

# Versuche zur photoschaltbaren Zelladhäsion auf Oberflächen

DISSERTATION



ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER  
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT  
DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL

VORGELEGT VON

MICHELLE DENISE HOLZ

KIEL 2014



Referent: Prof. Dr. R. Herges  
Korreferent: Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel  
Tag der mündlichen Prüfung: 07.08.2014  
Zum Druck genehmigt: 07.08.2014

gez. Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. Rainer Herges  
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
in der Zeit von  
2010 bis 2014 angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation im Sonderforschungsbereich 677  
"Funktion durch Schalten".



---

## Deklaration

---

Hiermit erkläre ich, Michelle Holz, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde von mir noch kein früherer Promotionsversuch unternommen.

(Michelle Holz)

Kiel, den 15. September 2014





---

## Kurzzusammenfassung

---

Auf Azobenzolen basierende, photoschaltbare Monolayer bieten die Möglichkeit einer direkten Kontrolle der Zelladhäsion auf Glas- oder Quarzoberflächen. Die direkte Kontrolle ergibt sich aus der Photoisomerisierung des Azobenzols, die eine gezielte (photochemische) Modifikation räumlich begrenzter Bereiche der Oberfläche ermöglicht.

Drei Hauptstrategien zur Kontrolle der Zelladhäsion wurden verfolgt:

### 1. Veränderung der Oberflächenbenetzung

Hervorgerufen durch unterschiedliche Dipolmomente der beiden Azobenzolisomere sollte die Oberflächenbenetzung gezielt geschaltet werden. Verstärkt werden sollte der Effekt durch den Einsatz (un)polarer terminaler Gruppen.

### 2. Schnell oszillierende Bewegung auf der Oberfläche

Werden Push-Pull-Azobenzole mit weißem Licht bestrahlt, so kommt es zu einer schnellen und kontinuierlichen Photoisomerisierung zwischen den Isomeren, die genutzt werden sollte um die Zelladhäsion zu mindern.

### 3. Zelladhäsionsliganden

Als Zelladhäsionsligand wurde ein cyclisches Pentapeptid (c(RGDfK)) ausgewählt, welches sich als Integrinligand in einem besonderen Grad durch seine hohe Aktivität und Selektivität für die  $\alpha v\beta 3$  und  $\alpha v\beta 5$  Integrine auszeichnet.



---

## Abstract

---

Photoswitchable monolayers of azobenzene derivatives mounted on glass, quartz or silicon surfaces could offer an effective control over cell adhesion. The light induced reversible *trans/cis*-isomerization of azobenzenes permits a precise temporal and spatial control of surface properties.

Three strategies were employed:

### 1. Switching of wettability

Upon isomerization of the azobenzene derivative, the surface wettability changes due to different dipole moments of the azobenzene isomers. This is especially the case when using (un)polar head groups.

### 2. Fast oscillations

Upon irradiation with white light, azobenzenes with push/pull substitution patterns are known to undergo a fast and continuous switching between their *cis*- and *trans*-isomers. Based on this effect the project aimed at building a fast oscillating monolayer on surfaces.

### 3. Integrin mediated adhesion

The immobilization of an arginine-glycine-aspartate (RGD) tripeptide sequence cell binding domain on surfaces offers the opportunity to target specific integrins of cells. The c(RGDfK) peptide was chosen as the head group for this purpose, due to its specific binding to  $\alpha v\beta 3$  and  $\alpha v\beta 5$  integrins.



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund . . . . .	1
1.2 Zielsetzung . . . . .	2
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Azobenzol als photoschaltbares System . . . . .	5
2.1.1 Die Isomere des Azobenzols . . . . .	5
2.1.2 Das UV/Vis Spektrum des Azobenzols . . . . .	6
2.1.3 Mechanismus der photochemischen <i>trans/cis</i> -Isomerisierung des Azobenzols . . . . .	8
2.1.4 Klassifizierung von Azobenzolen . . . . .	10
2.1.5 Synthesemethoden zur Darstellung von Azobenzolen . . . . .	12
2.2 Selbstorganisierende Monolayer (SAM) . . . . .	13
2.2.1 Herstellung von Alkylsiloxan-Monolayern . . . . .	14
2.2.2 Bildungsmechanismus von Alkylsiloxan-Monolayern . . . . .	16
2.2.3 Stabilität von Alkylsiloxan-Monolayern . . . . .	19
2.3 Methoden . . . . .	20
2.3.1 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der <i>cis</i> -Isomere . . . . .	20
2.3.2 Monolayercharakterisierung . . . . .	22
<b>3 Couplinglayer</b>	<b>27</b>
3.1 Benzylchloridlayer [BzCl] . . . . .	27

3.1.1	Darstellung . . . . .	29
3.1.2	Charakterisierung . . . . .	29
3.2	Azidlayer [N <sub>3</sub> ] . . . . .	31
3.2.1	Darstellung . . . . .	32
3.2.2	Charakterisierung . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Biorepulsive Monolayer</b>	<b>35</b>
4.1	Bekannte biorepulsive Verbindungen . . . . .	35
4.2	Synthese bioinertter Verbindungen . . . . .	38
4.2.1	(Propargyloxy)triglycerol ( <b>8</b> ) . . . . .	38
4.2.2	(Propargyloxy)hexa(ethylenglycol) ( <b>9</b> ) . . . . .	38
4.3	Dargestellte biorepulsive Monolayer . . . . .	39
4.3.1	Charakterisierung . . . . .	39
4.3.2	Zelladhäsionstest . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Schaltbare Hydrophobe/Hydrophile Azobenzolmonolayer</b>	<b>43</b>
5.1	Synthesen der Azobenzole mit hydrophober/hydrophiler Gruppe . . . . .	46
5.1.1	Azobenzole mit hydrophober Gruppe . . . . .	46
5.1.2	Azobenzole mit hydrophiler Gruppe . . . . .	48
5.2	Charakterisierung der hydrophilen/hydrophoben Azobenzole in Lösung . . . . .	49
5.2.1	UV/Vis-Spektren und Extinktionskoeffizienten . . . . .	49
5.2.2	<i>trans/cis</i> -Isomerisierung in Lösung . . . . .	51
5.3	Monolayer . . . . .	52
5.3.1	Darstellung und Nomenklatur der Monolayer . . . . .	52
5.3.2	UV/Vis-Spektren . . . . .	53
5.3.3	Besetzungsdichte . . . . .	55
5.3.4	Kontaktwinkel . . . . .	57
5.3.5	<i>trans/cis</i> -Isomerisierung auf der Oberfläche . . . . .	59
5.3.6	Schalten des Kontaktwinkels auf Oberflächen . . . . .	63
5.3.7	Reproduzierbarkeit der Besetzungsdichten . . . . .	64
5.3.8	Unabhängigkeit der Besetzungsdichten vom Trägermaterial . . . . .	66
5.4	Zelladhäsionstest . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Push-Pull-Azobenzol-Monolayer</b>	<b>69</b>
6.1	Beeinflussung der Zelladhäsion durch Push-Pull-Azobenzol-Monolayer . . . . .	70
6.2	Synthese der Push-Pull-Azobenzole . . . . .	72
6.2.1	Push-Pull-Azobenzole mit Alkylspacer . . . . .	72
6.2.2	Push-Pull-Azobenzole mit Oligo(ethylenglycol)spacer . . . . .	74

6.2.3	Vorarbeiten für Push-Pull-Azobenzole mit zweifacher Oligo- (ethylenglycol)kette . . . . .	76
6.2.4	Push-Pull-Azobenzole mit Propargylrest . . . . .	78
6.2.5	Push-Pull-Azobenzole mit Thiolgruppe . . . . .	78
6.3	Charakterisierung der Push-Pull-Azobenzole in Lösung . . . . .	80
6.3.1	UV/Vis-Spektren und Extinktionskoeffizienten . . . . .	80
6.4	Monolayer . . . . .	83
6.4.1	Darstellung und Nomenklatur der Monolayer . . . . .	83
6.4.2	UV/Vis-Spektren . . . . .	83
6.4.3	Besetzungsdichte . . . . .	86
6.4.4	Kontaktwinkel . . . . .	88
6.5	Zelladhäsionstest . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Peptid-funktionalisierte Azobenzol Monolayer</b>	<b>91</b>
7.1	Synthesen der Aktivester-funktionalisierten Azobenzole . . . . .	94
7.1.1	Synthese des <i>N</i> -Hydroxysuccinimidester-Azobenzols . . . . .	94
7.1.2	Synthese des <i>N</i> -Hydroxysuccinimidester-Push-Pull-Azobenzols . . . . .	95
7.2	Charakterisierung der <i>N</i> -Hydroxysuccinimidester und Säure- funktionalisierten Azobenzole in Lösung . . . . .	99
7.2.1	UV/Vis-Spektren und Extinktionskoeffizienten . . . . .	99
7.2.2	Thermische Halbwertszeiten der <i>cis</i> -Isomere . . . . .	100
7.2.3	Peptidkupplung in Lösung . . . . .	103
7.3	Monolayer . . . . .	105
7.3.1	Darstellung und Nomenklatur der Monolayer . . . . .	105
7.3.2	UV/Vis-Spektren . . . . .	106
7.3.3	Besetzungsdichte . . . . .	107
7.3.4	Stabilität der <i>N</i> -Hydroxysuccinimidesterazobenzol Monolayer . . . . .	109
7.3.5	Kontaktwinkel . . . . .	110
7.3.6	<i>trans/cis</i> -Isomerisierung auf der Oberfläche . . . . .	111
7.4	Gemischte Monolayer . . . . .	113
7.4.1	UV/Vis-Spektren . . . . .	113
7.4.2	Besetzungsdichte . . . . .	114
7.4.3	Kontaktwinkel . . . . .	117
7.4.4	<i>trans/cis</i> -Isomerisierung auf der Oberfläche . . . . .	119
7.5	Peptidkupplung auf Monolayern . . . . .	121
7.5.1	UV/Vis-Spektren . . . . .	121
7.5.2	Besetzungsdichte . . . . .	124
7.5.3	Kontaktwinkel . . . . .	125

7.5.4	<i>trans/cis</i> -Isomerisierung auf der Oberfläche . . . . .	125
7.6	Zelladhäsionstest . . . . .	127
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>139</b>
9.1	Hinweise zum experimentellen Teil . . . . .	139
9.1.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	139
9.1.2	Verwendete Lösungsmittel . . . . .	141
9.1.3	Verwendete Oberflächen . . . . .	142
9.1.4	Chromatographie . . . . .	142
9.1.5	Ultraschallbad . . . . .	143
9.1.6	Mikrowelle . . . . .	143
9.1.7	Plasmareiniger . . . . .	143
9.1.8	Glovebox . . . . .	143
9.1.9	Verwendete Geräte zur Analytik . . . . .	143
9.2	Synthesen . . . . .	146
9.2.1	Triglycerolderivate . . . . .	146
9.2.2	Oligo(ethylenglycol) . . . . .	149
9.2.3	Anilinderivate . . . . .	154
9.2.4	Azobenzole mit hydrophiler oder hydrophober Kopfgruppe . . . . .	161
9.2.5	Azobenzole für RGD Monolayer . . . . .	170
9.2.6	Push-Pull-Azobenzole . . . . .	174
9.2.7	Push-Pull-Azobenzole für RGD Monolayer . . . . .	183
9.2.8	Azobenzolthiole . . . . .	189
9.3	Oberflächenfunktionalisierung . . . . .	195
9.3.1	Reinigung der Oberflächen . . . . .	195
9.3.2	Couplinglayer . . . . .	195
9.3.3	Photoschaltbare Monolayer . . . . .	196
9.3.4	NHS-Aktivierung auf Oberflächen . . . . .	197
9.3.5	Peptidkupplung auf Oberflächen . . . . .	197
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>199</b>
10.1	Substanzverzeichnis . . . . .	199
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>204</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>225</b>



**Curriculum Vitae**

**227**



---

## Abkürzungsverzeichnis

---

$\lambda_{max}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\sigma_x$	Standardabweichung des Stichproben-Mittelwertes
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$N_A$	Avogadro-Konstante
$S$	Besetzungsdichte in Moleküle/nm <sup>2</sup>
M	Molarität; Stoffmengenkonzentration in mol pro l
<b>N</b>	Stichprobenumfang
<i>E</i> -Form	entgegengesetztes/ <i>trans</i> -Isomer
AcOH	Essigsäure
AcONa	Natriumacetat
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskop
alicy.	alicyclisch
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
bidest.	doppelt destilliert
c(RGDfK)	cyclo-(Arginin-Glycin-Asparaginsäure-D-Phenylalanin-Lysin)
CI	Chemische Ionisation
D	Asparaginsäure
d	Tage
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
Deform.	Deformationsschwingung
dest.	destilliertes

