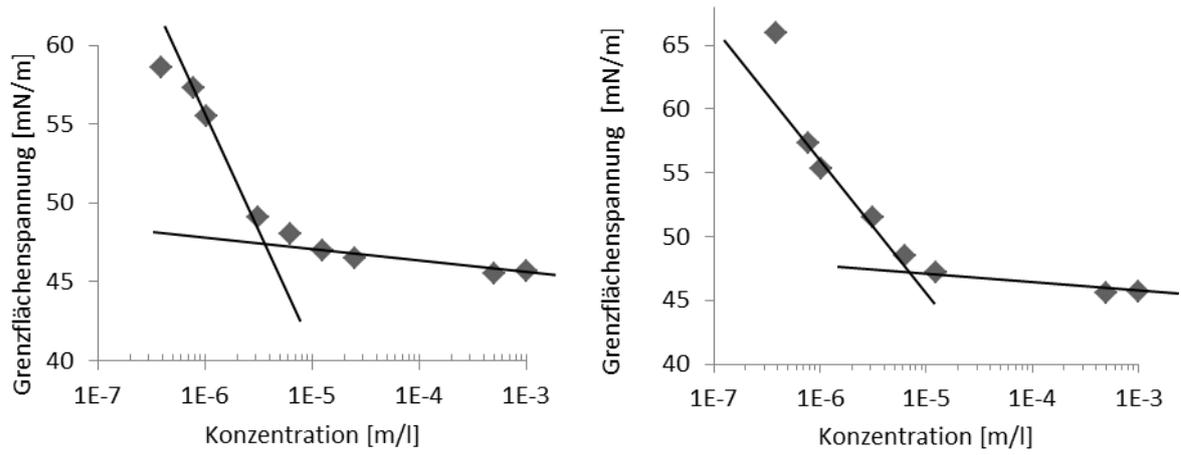


Abbildung 61: Grenzflächenspannung von G3azoC16 7. *Links:* unbestrahlt, *rechts:* bestrahlt.

5.5 Dynamische Lichtstreuung

Die Partikelgröße bzw. der hydrodynamische Radius der Mizellen aus den schaltbaren Amphiphilen wurden mithilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Dazu wurden 1 mM wässrige Lösungen der Amphiphile hergestellt. Es wurde Wasser von Millipore-Qualität (Leitfähigkeit bei $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) verwendet und zuvor zusätzlich durch einen Spritzenfilter (Porengröße $0.22 \text{ }\mu\text{m}$) filtriert. Sämtliche hergestellten Lösungen sind nochmals filtriert worden und wurden zum Equilibrieren 24 Stunden bei Raumtemperatur in Einwegmikroküvetten ($40 \text{ }\mu\text{l}$) stehen gelassen. Gemessen wurde mit einem Zetasizer-Nano[®] von *Malvern* (He-Ne Laser mit 4 mW bei 633 nm und 173° Einstrahlwinkel). Als Messprogramm (SOP für Standard Operating Program) sind für jedes Molekül fünf Messungen á 16 Durchgänge für je 10 Sekunden durchgeführt worden. Die fünf Messungen entsprechen den Graphen in den Abbildungen. Die Auswertung wurde mit der Zetasizer-Software Version 6.2 durchgeführt.

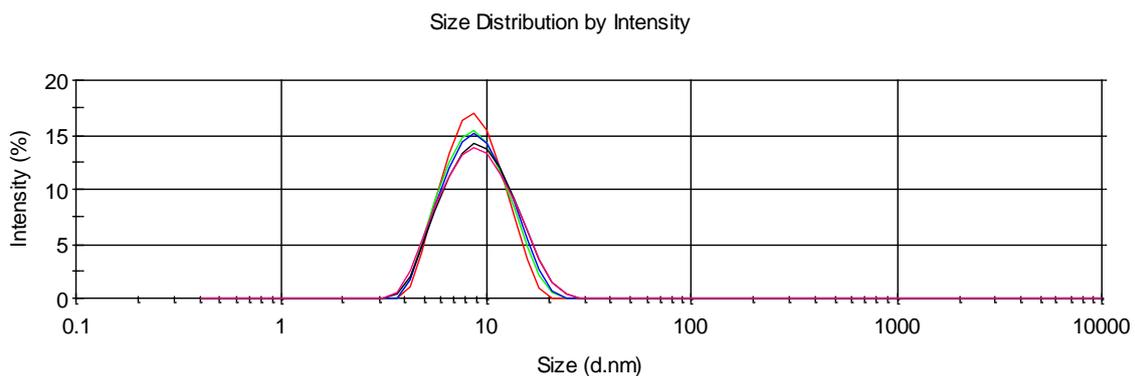


Abbildung 62: Größenverteilung von G3azoC16 7.