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

Disperse-Red1	2-(Ethyl(4-(2-(4-Nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethanol
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid
EI	Elektronenionisation
eq.	Moläquivalent
Et	Ethylrest
et al.	et alii
EZM	extrazelluläre Matrix
f	D-Phenylalanin
G	Glycin
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunden
halbkonz.	halbkonzentriert
HEG	Hexa(ethylenglycol)
Hz	Hertz
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
K	Lysin
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
konz.	konzentriert
KW	Kontaktwinkel in °
LED	Leuchtdiode
Lit.	Literatur
$M_w$	molare Masse
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
Max	Maximum
Me	Methylrest
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Min	Minium
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NEXAFS	<i>near-edge x-ray absorption fine structure</i> , Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
nm	Nanometer
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
nN	nano Newton
OEG	Oligo(ethylenglycol)
org.	organisch
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung
PEG	Poly(ethylenglycol)
PFA	Perfluoralkylketten
ppm	<i>parts per million</i>
pTsCl	4-Toluolsulfonylchlorid
pTsO	4-Toluolsulfonsäureester
pTsOH	4-Toluolsulfonsäure
quant.	quantitativ
R	Arginin
$R_f$	Retentionsfaktor
Raumtemp.	Raumtemperatur
Reaktionstemp.	Reaktionstemperatur
RGD	Aminosäuresequenz Arginin, Glycin und Asparaginsäure
Ring.	Ringschwingung
RT	Raumtemperatur
S	Serin
s	Sekunden
SAM	<i>self-assembled monolayer</i> , selbstorganisierende Monoschicht
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> , Rastertunnelmikroskopie
TEG	Tri(ethylenglycol)
Temp.	Temperatur
TG	Triglycerol
THF	Tetrahydrofuran
TsCl	4-Toluolsulfonylchlorid
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
v:v	Volumenverhältnis
Valenz.	Valenzschwingung
verd.	verdünnt
w/w	Massenprozent
wäs.	wässrig
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektrosko-

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

XRR                    pie  
                          *x-ray reflectometry*, Röntgenreflektometrie

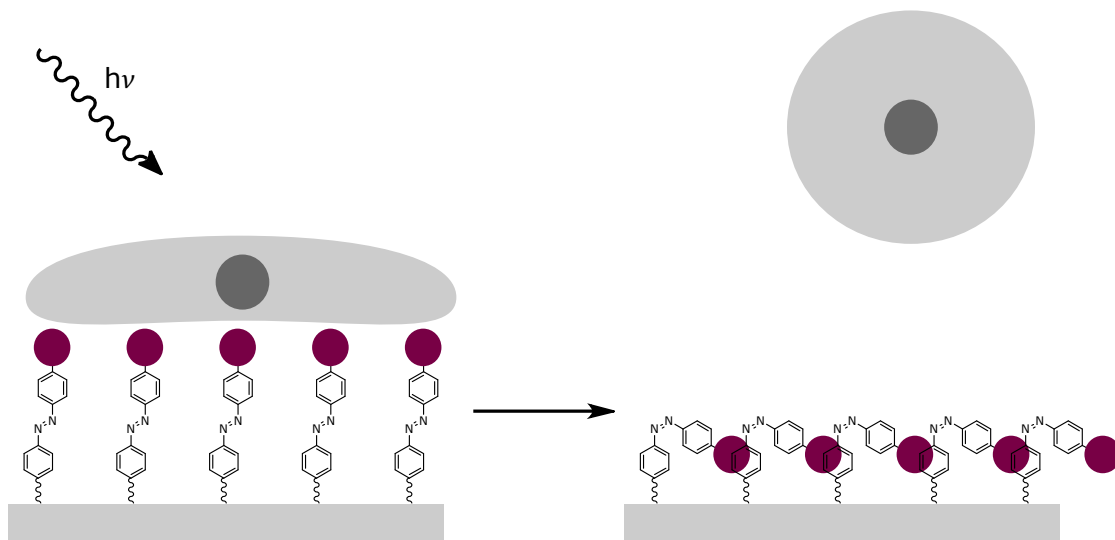
### 1.1 Hintergrund

Viele zelluläre Prozesse zwischen Zellen und ihrer Umgebung, der extrazellulären Matrix (EZM), sind bis heute ungeklärt<sup>[1]</sup>. Die Umgebung hat dabei einen massiven Einfluss auf die Entwicklung der Zellen<sup>[2,3]</sup>, so beeinflussen Änderungen in der Umgebung die Zellen unter anderem in ihrer Genexpression, Migration und Adhäsion<sup>[4]</sup>.

Damit eine Zelle mit der EZM wechselwirken kann, muss sie an dieser adhären. Diese Adhäsion von eukaryontischen Zellen im Organismus ist ein komplexer Prozess: Im ersten Schritt der Anlagerung wird dieser durch unspezifische Wechselwirkungen bestimmt, doch bereits nach wenigen Sekunden gehen Zelladhäsionsrezeptoren spezifische Bindungen mit Proteinen der EZM ein. Innerhalb von Minuten lagern sich die Zelladhäsionsrezeptoren (hauptsächlich Integrine) zu Adhäsionsclustern zusammen, den sogenannten Fokalkontakten. Diese fixieren zum einen die Zelle an der EZM<sup>[5,6]</sup> und zum anderen versorgen sie die Zelle mit Informationen über den Zustand der EZM (Signalübertragung)<sup>[7,8]</sup>. Obwohl mittlerweile der molekulare Aufbau der Integrine weitgehend aufgeklärt ist<sup>[9,10]</sup>, steht die Erforschung der Signalübertragung, der supramolekularen Anordnung im Fokalkontakt sowie der Bindungsdynamik noch am Anfang<sup>[11,12]</sup>. Die vollständige Aufklärung der zellulären und molekularen Mechanismen der Zelladhäsion ist, vor allem in der Medizin, von großer Bedeutung: zum Beispiel bei der Therapie und Vorbeugung von Krankheiten, oder der Gewebezüchtung durch eine gerichtete Kultivierung von Zellen (*tissue engineering*)<sup>[13–15]</sup>. Die hohe Komplexität der natürlichen EZM erschwert jedoch die Zuordnung bestimmter Änderungen in der

EZM zu einer bestimmten Reaktion der Zelle und somit den Erkenntnisgewinn über die Funktionsweise der Zelladhäsion<sup>[16,17]</sup>. Daher wurden in den letzten Jahren vielerlei Bestrebungen unternommen künstliche Oberflächen herzustellen auf denen sich die Zelladhäsion durch einen äußeren Stimulus gezielt beeinflussen lässt<sup>[7,16,18-20]</sup>.

## 1.2 Zielsetzung



In Rahmen dieser Arbeit sollen Oberflächen entwickelt werden, die neben einer dynamischen auch eine reversible Kontrolle über die Zelladhäsion ermöglichen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit die Reaktionszeit von Zellen auf Änderungen der Oberflächengegebenheiten zu untersuchen. Zudem können neue Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie schnell sich die Fokalkontakte lösen und wie schnell sie sich erneut an den zuvor abgelösten Stellen bilden. Als externer Stimulus wurde Licht ausgewählt, da dieser, anders als zum Beispiel eine Temperaturänderung, ein viel definierteres räumliches und zeitliches Schalten der Zelladhäsion ermöglicht. Beispielsweise kann durch den Einsatz von Photomasken die Umgebung der Zelle im Mikrometerbereich verändert werden. Dadurch kann untersucht werden, inwiefern lokale Änderungen in einer Teilumgebung der Zelle Auswirkungen auf die Adhäsion der gesamten Zelle haben. Die Zelladhäsionsstudien auf den hergestellten photoschaltbaren Oberflächen werden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel (Institut für Materialwissenschaft, Universität Kiel) im Rahmen des SFB677 in einem Kooperationsprojekt durchgeführt<sup>[21]</sup>.



Als Photoschalter wurde die Klasse der Azobenzole ausgewählt, da bekannt ist, dass durch ihre Fixierung auf Oberflächen, zum Beispiel in Form von Azobenzolmonolayern, Oberflächeneigenschaften reversibel, mittels der *trans/cis*-Isomerisierung, geschaltet werden können<sup>[22,23]</sup>. Ziel ist es Azobenzole bzw. Azobenzolmonolayer zu entwickeln, die das Potenzial haben die Zelladhäsion dynamisch zu kontrollieren. Als Trägermaterial wurden Glas und Quarz ausgewählt. Ein Vorteil bei der Verwendung von diesen Siliciumoxid-basierten Oberflächen ist, dass die Azobenzole im Monolayer genügend Raum haben für eine ungehinderte *trans/cis*-Isomerisierung<sup>[24]</sup>. Aus diesem Grund reichen, verglichen mit Azobenzolmonolayern auf Gold, deutlich geringere Belichtungszeiten und Lichtintensitäten aus um den Monolayer zu schalten<sup>1</sup>. Eine schnelle Isomerisierung ist in Bezug auf die anstehenden Zellstudien von großem Vorteil, da bei Zellen durch zu lange Belichtungszeiten und zu hohe Intensität des verwendeten Lichts phototoxische Effekte auftreten können, die die Zellen irreversibel beschädigen und abtöten<sup>[16]</sup>. Zusätzlich erlaubt die Transparenz des Trägermaterials eine unkomplizierte und schnellere Untersuchung der Adhäsionseigenschaften durch die geplanten licht- und kraftmikroskopischen Methoden<sup>[21]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Hauptstrategien verfolgt, um die Zelladhäsion photochemisch durch Azobenzolmonolayer auf Siliciumoxid zu beeinflussen:

1. Kontrolle der Zelladhäsion durch Veränderung der Oberflächenbenetzung:

Durch die Synthese von Azobenzolen mit hydrophilen bzw. hydrophoben Gruppen und Verankerung auf Oberflächen soll die Benetzbarkeit einer Oberfläche mittels einer photochemischen Isomerisierung der Azobenzolmoleküle geändert werden (Kapitel 5).

2. Kontrolle der Zelladhäsion durch schnell oszillierende Bewegungen auf der Oberfläche:

Es sollen Push-Pull-Azobenzole synthetisiert und auf den bereits erwähnten Oberflächen verankert werden. Durch die Belichtung kommt es zu einer kontinuierlichen Konfigurationsänderung der Push-Pull-Azobenzole, welche in einer Bewegung im Pico- bis Millisekundenbereich auf der Oberfläche resultiert (Kapitel 6).

---

<sup>1</sup>Ab einer Besetzungsdichte von etwa 2.5 Moleküle/nm<sup>2</sup> kann die *trans/cis*-Isomerisierung auf Oberflächen stark behindert werden<sup>[23]</sup>.

### 3. Kontrolle der Zelladhäsion durch Zelladhäsionsliganden:

Durch die Synthese und Oberflächenfixierung von Azobenzolen, die mit einem Zelladhäsionsliganden funktionalisiert sind, der das RGD-Motiv aufweist, soll die spezifische Integrin-vermittelte Adhäsion von Zellen beeinflusst werden. Liegt das Azobenzol als *trans*-Isomer vor, ist das RGD-Motiv für die Zellen auf der Oberfläche zugänglich, während es und beim *cis*-Isomer im Monolayer verborgen wird. Neben diesem statischen Ansatz sollen auch Push-Pull-Azobenzole mit dem RGD-Motiv funktionalisiert werden, um die schnelle mechanische Stimulation einzelner Integrine untersuchen zu können (Kapitel 7).

### 2.1 Azobenzol als photoschaltbares System

Erstmals 1834, nahezu zeitgleich von MITSCHERLICH<sup>[25,26]</sup> und DEMSELBEN<sup>[27]</sup>, wurde von der Synthese des Azobenzols durch die Reduktion von Nitrobenzol berichtet. MITSCHERLICH bezeichnete diese neue Substanz als Stickstoffbenzid<sup>1[25,26]</sup>, doch das Potenzial dieser Verbindung als Photoschalter blieb noch lange verborgen.

Erst nach über einem Jahrhundert, im Jahr 1937, gelang es HARTLEY das *cis*-Isomer zu isolieren und somit die lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung des Azobenzols nachzuweisen<sup>[29]</sup>. Durch seine Entdeckung war der Grundstein für den Siegeszug des Azobenzols als Photoschalter gelegt. Heute, annähernd 180 Jahre später, hat sich aus MITSCHERLICH'S Stickstoffbenzid eine der größten und meist studierteste Klasse von photoschaltbaren Molekülen entwickelt<sup>[30–36]</sup>.

#### 2.1.1 Die Isomere des Azobenzols

Das *trans*-Isomer ist das thermodynamisch stabilere Isomer des Azobenzols, wobei die Energiedifferenz zwischen den Isomeren etwa  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  beträgt<sup>[35,37,38]</sup>. Die benötigte Anregungsenergie zum Erreichen des photoangeregten Zustandes liegt bei etwa  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[35,37,38]</sup>. Daraus folgt, dass bei Dunkelheit im thermodynamischen Gleichgewicht das *trans*-Isomer die dominierende Spezies mit einem Anteil von über 99.99% ist.

---

<sup>1</sup>Der heute Begriff vom Azobenzol wurde erst 1856 von NOBEL geprägt<sup>[28]</sup>.

Das *cis*-Isomer der Azobenzole kann typischerweise gebildet werden, indem mit Licht zwischen 320–380 nm bestrahlt wird. Die Reaktion ist reversibel und das *trans*-Isomer kann sowohl durch Bestrahlung mit Licht von 400–470 nm, als auch thermisch zurückerhalten werden, wobei die Energiebarriere der thermischen Isomerisierung bei etwa  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  liegt<sup>[39,40]</sup>. Bei den meisten Azobenzolen verläuft der Prozess der photochemischen Isomerisierung sehr schnell innerhalb von Picosekunden ab<sup>[41,42]</sup>, wohingegen das thermische Zurückschalten deutlich länger dauert und zwischen Millisekunden und Tagen liegen kann<sup>[35]</sup>.

Die beiden Isomere des Azobenzols unterscheiden sich nicht nur in ihrer Molekülgeometrie, auch die Dipolmomente oder die UV/Vis-Spektren<sup>[43,44]</sup> sind unterschiedlich. So ist das *trans*-Isomer planar mit einem Dipolmoment von annähernd Null<sup>[34,45]</sup>, während bei dem *cis*-Isomer der zweite Phenylring um  $53.3^\circ$  aus der Molekülebene heraus gedreht ist (siehe Abbildung 2.1)<sup>[46]</sup>. Dies lässt sich zurückführen auf die sterischen Abstoßungen, hervorgerufen durch die *ortho*-Wasserstoffatome der benachbarten Phenylringe. Die Änderung der Molekülgeometrie kann sehr gut im  $^1\text{H-NMR}$  beobachtet werden, da das Signal des *cis*-Isomers deutlich weiter hochfeldverschoben erscheint als das des *trans*-Isomers<sup>2</sup>.

Neben der Molekülgeometrie und dem Dipolmoment hat sich auch die Distanz zwischen den Kohlenstoffatomen in *para*-Position der beiden Phenylringe um  $3.5 \text{ \AA}$  verkürzt<sup>[47–49]</sup>. Vor allem diese Geometrieänderung, aber auch die damit einhergehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften, sind die ausschlaggebenden Gründe dafür, dass Azobenzole als Photoschalter in den vielfältigsten Anwendungsgebieten eingesetzt werden können<sup>[22]</sup>.

### 2.1.2 Das UV/Vis Spektrum des Azobenzols

Um das UV/Vis-Spektrum, die daraus resultierende Farbigkeit und letztlich auch die Isomerisierung des Azobenzols zu verstehen, ist eine Kenntnis über die angeregten Zustände notwendig. Das Azobenzol weist drei charakteristische Absorptionsbanden auf, die im sichtbaren- und nahen UV-Spektrum liegen und den Übergängen in elektronisch angeregte Zustände zugeordnet werden können<sup>[50–52]</sup>.

Die Azogruppe beinhaltet zwölf Elektronen, von denen vier die Sigmabindungen ( $\sigma$ ) zu den Phenylsubstituenten ausbilden. Entscheidend für die Photochemie des Azobenzols sind jedoch die freien Elektronenpaare am Stickstoff, die in den n-Orbitalen zu finden sind, sowie die Elektronen die die  $\pi$ -Bindung ausbilden<sup>[36]</sup>. Daraus ergeben sich die elek-

---

<sup>2</sup>Verantwortlich hierfür ist eine geometriebedingte Wechselwirkung zwischen dem Ringstromeffekt des benachbarten Phenylringes auf die Phenylwasserstoffatome des anderen Phenylrings. Siehe auch Abschnitt 2.3.1, Seite 21.

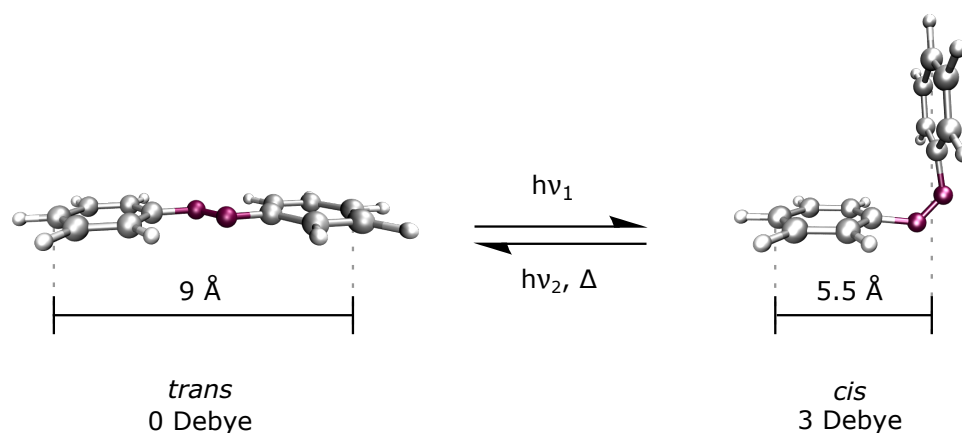


Abbildung 2.1: *trans/cis*-Isomerisierung des Azobenzols. Dargestellt sind der Bindungsabstand der jeweiligen Kohlenstoffatome in *para*-Position und das Dipolmoment des jeweiligen Isomeres (Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: weiß, Stickstoff: lila).

tronischen Übergänge  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  welche im UV/Vis-Spektrum eines Azobenzols in der Abbildung 2.2 entsprechend gekennzeichnet sind. Der elektronische Übergang vom höchsten besetzten Molekülorbital in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (HOMO-LUMO Übergang) entspricht beim Azobenzol dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt bei den *trans*-Isomeren von Azobenzolen typischerweise zwischen 380-520 nm<sup>[53]</sup> und weist von allen Übergängen die geringste Intensität auf. Dies liegt daran, dass dieser Übergang formal symmetrieverboten ist. Dennoch besitzt dieser Übergang einen erstaunlich hohen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) von etwa  $400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[54]</sup>. Erklären lässt sich dies durch eine vibronische Kopplung<sup>[55]</sup> zwischen dem symmetrieverbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ - und dem symmetrieerlaubten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang<sup>[56]</sup>. Bei den *cis*-Isomeren ist der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu kleiner Wellenlänge verschoben (hypsochrome- bzw. Blauverschiebung) und nicht länger symmetrieverboten. Daher liegt auch im Vergleich zum *trans*-Isomer, wie in Abbildung 2.2 zu erkennen, eine höhere Intensität vor ( $\epsilon \approx 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[54]</sup>). Der intensivste Elektronenübergang ( $\epsilon \approx 20000\text{-}30000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ist der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der bei den *trans*-Isomeren von Azobenzolen zwischen 250-370 nm liegt<sup>[54]</sup>. Bei den *cis*-Isomeren ist dieser Übergang stark blauverschoben und liegt zwischen 150-260 nm außerdem weist er eine deutlich geringere Intensität auf ( $\epsilon \approx 7000\text{-}10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[54]</sup>). Die Energiedifferenz zwischen den  $\sigma$ - und den  $\sigma^*$ -Orbitalen ist sehr groß, weshalb dieser Übergang erst unterhalb einer Wellenlänge von 280 nm im UV/Vis-Spektrum zu beobachten ist.

Die genaue Lage und Form der Absorptionsbanden von Azobenzolen hängt stark vom Substitutionsmuster an den Phenylringen ab<sup>[57-65]</sup>. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass Substituenten, die eine größere Elektronegativität als Wasserstoff besitzen, durch ihren

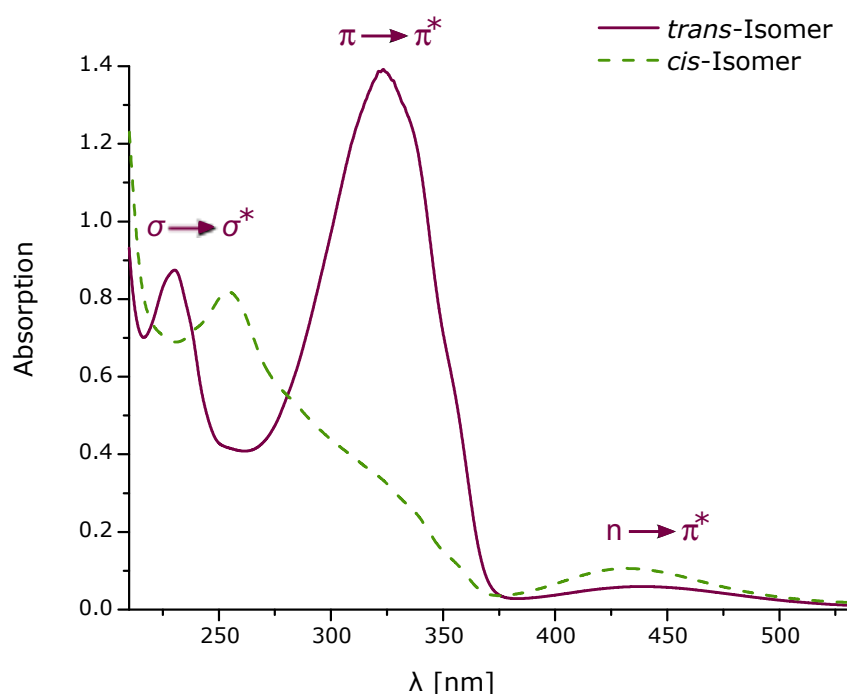


Abbildung 2.2: Charakteristisches Absorptionsspektrum des *trans*- und *cis*-Isomers einer Azoverbindung in Lösung.

negativen induktiven Effekt zu einer Blauverschiebung der elektronischen Übergänge führen, wohingegen Substituenten mit einem positiven induktiven Effekt eine Rotverschiebung erzeugen<sup>[35,46]</sup>. Neben dem induktiven Effekt hat auch der mesomere Effekt eine entscheidende Auswirkung auf die Lage der elektronischen Übergänge<sup>[35,46]</sup>: Beispielsweise kann eine Aminogruppe in *para*-Position zu einer Rotverschiebung führen<sup>[35,46]</sup>. Wird nun aber am gegenüberliegenden Phenylring in *para*-Position eine Nitrogruppe als elektronenziehende Gruppe eingeführt, kommt es zu keiner Blauverschiebung, sondern zu einer noch stärkeren Rotverschiebung<sup>[35,46]</sup>. Azobenzole, die ein solches Substitutionsmuster aufweisen, werden als Push-Pull-Azobenzole bezeichnet<sup>3</sup>.

### 2.1.3 Mechanismus der photochemischen *trans/cis*-Isomerisierung des Azobenzols

Seit der Entdeckung der *trans/cis*-Isomerisierung durch HARTLEY<sup>[29]</sup> im Jahre 1937 wurden der Rotations-, Inversionsmechanismus, sowie die Mischformen simultane Inversion- und inversionsgestützter Rotationsmechanismus als mögliche Mechanismen für die Photoisomerisation vorgeschlagen<sup>[66–69]</sup>.

Beim Rotationsmechanismus ändert sich nur der C-N-N-C Diederwinkel während der

<sup>3</sup>Siehe auch Abschnitt 2.1.4, Seite 10.

N-N-C Winkel konstant bei  $\approx 120^\circ$  bleibt<sup>[68]</sup>. Während der Rotation wird die Stickstoffdoppelbindung zu einer Einfachbindung. Der Inversionsmechanismus hingegen verläuft über die Änderung eines N-N-C Winkels, der im Übergangszustand  $180^\circ$  erreicht. Daher muss ein sp hybridisiertes Stickstoffatom, der sonst sp<sup>2</sup> hybridisierten Stickstoffatome, in der Azogruppe vorliegen. Das Azobenzol bleibt während der Isomerisierung planar bis sich kurz vor Ende aufgrund sterischer sowie elektronischer Abstoßungen, beide Phenylringe aus der Ebene heraus drehen<sup>[67]</sup>. Bei der simultanen Inversion ändern sich beide N-N-C Winkel, sodass ein linearer Übergangszustand mit zwei sp hybridisierten Stickstoffatomen vorliegt<sup>[69]</sup>. Eine Kombination aus Inversion und Rotation beschreibt der inversionsgestützte Rotationsmechanismus. Aufgrund der Rotation muss wieder eine Einfachbindung zwischen den Stickstoffatomen im Übergangszustand vorliegen, während es gleichzeitig zu einer großen Änderung im C-N-N-C Diederwinkel und einer kleineren Änderung des N-N-C Winkels kommt<sup>[70]</sup>. Die Relaxation aus allen vier Übergangszuständen kann entweder zurück zum *trans*-Isomer führen oder beim *cis*-Isomer enden. Daher sagen alle vier Mechanismen ein photostationäres Gleichgewicht mit einem Mix von *trans*- und *cis*-Isomeren nach der Belichtung voraus<sup>[70]</sup>.