Experimenteller Teil

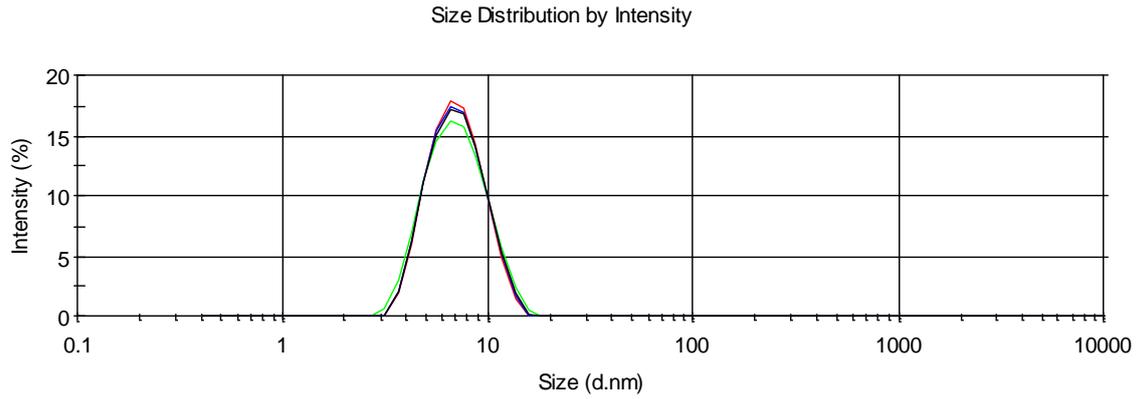


Abbildung 63: Größenverteilung von G3azoC11 **5**.

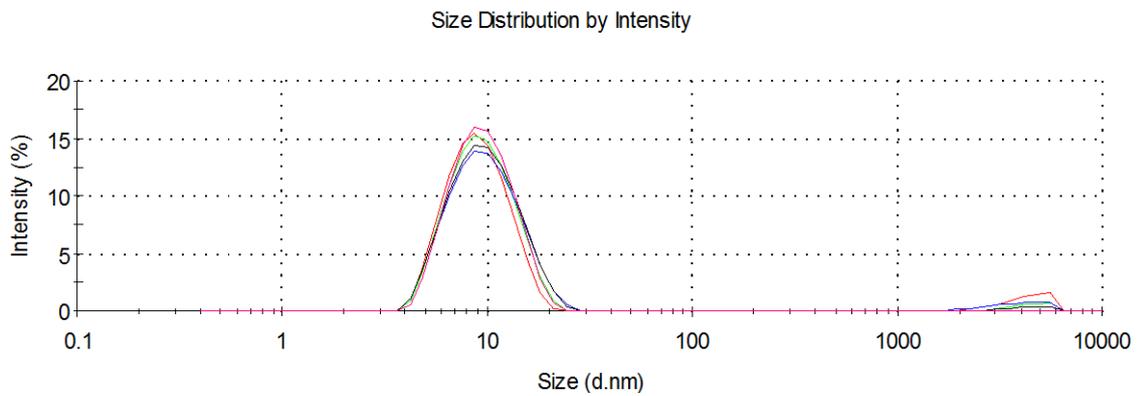


Abbildung 65: Größenverteilung von G2azoC11 **6**.

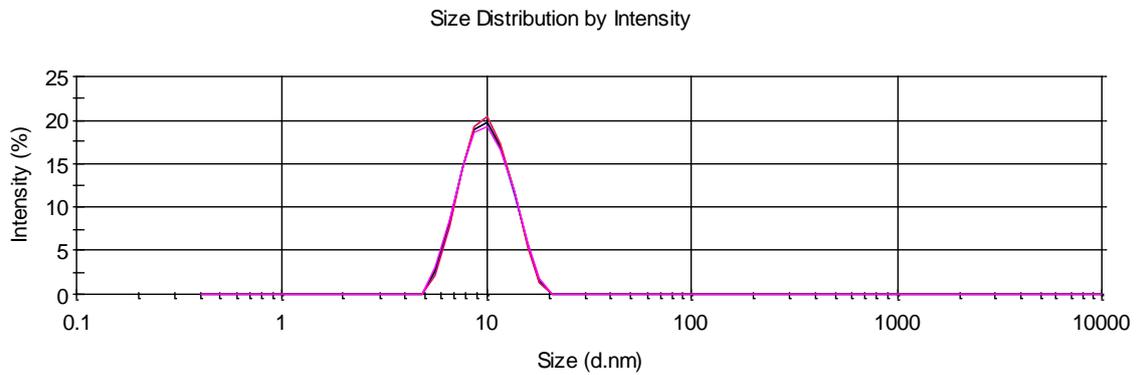


Abbildung 64: Größenverteilung von G2azoC16 **8**.

5.6 Statische Lichtstreuung

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Mizellen kann die statische Lichtstreuung herangezogen werden. Dazu muss zuerst das dn/dc -Inkrement mit

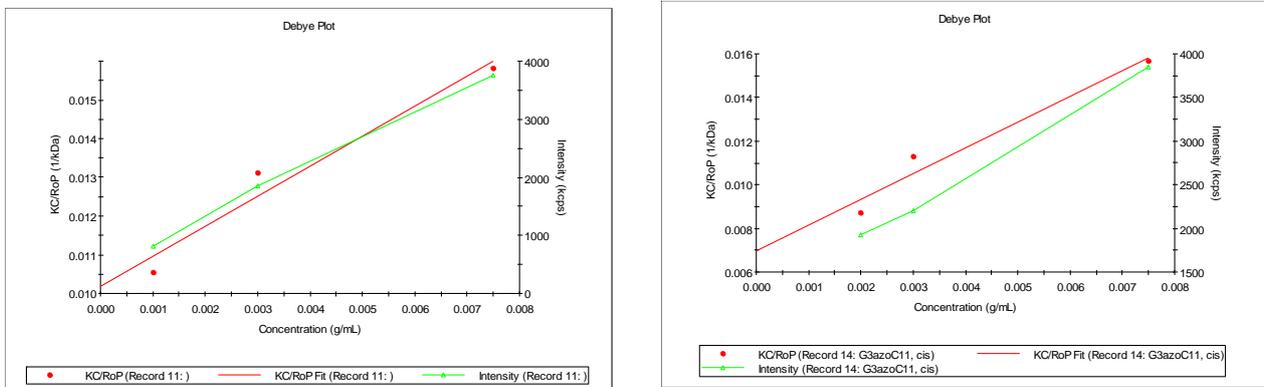


Abbildung 66: Debye-Plot der Lösung mit G3azoC11 **5** vor und nach der Bestrahlung.

einem Differentialrefraktometer (SEC-3010 von *WGE Dr. Bures*) bestimmt werden. Zur Kalibrierung des Refraktometers wurde eine Kalibrierkurve mit zehn verschiedenen Konzentrationen einer wässrigen KCl-Lösung (von 1 mg/ml bis zu 10 mg/ml) aufgenommen. Dann wurden die Probenlösungen mit Konzentrationen von 0.75 mg/ml bis 7 mg/ml gemessen. Der resultierende dn/dc -Wert wurde in die Berechnung des Debye-Plots integriert. Aus diesem Plot lässt sich das Molekulargewicht bestimmen, wobei der Schnittpunkt der erhaltenen Gerade mit der y-Achse das reziproke Molekulargewicht darstellt.

5.7 Adsorptionsspektren der schaltbaren Amphiphile

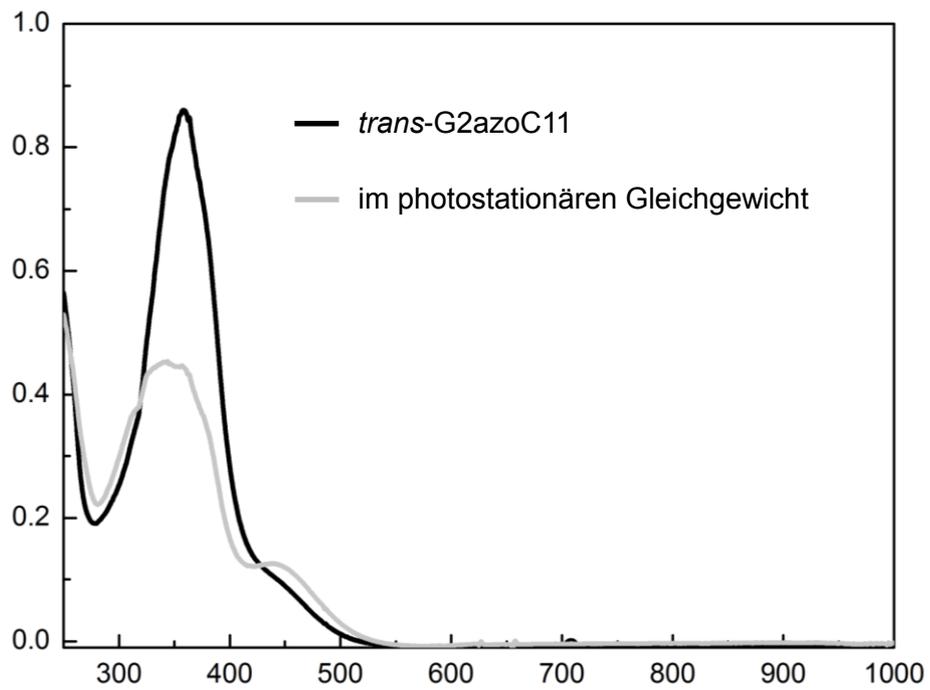


Abbildung 67: G2azoC11 **6** in den zwei Schaltzuständen.