Welcher Mechanismus vorliegt hängt stark von dem Substitutionsmuster der Phenylringe des Azobenzols und der elektronischen Anregung ab<sup>[38, 39, 56, 66, 70–82]</sup>. Daneben hat auch das Lösungsmittel einen dramatischen Einfluss auf den Mechanismus: So verläuft die Relaxation vom unsubstituierten Azobenzol in *n*-Hexan nach dem Rotationsmechanismus in Tetrachlormethan, Ethanol und Glycerol aber nach dem simultanen Inversionsmechanismus<sup>[71, 72, 77, 83]</sup>.

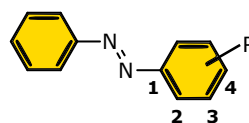
## 2.1.4 Klassifizierung von Azobenzolen

Neben den bereits zuvor diskutierten Mechanismen der Isomerisierung ist auch die Geschwindigkeit der thermischen *cis* → *trans*-Isomerisierung und die Lage Gleichgewichts stark abhängig vom Substitutionsmuster der Phenylringe eines Azobenzolderivates. Zusätzlich existieren zahlreiche weitere Faktoren wie pH-Wert, Temperatur, Druck und Lösungsmittel<sup>[70]</sup>. Aus diesem Grund ist die Erforschung des Einflusses dieser Faktoren auf die Photoisomerisierung des Azobenzols Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen<sup>[65, 84–88]</sup>.

Die Abhängigkeit der Rate der thermischen *cis* → *trans*-Isomerisierung durch Substituenteneffekte steht in direkter Korrelation mit der Lage der elektronischen Übergänge. Daher teilte RAU<sup>[56]</sup> 1990 die Azobenzole nach der Lage ihrer elektronischen Übergänge ( $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$ ) in drei Gruppen ein:

### 1. Azobenzoltyp

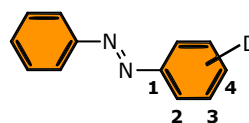
Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt im UV-Bereich zwischen 300-350 nm und der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt mit geringer Intensität im sichtbaren Bereich. Azobenzole dieses Typs weisen eine gelbe Farbe auf und die thermische *cis* → *trans*-Isomerisierung verläuft innerhalb von Stunden bis Tagen<sup>[39, 71, 80–82]</sup>. Die elektronische Natur der Phenylringe ähnelt dem des einfachen Azobenzols.



R= Alkyl, Aryl, Halogene, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Amide, Nitrile, Nitro, 3-Amino, 3-Alkoxy<sup>[70]</sup>.

### 2. Aminoazobenzoltyp

Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist zum sichtbaren Bereich verschoben und es kommt zur teilweisen Überschneidung mit dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Die Azobenzole dieses Typs weisen eine orange Farbe auf und die thermische *cis* → *trans*-Isomerisierung ist deutlich schneller als bei dem Azobenzoltyp<sup>[81, 89]</sup>. Sie verläuft im Allgemeinen über den Rotations- oder Inversionsmechanismus<sup>[90, 91]</sup>. In Extremfällen kann die thermische *cis* → *trans*-Isomerisierung innerhalb von Millisekunden bis Sekunden verlaufen. Dieser Fall tritt bei Azobenzolen mit starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auf<sup>[89]</sup>.

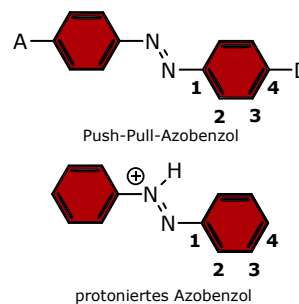


D= 2- oder 4- : Amino, Hydroxy, Alkoxy<sup>[70]</sup>.



### 3. Pseudostilbentyp

Der Pseudostilbentyp umfasst zwei Klassen von Azobenzolen. Zum einen die protonierten Azobenzole und zum anderen die Push-Pull-Azobenzole. Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist stärker zum langwelligen sichtbaren Bereich verschoben als der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, sodass es zu einer (teilweisen) Überlappung der Banden kommt. Die Azobenzole dieses Typs weisen eine rote Farbe auf und die thermische *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Isomerisierung verläuft innerhalb von Millisekunden bis Sekunden<sup>[81, 92, 93]</sup>. Bei den protonierten Azobenzolen kann es durch die Beleuchtung zu einer intramolekularen Cyclisierung kommen



D= Amino, Alkoxy

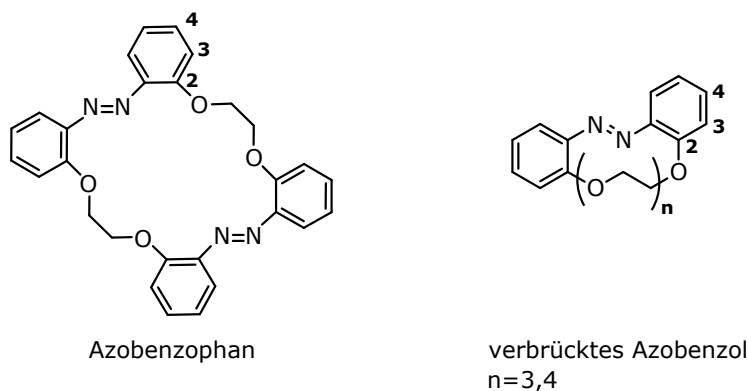
A= Nitro, Carbonsäure, Nitril<sup>[70]</sup>.

bei der Benzo-[c]-cinnolin entsteht, welches jedes weitere Schalten verhindert<sup>[94, 95]</sup>. Bei den Push-Pull-Azobenzolen weist das Azobenzol aufgrund seines Elektronendonator- (D, Push) und Elektronenakzeptor-Substituenten (A, Pull) eine stark asymmetrische Elektronenverteilung auf, was eine hohe Polarisierbarkeit und ein großes Dipolmoment zur Folge hat. Darauf beruhend verlaufen bei Push-Pull-Azobenzolen generell die Isomerisationen (thermisch, photoangeregt) nach dem Rotationsmechanismus unabhängig vom Lösungsmittel<sup>[96–100]</sup>.

Die starken Unterschiede in den Raten der thermischen *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Isomerisierung beruhen auf der Delokalisierung der Elektronen der Stickstoffdoppelbindung der Azogruppe durch die mesomeren Effekte der Substituenten. Je stärker die Substituenten durch Mesomerie zu einem Einfachbindungscharakter der Azogruppe beitragen, desto höher wird die Rate. Zudem führt der einhergehende höhere Dipolcharakter eines Azobenzols zu einer Erniedrigung der Energiebarriere der thermischen *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Isomerisierung<sup>[22]</sup>.

Eine weitere Klasse von Azobenzolen sind die **sterisch gehinderten Azobenzole**, zu welchen unter anderem die Azobenzophane und die verbrückten Azobenzole zählen. Bei den Azobenzophanen sind zwei Azobenzole über zwei oder mehrere Brücken miteinander verknüpft<sup>[66, 101]</sup>, wohingegen bei den verbrückten Azobenzolen die beiden Phenylringe eine weitere Verknüpfung aufweisen (Abbildung 2.3). Diese Verbrückung kann in 4-Position, 3-Position oder 2-Position liegen. Als Brücke wurden unter anderem Peptide<sup>[102, 103]</sup>, Kronenether<sup>[101, 104–106]</sup> oder unsubstituierte Alkanketten<sup>[107–111]</sup> verwendet.

Azobenzole dieser Klasse weisen, obwohl eine sterische Hinderung im Molekül vor-

Abbildung 2.3: Sterisch gehinderte Azobenzole<sup>[101]</sup>.

liegt, oft eine deutlich höhere Quantenausbeute in den Schaltprozessen auf als die entsprechenden ungehinderten Azobenzolderivate<sup>[73, 79, 107, 112–126]</sup>.

### 2.1.5 Synthesemethoden zur Darstellung von Azobenzolen

Aufbauend auf die Reduktion von Nitrobenzol<sup>[25–27]</sup>, die als erste Synthese vom Azobenzol gilt, wurde eine Vielzahl von weiteren Synthesestrategien entwickelt<sup>[30, 33]</sup>:

Die drei bekanntesten Methoden<sup>4</sup> zur Darstellung unsymmetrischer Azobenzole sind die Azokupplung (Kupplung zwischen einem Diazoniumsalz und einem aktivierten Aromaten)<sup>[127–131]</sup>, die Mills Reaktion (Reaktion zwischen aromatischer Nitrosoverbindung und einem Anilinderivat)<sup>[132, 133]</sup> und die Wallach Reaktion (Überführung eines Azoxybenzens in ein 4-Hydroxyazobenzolderivat)<sup>[134, 135]</sup>. Daneben haben sich zur Darstellung symmetrischer Azobenzole unter anderem die oxidative Kupplung zweier Anilinderivate, sowie die reduktive Kupplung zweier Nitrobenzolderivate etabliert<sup>[30, 33]</sup>.

<sup>4</sup>Eine ausführliche Übersicht über die Synthesestrategien von Azobenzolen sind in den Aufsätzen von MARINO<sup>[30]</sup> und LEN et al.<sup>[33]</sup> zusammengestellt.

## 2.2 Selbstorganisierende Monolayer (SAM)

Die Herstellung von molekularen Monolayern ist eine etablierte Methode zur gezielten Funktionalisierung von Oberflächen<sup>[136]</sup>. Der molekulare Monolayer misst selber nur wenige Nanometer, vermag aber dennoch die Eigenschaften einer Oberfläche komplett zu ändern. Spontan durch Chemisorption auf einer Substratoberfläche gebildete Monolayer werden als *self-assembled-monolayer* (SAM)<sup>5</sup> bezeichnet. Durch diesen spontanen Prozess entstehen zweidimensionale Strukturen mit einer hohen inneren Ordnung sowie definierter Schichtdicke im Nanometerbereich.

Die bekanntesten Methoden zur Herstellung von SAMs sind die Chemisorption von Alkylthiolen oder Disulfiden an Goldoberflächen<sup>[139,140]</sup>. Eine weitere Methode ist die Reaktion von Alkyltrichlorsilanen oder Alkyltrialkoxysilanen auf Siliciumoxid basierenden Oberflächen wie z.B. aktivierten Silicium, Glas und Quarz<sup>[141,142]</sup>. Daneben gibt es eine ganze Reihe weiterer Metall- und Oxidoberflächen, sowie Substanzklassen mit denen sich SAMs herstellen lassen<sup>[136,141,143–156]</sup>.

Die breite Anwendung der SAMs über die Reaktion zwischen Alkanthiolen und Gold beruht nicht nur auf der einfacheren Herstellung dieser SAMs<sup>[157]</sup>, sondern vor allem auf der Möglichkeit diese Monolayer mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) zu charakterisieren. Zusätzlich sind Goldkristalle im Idealfall atomar glatt und chemisch inert. Allerdings sind Alkanthiol SAMs weniger stabil als Alkylsiloxan-Monolayer auf Oxidoberflächen<sup>[158]</sup>. Alkylsiloxan-Monolayer ermöglichen durch ihre physikalische und chemische Stabilität zum einen eine leichtere Handhabung der Oberflächen nach der Herstellung, zum anderen eine spätere umfassende chemische Modifikationen der Oberfläche, ohne, dass dabei Defekte im SAM auftreten<sup>[159–166]</sup>. Darüber hinaus können SAMs auf technologisch relevanten Oberflächen wie Glas oder Silizium hergestellt werden. Daraus ergibt sich eine breite Anwendung in der Mikroelektronik, Optoelektronik, Dünnschichttechnologie, Biosensorik, Zelladhäsion und viele weitere Gebiete<sup>[167–174]</sup>.

Die Verwendung von Quarz und Glas als Trägersubstrat erlaubt ferner die Verwendung der UV/Vis-Spektroskopie in Durchsicht als robuste Methode zur Oberflächencharakterisierung, welche gerade zum Nachweis von Azobenzolen auf Oberflächen und deren Schaltverhalten eine ideale Methode darstellt. Aufgrund dieser Vorteile wurde in dieser Arbeit ausschließlich mit Alkylsiloxan-Monolayern auf Glas und Quarz gearbeitet.

---

<sup>5</sup>Der Begriff *self-assembled monolayer* wurde zum ersten Mal 1983 in einem Bericht der Zeitschrift *New Scientist*<sup>[137]</sup> erwähnt welcher über die Arbeit von SAGIV et al.<sup>[138]</sup> berichtet.