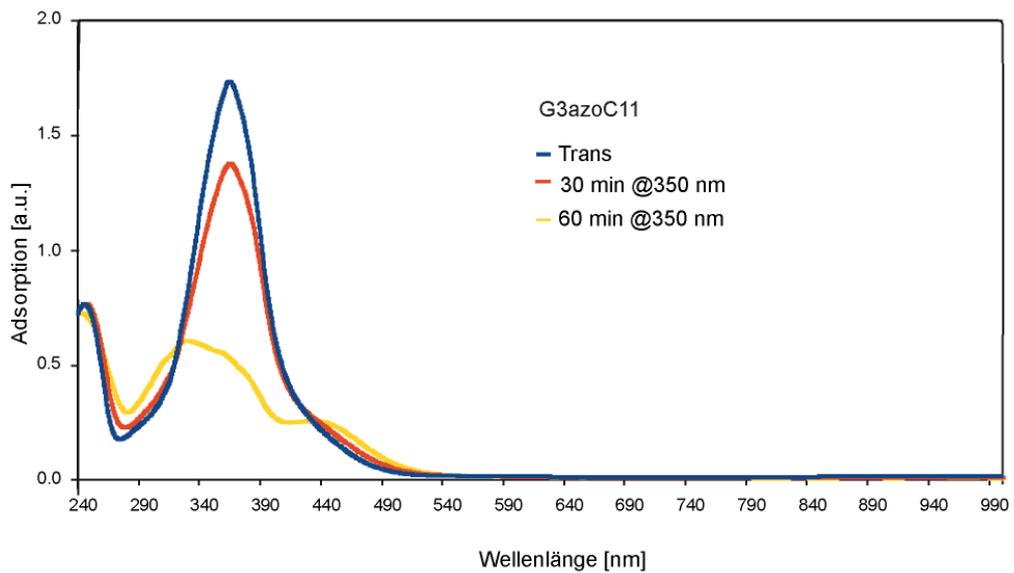


Abbildung 68: G3azoC11 **5** in den zwei Schaltzuständen.

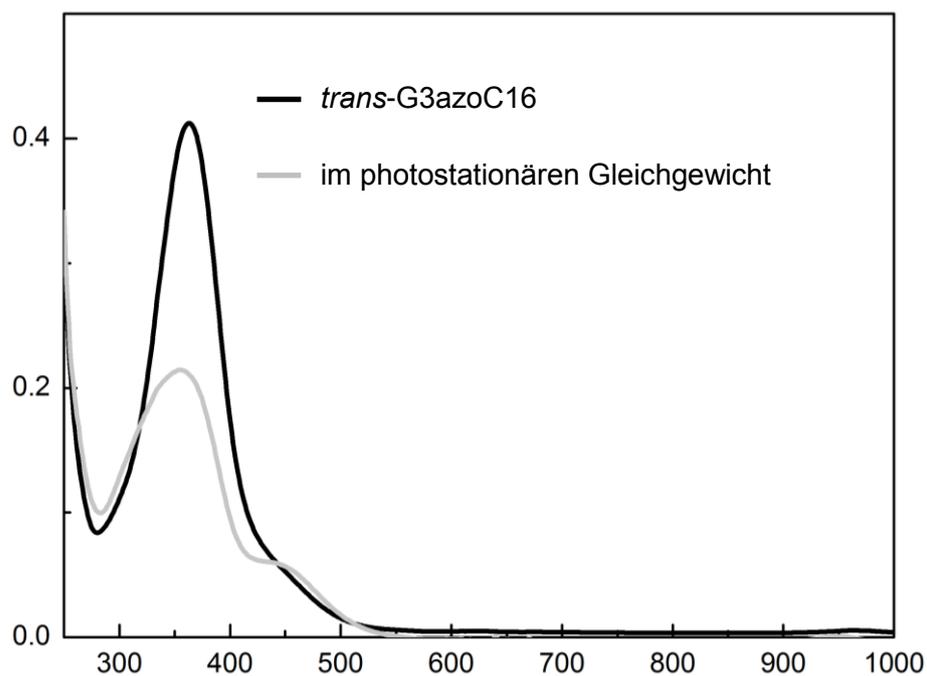


Abbildung 69: G3azoC16 **9** in den zwei Schaltzuständen.

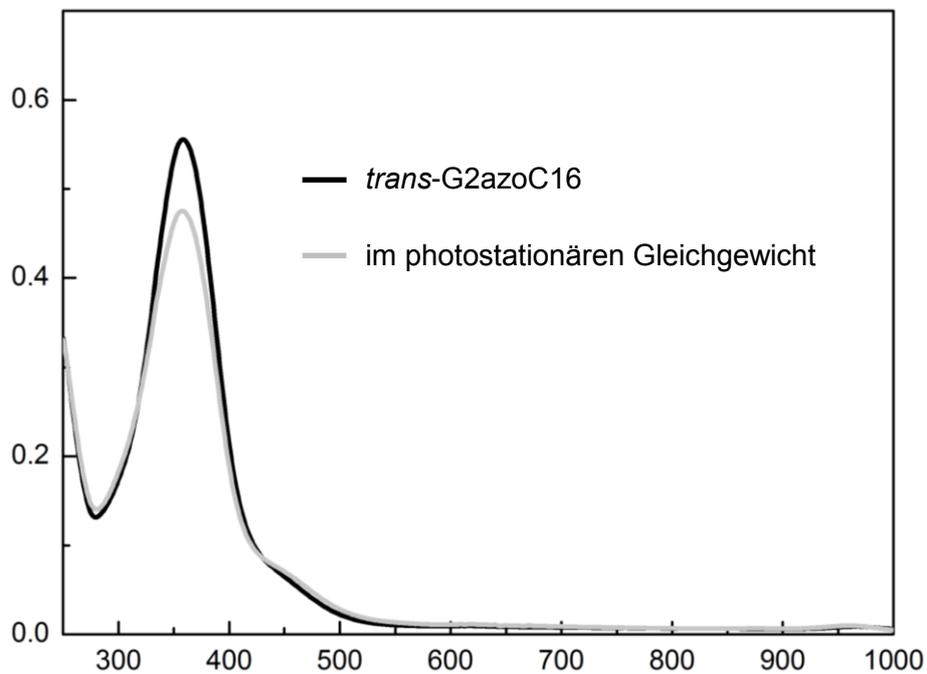


Abbildung 70: G2azoC16 **8** in den zwei Schaltzuständen.

5.8 Präparation und Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhren-Lösungen

Die verwendeten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren wurden von der Firma *Unidym* (lot no. SP0295) mit der HiPCO Methode hergestellt. Die Röhren gehörten zur selben Produktionscharge, hatten einen Durchmesser von 0.8-1.2 nm und Längen von 100-1000 nm. Zur Ultraschallbehandlung ist ein *Bandelin* SonoPlus HD 2070 Ultraschallgerät mit einer Maximalleistung von 200 W verwendet worden. Zur Zentrifugation wurde eine *Hettig* Mikro 220 R Zentrifuge mit einem 1195-A-rotor genutzt. Die PLE-Messungen sind an einem Fluorlog-3 Spektrofluorometer von *Horiba Jobin Yvon* durchgeführt worden. Zur Anregung der Fluoreszenz wurde eine Xenonlampe mit einer Emissionswellenlänge von 240 nm-1000 nm genutzt. Die Messung fand mit einem Flüssigstickstoff gekühlten InGaAs-Detektor in einem Bereich von 800 nm-1600 nm statt. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurde an einem S-3100 Spektrometer von *Scinco* aufgenommen und die Schaltexperimente sind mit einer 100 W Quecksilberdampfampe von *LOT Oriel* mit Filter für 350 nm und 450 nm durchgeführt worden.

Probenpräparation. Die wässrigen Lösungen wurden mit einer Nanoröhrenkonzentration von 0.01 g/l und einer Konzentration des Amphiphils von 1×10^{-4} M hergestellt. Die Mischungen wurde eine Stunde mit Ultraschall der Leistung 60 W behandelt und dann für 60 Minuten bei 27 °C und 31000 g zentrifugiert. Mit der überstehenden Lösung wurde weitergearbeitet.

Adsorptionsmessungen. Die frisch hergestellten Nanoröhrenlösungen sind während der zeitabhängigen Messungen mit der Quecksilberdampfampe (bestückt mit einem 350 nm-Filter für die *trans*-nach-*cis*-Schaltung oder einem 450 nm-Filter für die *cis*-nach-*trans*-Schaltung) durchgehend bestrahlt worden.

5.9 Beschichtung und Charakterisierung der Oberflächen

Die verwendeten Goldoberflächen weisen eine (111)-Orientierung der Goldatome auf und wurden von *Arrandee*TM geliefert. Das Trägermaterial der Chips besteht aus Borosilikatglas der Dicke 0.7 mm, beschichtet mit einer 2.5 nm Chromschicht. Darauf befindet sich die 250 nm dicke Goldschicht. Die Goldchips waren 11 x 11 mm groß.