### 2.2.1 Herstellung von Alkylsiloxan-Monolayern

SAGIV beschrieb 1980 erstmals die Herstellung von Monolayern auf Siliciumoxid basierenden Oberflächen über die Reaktion zwischen einer Glasoberfläche und einem Alkantrichlorsilan<sup>[141]</sup>. Auf diese Arbeit aufbauend legten Sagiv und Mitarbeiter in den achtziger Jahren<sup>[138, 141, 166, 175–179]</sup> den Grundstein für die heutige Vielfalt an Alkylsiloxan-basierten Monolayern<sup>[159]</sup>.

Moleküle, welche für die Herstellung von Alkylsiloxan-Monolayern verwendet werden, sind nach ASWAL et al.<sup>[167]</sup> aus drei charakteristischen Bestandteilen aufgebaut:

- **Kopfgruppe SiX<sub>3</sub> (X = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl):**

Die kovalente Bindung zur Oberfläche wird über die Trichlor-, Trimethoxy-, oder Triethoxysilangruppe ausgebildet<sup>[147]</sup>. Es handelt sich um eine exotherme Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von 40-45 kcal mol<sup>-1</sup>.

- **Spacer: Alkylkette (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> oder Phenylring:**

Durch van-der-Waals und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Spacern kommt es zur Ausbildung eines Monolayers. Dieser Prozess ist exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von < 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Der Grad der Ordnung ist abhängig von dem Abstand der einzelnen Silane auf der Oberfläche, sowie von der Struktur des Spacers<sup>[171]</sup>. Der Winkel  $\Phi$ , Winkel zwischen der Alkylkette und Oberflächennormalen (Abbildung 2.4) ist stark abhängig von der Besetzungsdichte. Bei einer hohen Besetzungsdichte ist der Winkel klein, wohingegen er bei einer geringen Besetzungsdichte sehr groß sein kann, da die Alkylketten ungeordnet auf der Oberfläche liegen.

- **Terminale Oberflächengruppe Y:**

Die terminale Oberflächengruppe ist bestimmend für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberfläche. Darüber hinaus kann sie weitere chemische Reaktionen auf der Oberfläche erlauben und somit dazu genutzt werden eine weitere chemische Funktionalisierung auf der Oberfläche durchzuführen<sup>6</sup>.

Die Chemisorption auf Siliziumoxid über Silane ist einfach zu erreichen: Der erste Schritt ist immer die Aktivierung des Trägersubstrats. Durch die Aktivierung des Siliciums bzw. der Siliciumoxidoberfläche wird diese gereinigt und eine hohe Dichte an Hydroxidgruppen auf der Oberfläche erreicht<sup>[181]</sup>. Es wird zwischen zwei Arten von Hydroxidgruppen auf der Oberfläche unterschieden: die geminalen und vicinalen Silanolgruppen. Bei den

---

<sup>6</sup>Oberflächengruppen sind z.B. Brom, Amin, Cyano und viele mehr. Die Aufsätze von Schubert et al.<sup>[159]</sup> und GOODING et al.<sup>[180]</sup> geben einen guten Überblick über gängige Oberflächenreaktionen zur weiteren Funktionalisierung.

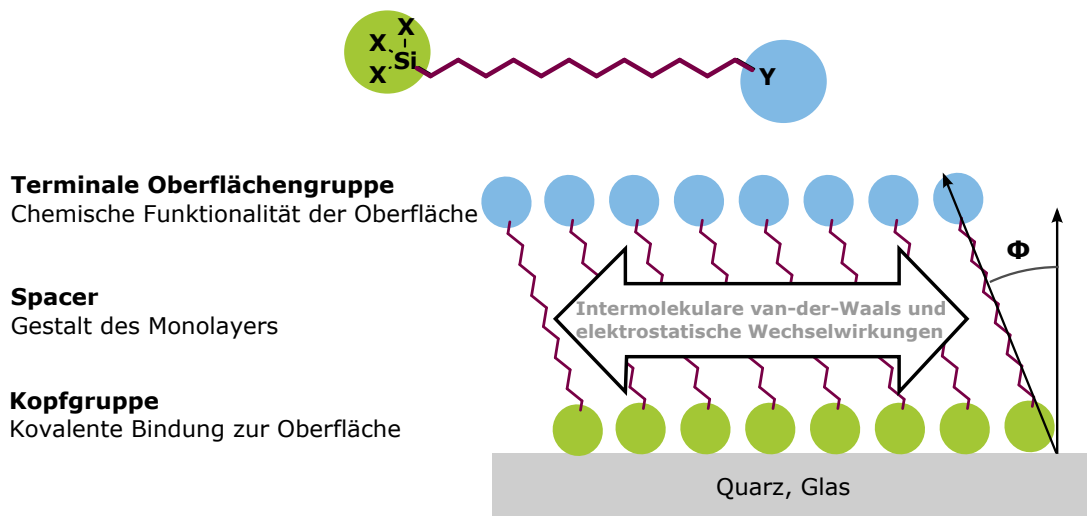


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Alkylsiloxan Monolayers in Anlehnung an ASWAL et al.<sup>[167]</sup>.

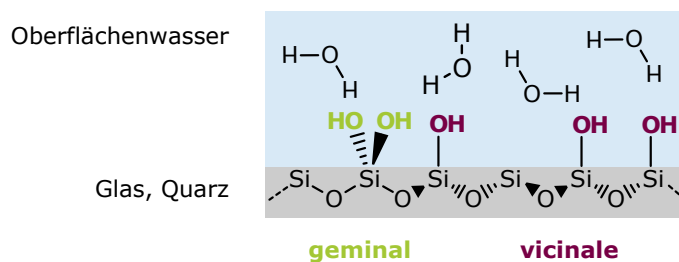


Abbildung 2.5: Schematische 2D-Ansicht einer hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche mit geminalen und vicinalen Silanolgruppen.

geminalen Silanolgruppen trägt das Siliciumatom zwei Hydroxidgruppen ( $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ) bei den vicinalen Silanolgruppen hingegen nur eine ( $\equiv\text{SiOH}$ ) (Abbildung 2.5)<sup>[182–184]</sup>.

Die Art der Silanolgruppen wie auch ihre Dichte auf der Oberfläche hängen stark vom verwendeten Substrat<sup>7</sup> ab und haben zudem einen großen Einfluss auf den Ordnungsgrad eines SAM<sup>8</sup><sup>[186–188]</sup>. Diese Silanolgruppen führen zu einer stark hydrophilen Oberfläche, weshalb sich auf ihr eine dünne Wasserschicht anlagert. Diese Wasserschicht ist wichtig, um wohlgeordnete Monolayer zu erhalten<sup>[189,190]</sup>. Es konnte sogar gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung des angelagerten Wassers auch die Ordnung des Monolayers gesteigert werden kann<sup>[186,191–193]</sup>. Auf komplett trockenen Oberflächen entstehen dagegen generell ungeordnete Monolayer, oder es kommt erst gar nicht zur Chemisorption<sup>[192–194]</sup>. Als Reinigungsmethoden werden für gewöhnlich starke Säuren<sup>[142,142,195]</sup> oder Sauerstoffplasma<sup>[196]</sup> verwendet.

<sup>7</sup>z.B. beträgt die Hydroxiddichte auf aktivierten Siliciumoberflächen in etwa 10 pro  $\text{nm}^2$ <sup>[167]</sup> und ungefähr 5 pro  $\text{nm}^2$  auf Glasoberflächen<sup>[181,185]</sup>.

<sup>8</sup>Siehe auch Abschnitt 2.2.2, Seite 16

Im zweiten Schritt wird die frisch aktivierte Oberfläche in eine Lösung des Silans eingelegt. Die gebräuchliche Konzentration liegt bei  $10^{-3}$  M in Alkanen wie z.B. *n*-Hexan<sup>9</sup>. Da die Trichlorsilane, wie auch Trialkoxysilane sehr schnell hydrolysieren und vernetzte Polysiloxane ausbilden, sollten diese unter Wasserausschluß gehandhabt werden. Andernfalls kann es zu ungeordneten Monolayern oder Multilayern kommen<sup>[167]</sup>.

Obwohl die Herstellung der Alkylsiloxan-Monolayer im ersten Moment einfach ist, ist die Bildung eines wohlgeordneten Alkylsiloxan SAMs bei der Herstellung alles andere als unproblematisch. Der Ordnungsgrad des SAMs ist stark abhängig von der Konzentration des Silans, dem Alter der Lösung<sup>[198]</sup> und dem Wassergehalt bei der Reaktion<sup>[199]</sup>. Schon kleine Veränderungen eines oder mehrerer dieser Faktoren können zu starken Änderungen in der Ordnung und Besetzungsdichte der dargestellten Monolayer führen, was die Reproduzierbarkeit bei der Darstellung erheblich erschwert<sup>[190,200]</sup>. Weiter ist die ideale Einlegzeit und Temperatur für den Erhalt wohlgeordneter Monolayer abhängig vom verwendeten Silan<sup>[201]</sup>. Trichlorsilane sind reaktiver und können bei Raumtemperatur verwendet werden, wohingegen die Trialkoxysilane höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten benötigen<sup>[167]</sup>. Analog erfordert eine Verlängerung der Alkylkette eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. So bildet ein Silan mit Decanylrest schon bei 0 °C geordnete SAMs aus, wohingegen die Verdopplung des Alkylrestes auf 20 Kohlenstoffatome eine Reaktionstemperatur von 38 °C bedingt<sup>[195]</sup>. Auch die Wahl des Lösungsmittels hat einen entscheidenden Effekt auf den Ordnungsgrad des Monolayers. Wird z.B. Octadecyltrichlorsilan in Hexan oder Heptan gelöst, wird ein hochgeordneter Monolayer erhalten, wohingegen die Verwendung von Dodecan als Lösungsmittel zu Multilayern führt<sup>[198]</sup>.

Das Interesse an Alkylsiloxan SAMs ist groß, selbst wenn die reproduzierbare Herstellung wohldefinierter Monolayer sich als problematisch erweist, da Alkylsiloxan SAMs sich durch eine hohe chemische und physikalische Stabilität auszeichnen<sup>10</sup>. Insbesondere die hohe chemische Stabilität ermöglicht es bestehende Monolayer auf diverse Arten nachträglich zu funktionalisieren.

### 2.2.2 Bildungsmechanismus von Alkylsiloxan-Monolayern

Der Bildungsmechanismus von SAMs auf Siliziumoxid ist alles andere als trivial und Gegenstand vieler Forschungsarbeiten<sup>[162,163]</sup>. Verkompliziert wird das Ganze durch die gleichzeitige Abhängigkeit des Mechanismus von äußeren Faktoren<sup>[199]</sup>.

Im Allgemeinen läuft der Mechanismus über vier Schritte ab<sup>[142,202]</sup>: Im ersten Schritt

---

<sup>9</sup>Eine ausführlich Zusammenstellung über verwendete Konzentrationen sowie die verwendete Einlegzeit hat SCHWARTZ<sup>[197]</sup> zusammengestellt.

<sup>10</sup>Siehe auch Abschnitt 2.2.3, Seite 19.

kommt es zur Physisorption des Silans auf der durch Aktivierung hydratisierten Oberfläche. Wenn das Silan nahe genug an der Oberfläche angelagert ist, wird es durch das Oberflächenwasser hydrolysiert. Dadurch entsteht das hochpolare Trihydroxysilan, welches im dritten Schritt die kovalente Bildung mit den Silanolgruppen der Oberfläche ausbildet. In Schritt eins bis drei sind erst wenige Silane auf der Oberfläche adsorbiert. Erst im vierten Schritt bildet sich der wohlgeordnete Monolayer aus. Dies geschieht vor allem durch die intermolekularen Wechselwirkungen der Alkylketten und der fortschreitenden Kondensationsreaktion benachbarter Silane, wodurch ein wohlgeordnetes Polysiloxan 2D-Netzwerk entsteht<sup>[147,200,203,204]</sup>. Durch die Fähigkeit der Silane sich untereinander verbinden zu können, reicht es aus, wenn am Ende nur 10-20% der Silane tatsächlich mit der Oberfläche kovalent verbunden sind, um einen stabilen Monolayer zu erhalten<sup>[180,195]</sup>. Wird der Monolayer nach dem Einlegen für kurze Zeit erhitzt<sup>11</sup>, kann er zusätzlich stabilisiert werden. Durch das Erwärmen wird zum einen das Oberflächenwasser entfernt, zum anderen das 2D-Netzwerk der Silane zum Teil aufgebrochen, wodurch die Silane weitere kovalente Bindungen zur Oberfläche ausbilden<sup>[193,195]</sup>. Dies konnte beispielsweise dadurch beobachtet werden, dass ein frisch präparierter Alkylsiloxan SAM problemlos durch Salpetersäure wieder entfernt werden konnte. Nach der Behandlung mit 120 °C oder nach der Lagerung bei Raumluft und -temperatur für einige Tage wird er hingegen unempfindlich gegenüber Salpetersäure<sup>[195]</sup>. Dies steht im Einklang mit NMR-Untersuchungen auf Quarzglas, in denen das Entfernen des Oberflächenwassers und das nachfolgende Ausbilden weiterer kovalenter Bindungen zwischen der Quarzoberfläche und den Silanen beobachtet werden konnte<sup>[206]</sup>.

Während der Chemisorption kann es zu Defekten im Monolayer kommen, wenn beispielsweise eine geminale Silanolgruppe mit dem Silan eine kovalente Bindung ausbildet. Dann kann die zweite Silanolgruppe aus sterischen Gründen nicht mehr mit dem bereits gebundenen Silan reagieren<sup>[182-184,188]</sup>. Es kann sogar dazu kommen, dass dieses geminal gebundene Silan so ungünstig zu den umgebenen Silanen auf der Oberfläche steht, dass es keine weitere Kondensationsreaktion mehr eingehen kann. Anstelle dessen, kann das Silan mit freien Silanen in der Lösung reagieren, welches zu Multilayerschichten führt, wie in Abbildung 2.6 dargestellt<sup>12[205]</sup>.

Der Monolayer kann dann letztlich in Schritt vier über geordnete Inseln entstehen<sup>[166,207]</sup>, welche im Laufe der Zeit zusammenwachsen, oder durch einen zunächst ungeordneten, statistisch besetzten Monolayer welcher sich erst über die Zeit ordnet<sup>[208-212]</sup>. Beide

---

<sup>11</sup>Typischerweise reichen 120 °C für 4-6 min aus<sup>[205]</sup>.

<sup>12</sup>Eine 3D-Ansicht des Alkylsiloxan SAM sowie dessen Strukturdaten sind im Aufsatz von ULMAN<sup>[165]</sup> zu finden.

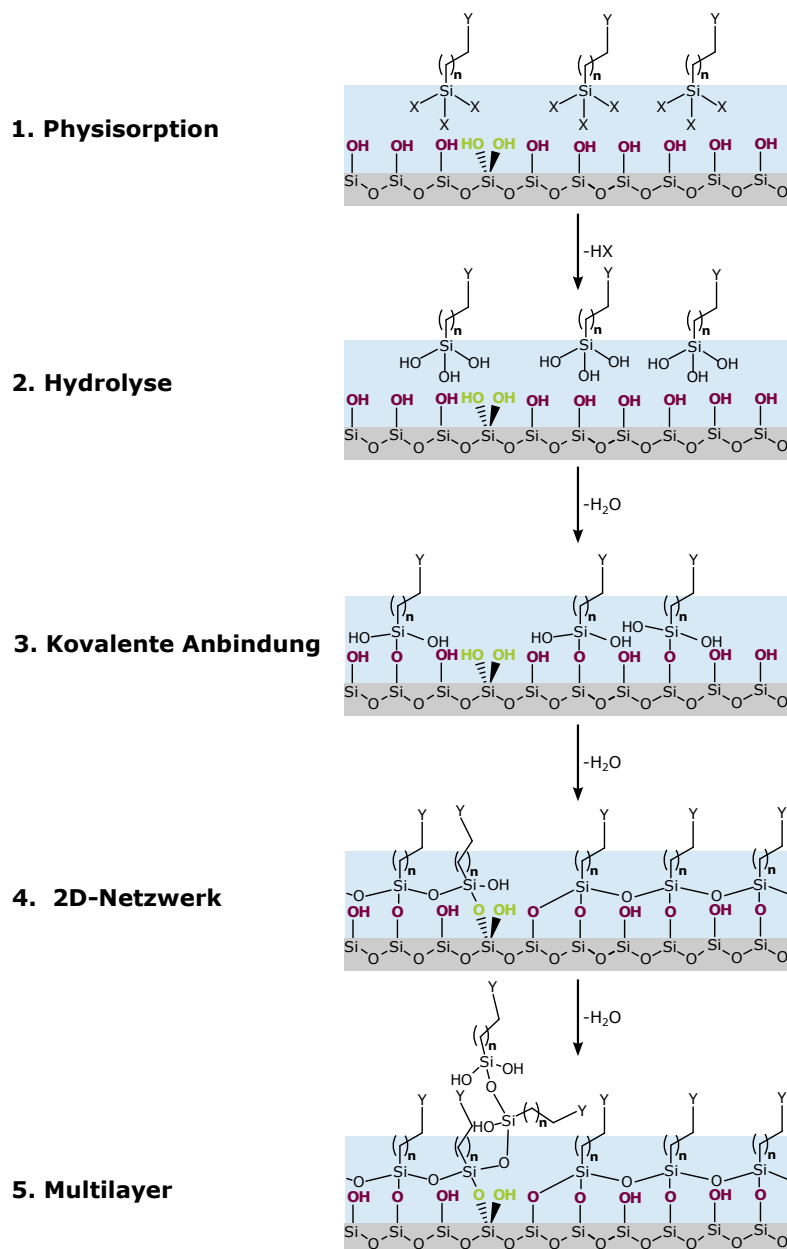


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Bildungsmechanismus eines Alkylsiloxan SAM.

Prozesse sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt<sup>13</sup>. Welcher Prozess abläuft ist von Parametern wie der Spacerlänge<sup>[189]</sup>, Lösungsmittel<sup>[198]</sup>, Alter der Lösung<sup>[213–215]</sup>, Wassergehalt<sup>[199, 214–216]</sup>, Einlegzeit<sup>[213, 216, 217]</sup> und der Temperatur<sup>[218–221]</sup> abhängig. Es ist beispielsweise bekannt, dass bei kürzeren Spacern bevorzugt das statistische Wachstum beobachtet wird<sup>[189]</sup>, wohingegen ein erhöhter Wassergehalt, wie auch die Verwendung einer älteren Silanlösung zu einem Inselwachstum führen. Dies könnte ein

<sup>13</sup>Eine ausführliche Abhandlung über den Mechanismus ist unter anderem bei SCHWARTZ<sup>[197]</sup> und bei RAVOO und REINHOUDT et al.<sup>[162, 163]</sup> zu finden.



Hinweis auf präorganisierte vernetzte Polysiloxaneinheiten in der Lösung sein<sup>[215]</sup>. Davon unabhängig kann Inselwachstum auch ohne die Anwesenheit von Wasser auftreten<sup>[199]</sup>.

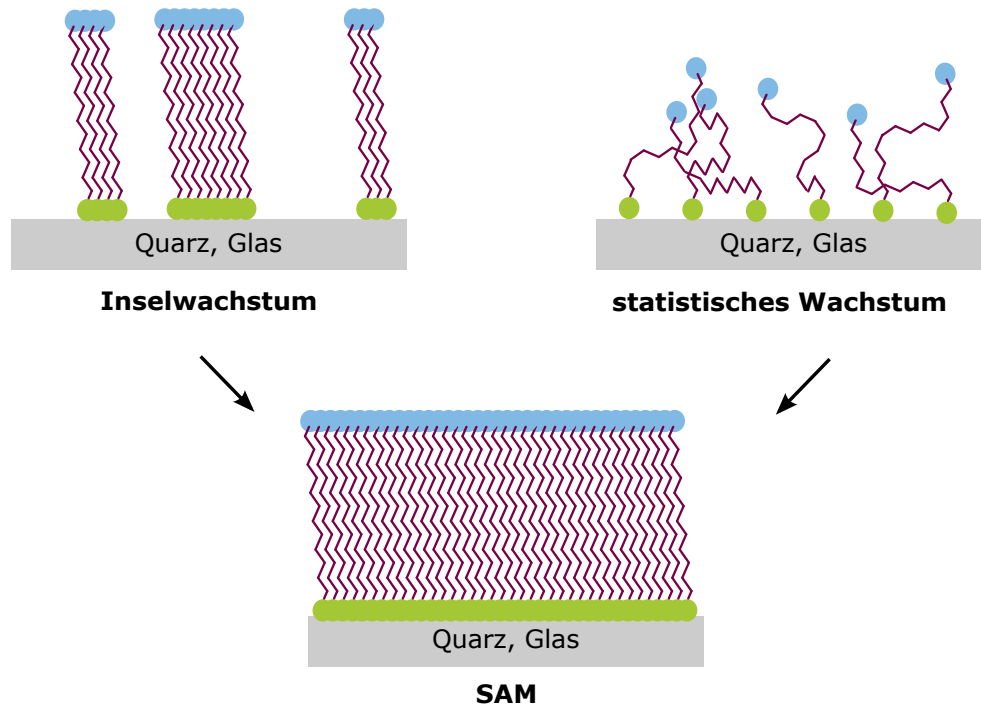


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Inselwachstums und des statistischen Wachstums eines SAMs.

### 2.2.3 Stabilität von Alkylsiloxan-Monolayern

SAMs auf Siliciumoxidoberflächen sind sehr stabil gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen. Verantwortlich dafür ist die stabile kovalente Bindung zwischen dem Silan und der Oberfläche, wie auch das ausgebildete 2D-Netz zwischen den Silanen.

Gegenüber mechanischer Arbeit wie Reibung sind sie stabil und die Stabilität kann mit Verlängerung des Alkylspacers erhöht werden<sup>[222, 223]</sup>. Über Untersuchungen im Rasterkraftmikroskop (AFM) konnte SALMERON et al.<sup>[158]</sup> feststellen, dass beim Anlegen einer Kraft von 300 nN keine Defekte auftreten. Wird allerdings mit einer dünneren Spitze gearbeitet, reicht eine Kraft von 10 nN aus, um die Monolayerschicht zu verdrängen. Bei vergleichbaren Alkanthiol SAMs auf Gold reicht dagegen schon die Hälfte der Kraft aus, um Defekte hervorzurufen<sup>[158]</sup>.

Zudem sind SAMs in einem breiten Temperaturintervall stabil. Untersuchungen zeigen, dass Octadecyltrichlorsilan SAMs bis hin zu einer Temperatur von 150 °C intakt bleiben<sup>[224]</sup>. Es konnten sogar SAMs entwickelt werden, die erst ab 400 °C Zersetzungen aufweisen<sup>[225]</sup>. Auch gegenüber Wasser, organischen Lösungsmitteln und Säuren sind

diese stabil, sogar wenn zum Sieden erhitzt werden<sup>[148,202,226]</sup>. Beispielsweise wurden SAMs entwickelt, welche sich erst nach Behandlung mit mit 2.5 M Schwefelsäure in siedendem Dioxan zersetzen oder nachdem sie mit 48% iger Fluorwasserstoffsäure behandelt wurden<sup>[227]</sup>. Des Weiteren konnte nach über 40 h in 0.1 M Salzsäure keine Veränderung bei den SAMs beobachtet werden, wohingegen beim Einlegen in 0.1 M Natriumhydroxidlösung sofort ein Zersetzungsprozess festgestellt werden konnte<sup>[142]</sup>.

Daher lässt sich zusammenfassend sagen, dass abgesehen von basischen Bedingungen die SAMs ausgesprochen stabil gegenüber Reibung, Temperatureinflüssen, Lösungsmitteln und Säuren sind.

## 2.3 Methoden

### 2.3.1 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere

Die Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere kann unter anderem über die UV/Vis-Spektroskopie oder der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie erfolgen.