Oberflächenimmobilisierung

Goldoberflächen. Die Chips wurden mit Hexan (HPLC-Qualität) gewaschen, um die rückseitigen Reste des Haftklebers zu entfernen. Anschließend wurden sie intensiv mit reinem Ethanol (ohne Vergällungsmittel und anderen Zusätzen) gewaschen. Jeder Goldchip wurde vor der Beschichtung dem Flammstrahlen (flame annealing) unterworfen. Dazu wurde jeder Chip mit einer Keramikpinzette in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten, bis die ersten Anzeichen eines Glühens zu sehen war. Nach einer Abkühlzeit von 30 Sekunden ist die Prozedur dreimal wiederholt worden. Die Chips wurden dann in eine 1 mM Lösung der zu verankernden Moleküle gegeben. Die acetatgeschützten Thiole wurden durch eine *in-situ* Entschützung immobilisiert, indem eine wässrige 28 %ige NH₃-Lösung mit einem Anteil von bis zu 10 % zugegeben wurde. Als Lösungsmittel für die Immobilisierung diente reines Ethanol. Bei Löslichkeitsproblemen wurde reines Tetrahydrofuran (ohne Stabilisator) bis zu einem Anteil von maximal 50 % THF/Ethanol zugegeben. Nach 24 Stunden wurden die Oberflächen abwechselnd mit Ethanol, THF, Ethanol und zum Schluss mit Wasser von Millipore-Qualität gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Die so behandelten Goldchips wurden entweder sofort charakterisiert oder unter einer Argonatmosphäre zwischengelagert.

Siliziumoberflächen. Aus einem Siliziumwafer der Orientierung (111) wurde circa 1x1 cm große Chips herausgebrochen. Diese wurden zwei Stunden in einer Piranha-Lösung (H₂O₂/H₂SO₄, 3:1) bei 100 °C behandelt. Dann wurden sie mit Wasser von Millipore-Qualität gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Die Chips wurden für zwei Stunden unter einer Argonatmosphäre in 3-Aminopropyltriethoxysilan

(APTES) gelegt, die Oberfläche dann mit Ethanol gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Die Beschichtung mit dem Epoxid **30** auf der so terminierten NH_2 -Oberfläche erfolgte, indem eine 1 mM Lösung in Ethanol zu den Chips gegeben wurde. Für 24 Stunden lagerten die Chips in dieser Immobilisierungslösung. Danach wurden sie intensiv mit Ethanol gespült. Zur Entschützung des Glyceroldendrons wurden die Chips für weitere 12 Stunden in eine Lösung von Methanol/Dichlormethan (1:1, 2 ml) und Trifluoressigsäure (0.2 ml) gelegt. Danach wurden die Chips intensiv mit Methanol und zum Schluss mit Millipore-Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Oberflächencharakterisierung

Oberflächen-IR-Messungen. Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie (IRRAS) wurde mit einem *Nicolet 8700* FT-IR Spektrometer mit einem Flüssigstickstoff gekühlten MCT Detektor gemessen. Das IRRAS-Messgerät wurde während des Einlegens des Goldchips mit Stickstoff geflutet. Vor jeder Messung ist für weitere zwei Stunden mit Stickstoff gespült worden bis die typische Vibrationsbande für Kohlendioxid bei 2350 cm^{-1} nahezu verschwunden war bzw. keine Änderung mehr zu erkennen war. Als Referenzoberfläche (Background) wurde jeweils eine unbeschichtete Gold- bzw. Siliziumoberfläche verwendet. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen und über 2048 Scans gemittelt. Die Spektren sind in $\text{Log}(1/R)$ und mit Basislinienkorrektur ausgewertet.

Kontaktwinkelmessungen. Der Wasserkontaktwinkel der Oberflächen wurde mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 von *Dataphysics Instruments* gemessen. Das verwendete Wasser hatte Millipore-Qualität. Es wurde über mindestens drei Tropfen gemittelt. Der fortschreitende Kontaktwinkel auf Siliziumoberflächen wurde auch mit Wasser von Millipore-Qualität gemessen. Es wurde mittels der Gerätesoftware automatisch das Tropfenvolumen angefangen von $2\text{ }\mu\text{l}$ erhöht bis der größte erreichbare Winkel erhalten wurde.

Schaltversuche. Die Beleuchtung der Oberflächen zum Auslösen der Isomerisierung fand in mit Argon gefüllten Gläschen statt. Die Quecksilberdampfampe von

LOT Oriol hatte eine Leistung von 100 W. Die Schaltwellenlängen sind mit Filtern für 350 nm und 450 nm erhalten worden.

6. Literatur

- [1] J. Fritzsche, *Compt. Rend.* **1867**, 69, 1035.
- [2] Y. Hirshberg, *Compt. Rend.* **1950**, 231, 903.
- [3] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685.
- [4] S. Kobatake, M. Irie, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2003**, 99, 277.
- [5] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741.
- [6] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809.
- [7] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 60, 8305.
- [8] M. Takeshita, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 613.
- [9] M. Takeshita, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1998**, 3263, 6643.
- [10] S. H. Kawai, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4445.
- [11] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. De Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267.
- [12] N. Nakashima, Y. Deguchi, T. Nakanishi, K. Uchida, M. Irie, *Chem. Lett.* **1996**, 25, 817.
- [13] N. Nakashima, T. Nakanishi, A. Nakatani, Y. Deguchi, H. Murakami, M. Irie, *Chem. Lett.* **1997**, 26, 591.
- [14] T. Tsujioka, Y. Shimizu, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 1914.
- [15] F. Chen, W. Zhang, M. Jia, L. Wei, X.-F. Fan, J.-L. Kuo, Y. Chen, M. B. Chan-Park, A. Xia, L.-J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 14946.
- [16] Y. Jeong, D. G. Park, E. Kim, S. I. Yang, K.-H. Ahn, *Macromolecules* **2006**, 39, 3106.
- [17] D. Kitagawa, I. Yamashita, S. Kobatake, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 3723.
- [18] J. Finden, T. K. Kunz, N. R. Branda, M. O. Wolf, *Adv. Mat.* **2008**, 20, 1998.
- [19] E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo *Nature chemistry* **2012**, 4, 675.
- [20] Q. Luo, H. Cheng, H. Tian, *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 2435.

- [21] C. Sciascia, R. Castagna, M. Dekermenjian, R. Martel, A. R. Srimath Kandada, F. Di Fonzo, A. Bianco, C. Bertarelli, M. Meneghetti, G. Lanzani, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19483.
- [22] D. A. Parthenopoulos, P. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843.
- [23] S. Kurihara, T. Ikeda, S. Tazuket, J. Setos, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3251.
- [24] V. I. Minkin, *Chemical reviews* **2004**, *104*, 2751.
- [25] J. Quenneville, T. J. Mart, T. J. Martinez, *J. Photochem. Photobiol A* **2001**, *144*, 229.
- [26] H. Rau, E. Luddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616.
- [27] H. Rau, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 221.
- [28] P. Viehmann, S. Hecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1825.
- [29] M. A. Kienzler, A. Reiner, E. Trautman, S. Yoo, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17683.
- [30] M. Contel, J. Jime, A. Yamazawa, X. Liang, H. Asanuma, M. Komiyama, *Angew. Chem.* **2000**, 2446.
- [31] M. Petr, P. T. Hammond, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8880.
- [32] T. A. Singleton, K. S. Ramsay, M. M. Barsan, I. S. Butler, C. J. Barrett, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9860.
- [33] K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377.
- [34] Y. Orihara, A. Matsumura, Y. Saito, N. Ogawa, T. Saji, A. Yamaguchi, H. Sakai, M. Abe, *Langmuir* **2001**, *17*, 6072.
- [35] P. Li, L. Zhao, *Int. J. Pharm.* **2007**, *341*, 1.
- [36] M. L. Adams, A. Lavasanifar, G. S. Kwon, *J. Pharm. Sci.* **2003**, *92*, 1343.
- [37] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853.
- [38] W. C. Griffin, *J. Cosmet. Sci.* **1949**, *1*, 311.
- [39] F. M. Menger, A. L. Galloway, M. E. Chlebowski, *Langmuir* **2005**, *21*, 9010.
- [40] A. Tije, J. Verweij, W. Loos, A. Sparreboom, *Clin. Pharmacokinet.* **2003**, *42*, 665.

- [41] H. Gelderblom, J. Verweij, K. Nooter, A. Sparreboom, *Eur. J. Cancer* **2001**, *37*, 1590.
- [42] Alakhov V. Yu, Moskaleva E. Yu, E. V. Batrakova, A. V. Kabanov, *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 209.
- [43] B. Trappmann, K. Ludwig, M. R. Radowski, A. Shukla, A. Mohr, H. Rehage, C. Böttcher, R. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11119.
- [44] A. Richter, A. Wiedekind, M. Krause, T. Kissel, R. Haag, C. Olbrich, *Eur. J. of Pharm. Sci.* **2010**, *40*, 48.
- [45] H. Wang, *Curr. Opin. Colloid Int.* **2009**, *14*, 364.
- [46] J. Hilding, E. a. Grulke, Z. George Zhang, F. Lockwood, *J. Disper. Sci. Technol.* **2003**, *24*, 1.
- [47] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, *Science* **2002**, *297*, 593.
- [48] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9805.
- [49] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, D. E. Resasco, *J Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13357.
- [50] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 43.
- [51] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 269.
- [52] K. Yurekli, C. a Mitchell, R. Krishnamoorti, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9902.
- [53] R. Qiao, P. C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13656.
- [54] E. J. Wallace, M. S. P. Sansom, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 045101.
- [55] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, A. Bouwen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1105.
- [56] A. Setaro, C. S. Popeney, B. Trappmann, V. Datsyuk, R. Haag, S. Reich, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 147.
- [57] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *672*, 669–672.
- [58] K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker, *Nature* **2002**, *420*, 761.