Ausgangspunkt ist die Annahme, dass es sich bei der thermischen Rückisomerisierung um ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung handelt. Daraus ergibt sich der in Gleichung 2.1 dargestellte allgemeine Zusammenhang für die Abnahme der Konzentration des *cis*-Isomers. Wird die Gleichung 2.1 umgestellt und logarithmiert kann die exponentielle Abhängigkeit in eine lineare überführt werden (Gleichung 2.2).

$$[cis]_t = [cis]_{t_0} \cdot e^{-kt} \quad (2.1)$$

$$\ln \frac{[cis]_t}{[cis]_{t_0}} = -k \cdot t \quad (2.2)$$

Aus Gleichung 2.2 folgt, dass die Ratenkonstante  $k$  die negative Steigung der Geraden

$[cis]_t =$	Konzentration des <i>cis</i> -Isomers zum Zeitpunkt $t$	$[l \text{ mol}^{-1}]$
$[cis]_{t_0} =$	Konzentration des <i>cis</i> -Isomers zum Zeitpunkt $t=0$	$[l \text{ mol}^{-1}]$
$k =$	Ratenkonstante der thermischen Rückisomerisierung	$[\text{min}^{-1}]$
$t =$	Zeit	$[\text{min}]$

ist, welche durch die Auftragung des Logarithmus des Quotienten aus Konzentration und Anfangskonzentration gegen die Zeit erhalten wird. Darüber hinaus ergibt sich aus Gleichung 2.2 für die Halbwertszeit  $\tau_{\frac{1}{2}}$  folgender Zusammenhang:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.3)$$

### UV/Vis-Spektroskopie

Aus dem UV/Vis-Spektrum lässt sich über das Lambert-Beersche-Gesetz<sup>[228–230]</sup> (2.4), unter der Näherung, dass das *cis*-Isomer bei der Wellenlänge des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht absorbiert, die Konzentration des *trans*-Isomers  $[trans]_t$  bestimmen.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.4)$$

$$[trans]_t = \frac{A_t}{\varepsilon \cdot d} \quad (2.5)$$

$\varepsilon$ = molarer Extinktionskoeffizient des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs	[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
$c$ = Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]
$d$ = Schichtdicke	[cm]
$A_t$ = Absorption des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zum Zeitpunkt $t$	

Die Konzentration an *cis*-Isomer ist gegeben durch:

$$[cis]_t = c_0 - [trans]_t \quad (2.6)$$

$c_0$ = Gesamtkonzentration der unbelichteten Probe	[mol l <sup>-1</sup> ]
---	------------------------

### <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der aromatischen, sowie unmittelbar benachbarten aliphatischen Wasserstoffatome sind beim *cis*-Isomer gegenüber der unbelichteten Probe zum Hochfeld verschoben. Ursache hierfür ist die Änderung der Molekülsymmetrie durch die Belichtung. Beim *cis*-Isomer sind die beiden Phenylringe einander zugewandt, wodurch sich die Wasserstoffatome des Azobenzols zum Teil im abschirmenden Bereich des Ringstroms des jeweils gegenüberliegenden Phenylrings befinden. Dadurch werden die Wasserstoffatome stärker vom äußeren Magnetfeld abgeschirmt, welches zu einer geringeren chemischen Verschiebung führt.

In Abbildung 2.8 ist exemplarisch das <sup>1</sup>H-NMR der unbelichteten und der mit 365 nm belichteten Probe des Azobenzols **1** gegenüber gestellt. Das Verhältnis der Integrale des *trans*- und *cis*-Isomers ist direkt proportional zur Konzentration der Isomere in der Lösung. Aus den Integralen ergibt sich in diesem Beispiel, dass vor der Belichtung zu 99 % das *trans*-Isomer vorlag, nach der Belichtung zu 93 % das *cis*-Isomer. Werden nun weitere Spektren über die Zeit aufgenommen, kann auch hier die Abnahme der Konzentration des *cis*-Isomers bestimmt und die Halbwertszeit ermittelt werden.

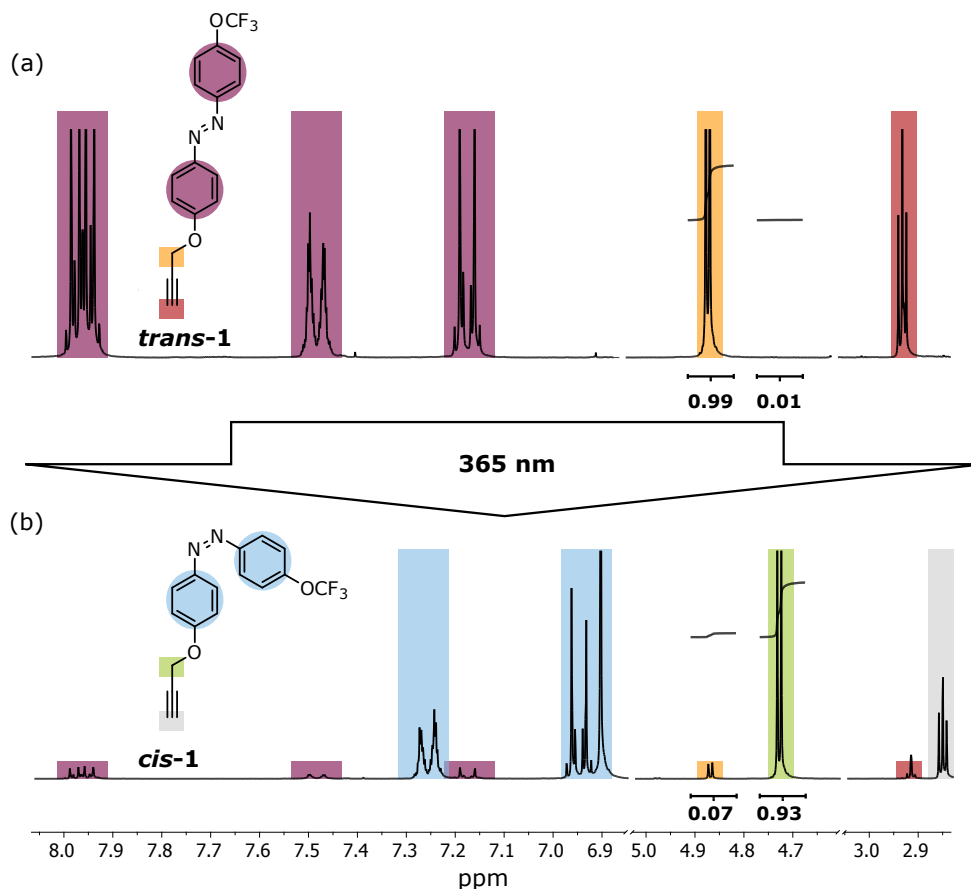


Abbildung 2.8:  $^1\text{H-NMR}$  von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethoxy)phenyl)diazen (**1**) in Acetonitril- $d_3$ ; (a) Spektrum der unbelichteten Probe, (b) Spektrum der Probe direkt nach der Belichtung mit 365 nm für 30 min.

### 2.3.2 Monolayercharakterisierung

Die Qualität eines SAMs kann anhand der Schichtdicke, molekularen Orientierung und Anordnung, Gleichförmigkeit und Belegung, chemischen Zusammensetzung und der thermischen, sowie chemischen Stabilität bewertet werden. Eine Auswahl aus der Vielzahl von experimentellen Methoden, die zur Charakterisierung eines SAMs eingesetzt werden, ist im folgenden Abschnitt zusammengestellt.<sup>[136,167]</sup>

Durch die Schichtdickenbestimmung kann beurteilt werden, ob sich ein SAM oder ein Multilayer gebildet hat. Die am weitesten verbreitete Bestimmungsmethode ist die Ellipsometrie<sup>[231]</sup>. Darüber hinaus werden aber auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgenreflektometrie (XRR) eingesetzt um Schichtdicken zu bestimmen<sup>[232–236]</sup>.

Die Standardmethode, um die molekulare Orientierung und Anordnung der Silane auf der Oberfläche zu bestimmen, ist die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

(FTIR)<sup>[237]</sup>. Daneben können auch Beugungsmethoden<sup>[238–240]</sup> sowie die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)<sup>[241,242]</sup> genutzt werden.

Gleichförmigkeit und Belegung lassen sich zum einem mit makroskopischen Methoden, welche die Eigenschaften über den gesamten Monolayer bestimmen, wie beispielsweise dem Kontaktwinkel<sup>[243]</sup> oder elektroanalytischen Messmethoden bestimmen<sup>[244]</sup>. Zum anderen erlauben mikroskopische Methoden wie Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) einen Informationsgewinn über lokale Strukturen eines SAMs bis hin zur atomaren Auflösung<sup>[136,245–247]</sup>. Darüber hinaus hat sich die Röntgenreflektometrie (XRR) als Methode zur Bestimmung der Besetzungsdichte bewährt<sup>[233]</sup>.

Abschließend kann die chemische Zusammensetzung eines SAMs über die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt werden<sup>[142,235,248–253]</sup>.

### Nachweis des Schaltprozesses Azobenzol-funktionalisierter SAMs

Da sich die Sichtdicke eines SAMs durch das Schalten des Azobenzols ändert<sup>14</sup>, können potenziell alle Methoden, die zur Bestimmung der Schichtdicke eingesetzt werden, auch das Schalten eines Azobenzols nachweisen. Erfolgreich wurden unter anderem die Ellipsometrie<sup>[254–257]</sup> oder die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR)<sup>[258–262]</sup> als Nachweismethoden verwendet.

Weitere gängige Methoden sind AFM<sup>[263]</sup>, Kelvin-Sonden Messung<sup>[264–266]</sup>, die Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)<sup>[267,268]</sup> oder die Cyclovoltammetrie<sup>[269,270]</sup>. Zu einem gewissen Grad lässt sich auch das Kontaktwinkel Messverfahren dazu einsetzen das Schalten von Azobenzolen nachzuweisen, da das *cis*-Isomer ein höheres Dipolmoment aufweist. Allerdings ist die Änderung auf glatten Oberflächen meist nicht größer als 10°<sup>[234,271–273]</sup>, was den Nachweis erschwert. Ein weiterer Ansatz besteht darin, das Schalten durch die Veränderung des Adsorptionsverhaltens von Ionen, Molekülen, Partikeln oder sogar lebenden Zellen auf dem SAM nachzuweisen<sup>[274–278]</sup>. Wird auf transparenten Materialien gearbeitet, eignet sich die UV/Vis-Spektroskopie in Durchsicht als ein einfaches und gutes Verfahren zum Nachweis des Schaltprozesses Azobenzol-funktionalisierter SAMs<sup>[273,279–281]</sup>. Zusätzlich erlaubt eine kontinuierliche Messung über die Zeit hier eine Bestimmung der Halbwertszeit sowie die Abschätzung der Besetzungsdichte, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird.

<sup>14</sup>Siehe auch Kapitel 2.1.1, Seite 5.

### Besetzungsdichte

Über das Lambert-Beersche Gesetz<sup>[228–230]</sup> (Gleichung 2.7) kann unter der Annahme, dass der molare Extinktionskoeffizient der Monolayer der gleiche ist wie der der jeweiligen Verbindung in Lösung, die Besetzungsdichte auf der Oberfläche bestimmt werden<sup>[282, 283]</sup>.

$$A = \varepsilon \cdot s \quad (2.7)$$

$$s(\text{Lösung}) = c \cdot d$$

$$s(\text{Monolayer}) = \text{molare Besetzungsdichte}$$

$\varepsilon$ = molare Extinktionskoeffizient	[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
$c$ = Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]
$d$ = Schichtdicke	[cm]
$A$ = Absorption bei $\lambda_{max}(\pi \rightarrow \pi^*)$	

Die Absorption  $A$  ergibt sich aus dem Produkt des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  und der Variablen  $s$ . Die Variable  $s$  würde für Lösungen dem Produkt aus Konzentration und Schichtdicke entsprechen. Für eine Monoschicht hingegen gibt es die Molmenge pro Fläche an. Wird der Wert mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$  multipliziert ergibt sich die Anzahl der Moleküle pro Fläche. Zudem muss berücksichtigt werden, dass beide Seiten des Trägersubstrates beschichtet sind und somit der erhaltene Wert durch zwei dividiert werden muss. Für die Besetzungsdichte  $S$  eines SAMs folgt letztlich der in Formel 2.8 dargestellte Zusammenhang.

$$S = \frac{A}{2\varepsilon} \cdot N_A \quad (2.8)$$

Diese Methode zur Bestimmung von Besetzungsdichten auf Oberflächen stellt aufgrund der getroffenen Annahmen nur eine grobe Näherung dar. Dennoch lassen sich mit dieser Methode schnell und ohne großen präparativen Aufwand gute Ergebnisse erzielen<sup>[283], [284], [282]</sup>. Weiter ermöglicht sie den quantitativen Vergleich zweier Proben. Bestätigt wurde diese Annahme unter anderem durch VAN DER BOOM et al.<sup>[233]</sup>, der die so aus den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung erhaltenen Besetzungsdichten mit denen mittels XRR ermittelten verglich.

### Kontaktwinkelmessung

Eine schnell und einfach durchzuführende Methode zur zerstörungsfreien Charakterisierung von Oberflächen ermöglicht die Kontaktwinkelmessung. Durch die Bestimmung der

Größe des Kontaktwinkels kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob die Funktionalisierung von Oberflächen erfolgreich war und inwiefern die Oberfläche homogen ist. In Abbildung 2.9 sind mögliche Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche dargestellt. Dabei

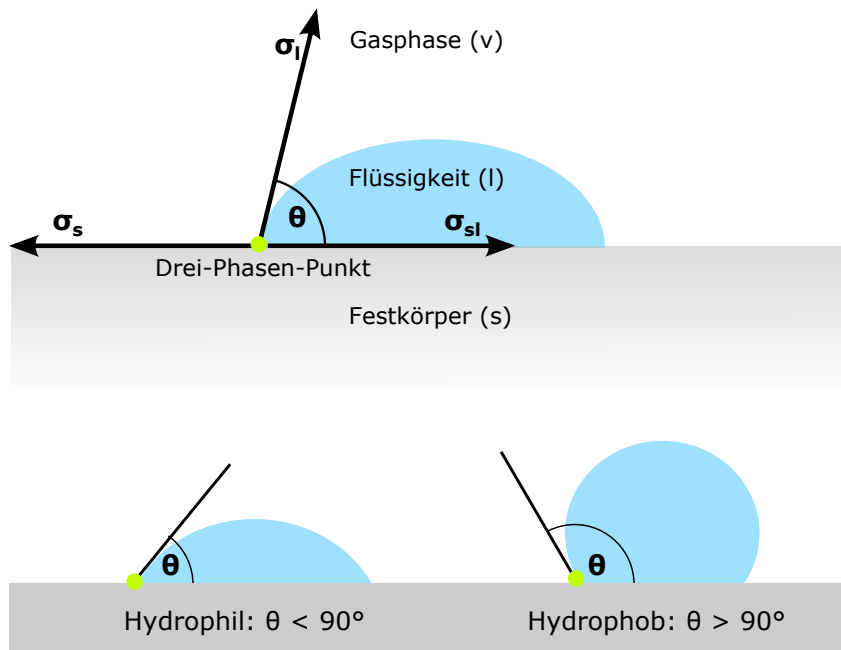


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Grenzflächenspannung  $\sigma$  und des Kontaktwinkels  $\theta$  eines Wassertropfens auf einer Oberfläche.

lässt sich die Form der Tropfen durch den Kontaktwinkel  $\theta$  beschreiben. Der Kontaktwinkel ist definiert als der Winkel  $\theta$  zwischen der Tangente am Tropfenrand im Drei-Phasen-Punkt (fest/flüssig/gasförmig) und der Festkörperoberfläche. Somit kann  $\theta$  zwischen 0 und 180° liegen und ist abhängig von der Oberflächenenergie der festen Phase, der Grenzflächenspannung der Phasengrenze fest/flüssig und der Oberflächenspannung der flüssigen Phase. Der Zusammenhang dieser Größen kann durch die Youngsche Gleichung beschrieben werden<sup>[285]</sup>:

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_s - \sigma_{ls}}{\sigma_l} \quad (2.9)$$

$\theta$  = Kontaktwinkel

$\sigma_s$  = Oberflächenenergie des Festkörpers

$\sigma_{sl}$  = Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper

$\sigma_l$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Wird Wasser als Flüssigkeit verwendet, kann die Probe hinsichtlich ihrer Hydrophilie oder Hydrophobie klassifiziert werden: Liegt der Kontaktwinkel unterhalb von 90° ist die

Oberfläche hydrophil, oberhalb von  $90^\circ$  hingegen hydrophob.

In der vorliegenden Arbeit wurde die *sessile drop* Methode verwendet<sup>[286]</sup>, bei der der statische Kontaktwinkel anhand eines auf der Oberfläche ruhenden Tropfens bestimmt wird.



In dieser Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Trichlorsilanen zur Darstellung der Monolayer gearbeitet. Dabei handelte es sich um 11-Bromundecyltrichlorosilan (**2**) und Trichlor(4-(chlormethyl)phenyl)silan (**3**). Diese Monolayer erlauben durch geeignete Reaktionen mit ihrer funktionellen Gruppe die Verknüpfung von weiteren Molekülen an die Oberfläche. Die Bezeichnung Couplinglayer leitet sich aus ihrer Funktion ab die Kupplung zwischen dem Trägersubstrat und weiteren Molekülen, wie z. B. Azobenzolen, zu ermöglichen.

In Abbildung 3.1 ist die Darstellung und die anschließende Kupplungsreaktion mit weiteren Molekülen des Azidcouplinglayer [**N<sub>3</sub>**] und Benzylchloridcouplinglayers [**BzCl**] gezeigt.

### 3.1 Benzylchloridlayer [**BzCl**]

Die nukleophile Substitution als Kupplungsreaktion wird vielfältig bei SAMs eingesetzt<sup>[142, 226, 287–290]</sup>. Insbesondere die Benzylchlorid-terminierten Monolayer eignen sich für die nukleophile Substitution<sup>[291–295]</sup>. Erfolgreich wurde der Benzylchloridlayer beispielsweise mit Pyridinderivaten umgesetzt, wodurch Pyridiniumsalzverknüpfungen entstehen<sup>[293, 296–298]</sup>. Möglich ist auch die Umsetzung mit Phenolderivaten, die mit dem Couplinglayer Etherverknüpfungen eingehen<sup>[299]</sup>.

Nicht nur nukleophile Substitutionen können auf Benzylchlorid terminierten SAMs durchgeführt werden. Es ist auch möglich, durch UV-Bestrahlung<sup>[300]</sup>, Röntgenbestrahlung<sup>[301]</sup> oder den Beschuss mit niederenergetischen Elektronen im

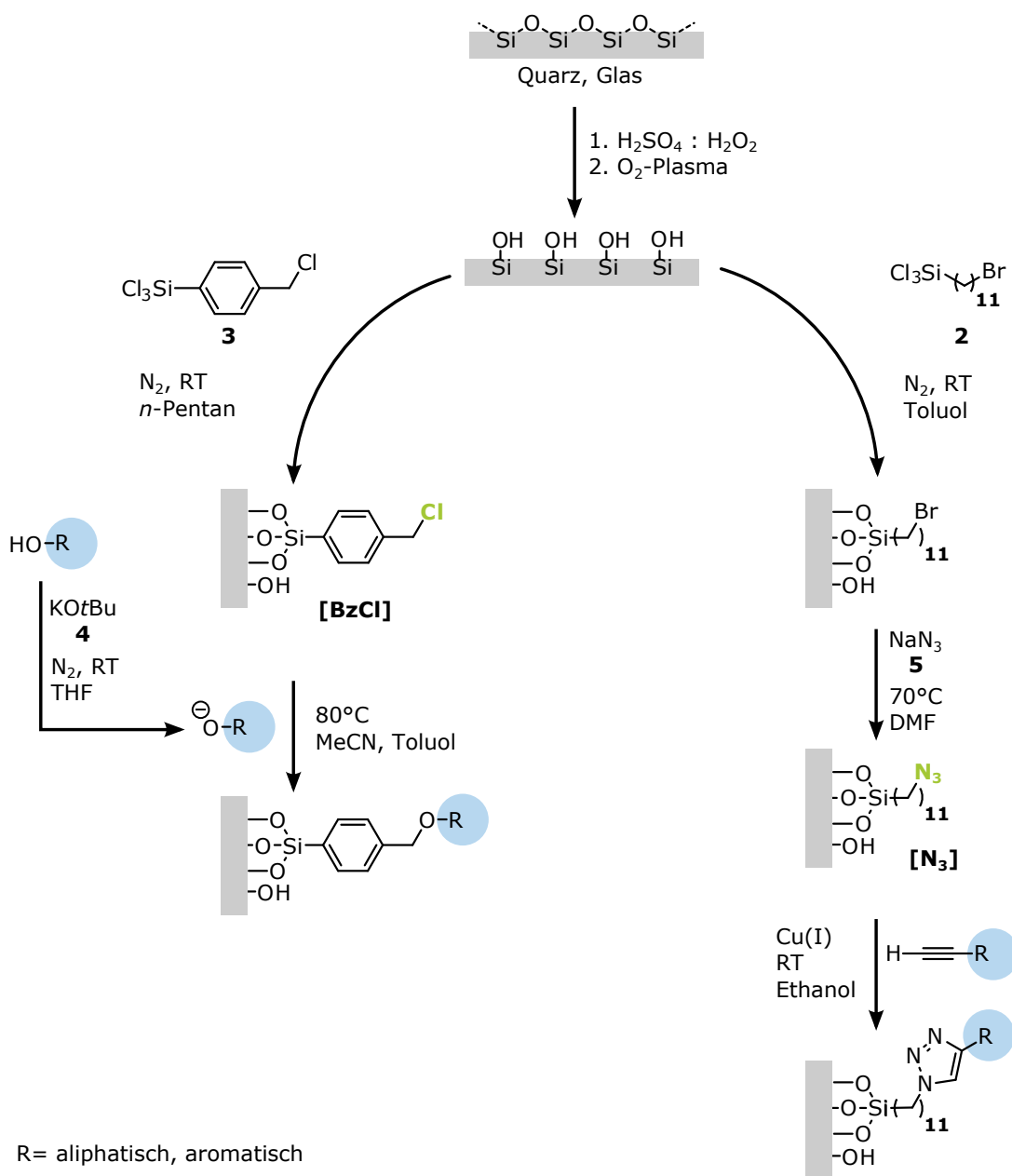


Abbildung 3.1: Darstellung des benzylchlorid- und des azidterminierten Couplinglayers (**[BzCl]**, **[N<sub>3</sub>]**) sowie die anschließende Kupplungsreaktion.

STM<sup>[302,303]</sup> die Benzylchloridgruppe gezielt zum Aldehyd oder zur Säure zu oxidieren.

DRESSIK et al.<sup>[300–307]</sup> untersuchte ausführlich die Bildung von SAMs durch die Umsetzung von Trichlor(4-(chloromethyl)phenyl)silan (**3**) auf oxidierten Siliziumwafern. Der berechnete Platzbedarf des Silans **3** beträgt dabei etwa 0.24 nm<sup>2</sup>, was einer maximalen Besetzungsdichte in einem dicht gepackten SAM von 4.17 Silanen pro nm<sup>2</sup> entsprechen würde. Gefunden wurde eine maximale Besetzungsdichte von 2.84 Silanen auf nm<sup>2</sup> nach

der Optimierung der Reaktionsbedingungen durch DRESSICK et al.<sup>[205]</sup>. Erklärt wurde diese geringere Besetzungsdichte durch die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel. Dieses lagert sich, begünstigt durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den  $\pi$ -Elektronen des Silans, während der Chemisorption auf der Oberfläche zwischen den Silanen an<sup>[308,309]</sup>.

### 3.1.1 Darstellung

Der Benzylchlorid-terminierte Couplinglayer **[BzCl]** wurde nach dem Standardverfahren der Arbeitsgruppe von VAN DER BOOM<sup>[310–312]</sup> dargestellt, welches in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Hierzu wurden die Glas- und Quarzoberflächen zunächst mit Caroscher Säure oder Sauerstoffplasma gereinigt bzw. hydroxyliert. Direkt im Anschluss wurden diese unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox bei Raumtemperatur für 20 min in eine Lösung aus Trichlor(4-(chlormethyl)phenyl)silan (**3**) in *n*-Pentan eingelegt, mit *n*-Pentan gewaschen und abschließend in *n*-Pentan mit Ultraschall behandelt, um nicht kovalent gebundene Silane auf der Oberfläche zu entfernen. Die Reaktion mit den Alkohol-funktionalisierten Azobenzolen wurde unmittelbar darauf folgend in der Glovebox durchgeführt. Um die Reaktivität der Hydroxylgruppen zu steigern, wurden diese zuvor mit Kalium-*tert*-butylat (KOtBu) (**4**) ins reaktivere Alkoholat überführt.

### 3.1.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung erfolgte über Kontaktwinkelmessung und UV/Vis-Spektroskopie. In Abbildung 3.2 ist das Absorptionsspektrum vom **[BzCl]**-Layer abgebildet. Für die Berechnung der Besetzungsdichte wurde der Extinktionskoeffizient von Benzylchlorid in Acetonitril verwendet ( $\epsilon = 55 \pm 1 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 195 nm<sup>[205]</sup>). Daraus ergeben sich die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Werte.

Die Besetzungsdichten fluktuieren stark mit einer Standardabweichung von 50%. Der Mittelwert von 8.7 Benzylchloridsilanen pro nm<sup>2</sup> deutet auf Multilayer, bzw. auf durch Physisorption gebundene Silane, die durch die Reinigung nicht entfernt wurden, hin. Der Verdacht auf kovalent gebundene Multilayer bestätigte sich dadurch, dass bei der folgenden Reaktion mit den Azoderivaten keine Abnahme der Absorption bei 199 nm<sup>1</sup>, charakteristisch für den Benzolring des Couplinglayers, im UV/Vis-Spektrum festgestellt werden konnte. Wären die Silane größtenteils nicht kovalent auf der Oberfläche gebunden, hätte sich ihre Anzahl durch anschließendes erneutes Waschen und Ultraschallbehandlungen verringern müssen.

Der Kontaktwinkel wurde anhand eines 10  $\mu$ L großen Wassertropfens gemessen. Pro Substrat wurde mindestens an drei unterschiedlichen Stellen gemessen. Die Mittelwerte

<sup>1</sup>Das Absorptionsmaximum ist auf der Oberfläche leicht rotverschoben.