- [59] K. H. Park, M. Chhowalla, Z. Iqbal, F. Sesti, *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 50212.
- [60] A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Hoenlein, F. Kreupl, M. Liebau, R. Martin, B. Rajasekharan, W. Pamler, R. Seidel, W. Steinhoegl, *Appl. Phys. A* **2005**, 80, 1141.
- [61] M. P. Anantram, F. Léonard, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, 69, 507.
- [62] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, a. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 29.
- [63] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *Chemphyschem* **2001**, 2, 78.
- [64] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon* **1995**, 33, 873.
- [65] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 91.
- [66] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787.
- [67] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 5647, 8839.
- [68] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Comm.* **1998**, 435.
- [69] G. Mercier, C. Hérold, J.-F. Marêché, S. Cahen, J. Gleize, J. Ghanbaja, G. Lamura, C. Bellouard, B. Vigolo, *New J. Chem.* **2013**, 37, 790.
- [70] M. S. Arnold, A. a Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. nanotechnol.* **2006**, 1, 60.
- [71] M. S. Strano, C. a Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, 301, 1519.
- [72] H. Kuhn, A. Ulman, *Supramolecular Assemblies: Vision and Strategy*. Vol 20 Academic Press, Boston, **1995**, pp 1.
- [73] M. Wyszogrodzka, R. Haag, *Langmuir* **2009**, 25, 5703.
- [74] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7155.
- [75] J. C. Love, L. A Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103.

- [76] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 399, 92.
- [77] J. J. Hickman, P. E. Laibinis, D. I. Auerbach, C. Zou, T. J. Gardner, G. M. Whitesides, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1992**, 357.
- [78] S. H. Chen, C. W. Frank, *Langmuir* **1989**, 5, 978.
- [79] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321.
- [80] P. Carro, E. Pensa, C. Vericat, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 2160.
- [81] C. Vericat, M. Vela, G. Andreasen, R. Salvarezza, F. Borgatti, R. Felici, T.-L. Lee, F. Renner, J. Zegenhagen, J. Martín-Gago, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 075506.
- [82] J. Gottschalck, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 784.
- [83] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 6242.
- [84] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.
- [85] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 733.
- [86] G. Poirier, E. Pylant, *Science*, **1996**, 272, 1145.
- [87] P. Maksymovych, D. Sorescu, J. Yates, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 146103.
- [88] R. Staub, M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, K. Leo, *Langmuir* **1998**, 14, 6693.
- [89] C. Kördel, C. S. Popeney, R. Haag, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 6584.
- [90] M. Wyszogrodzka, R. Haag, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9202.
- [91] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum 21. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [92] M. Pisa, F. Devi, I. Lacko, *Colloid Surface A* **2000**, 172, 139.
- [93] A. B. Mirgorodskaya, L. A. Kudryavtseva, N. N. Vylegzhanina, B. Z. Idiyatullin, Y. F. Zuev, *Russ. Chem. B+*, **2010**, 59, 790.
- [94] C. Kördel, A. Setaro, C. Popeney, P. Blümmel, S. Reich, *Nanoscale* **2012**, 4, 3029.

- [95] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **2002**, 298, 2361.
- [96] C. Kördel, *Switchable Biofunctional Surfaces Based on Azobenzene Glycerol Conjugates*, Master Thesis, Freie Universität Berlin, **2008**.
- [97] L. Cai, Y. Yao, J. Yang, D. W. Price, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2905.
- [98] C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, M. Weinelt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1831.
- [99] T. N. R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 489.
- [100] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8123.
- [101] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 130.
- [102] R. Hunter, M. Caira, N. Stellenboom, S. Bunte, *Tetrahedron* **2006**, 8268.
- [103] O. Nachtigall, Bachelor Thesis, Freie Universität Berlin, **2010**.
- [104] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 130.
- [105] F. Callari, S. Petralia, S. Sortino, *Chem. Comm* **2006**, 1, 1009.
- [106] W. C. Cromwell, K. Byström, M. R. Eftink, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 326.
- [107] M. T. Rojas, R. Koeniger, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 336.
- [108] S. Choi, J. Jang, Y. Kang, C. Lee, J. Kim, *Colloids Surface A* **2005**, 258, 31.
- [109] O. Nachtigall, Master Thesis, Freie Universität Berlin, **2013**.
- [110] F. Vollmer, S. Arnold, *Nat. Methods* **2008**, 5, 591.
- [111] F. Vollmer, D. Braun, a. Libchaber, M. Khoshsima, I. Teraoka, S. Arnold, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 4057.
- [112] V. M. N. Passaro, B. Troia, F. De Leonardis, *Sensor Actuat. B-Chem.* **2012**, 168, 402.
- [113] P. Dietrich, F. Michalik, R. Schmidt, C. Gahl, G. Mao, M. Breusing, M. B. Raschke, B. Priewisch, T. Elsässer, R. Mendelsohn, et al., *Appl Phys. A* **2008**, 93, 285.

- [114] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, W. Dehaen, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 1433.
- [115] W. R. Brode, I. L. Seldin, P. E. Spoerri, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 77, 2762.
- [116] J. Y. Kim, T. Fukuda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 446, 71.
- [117] F. Landi, C. M. Johansson, D. J. Campopiano, A. N. Hulme, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 56.
- [118] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Science* **2002**, 296, 1103.

7. Lebenslauf Christian Kördel

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten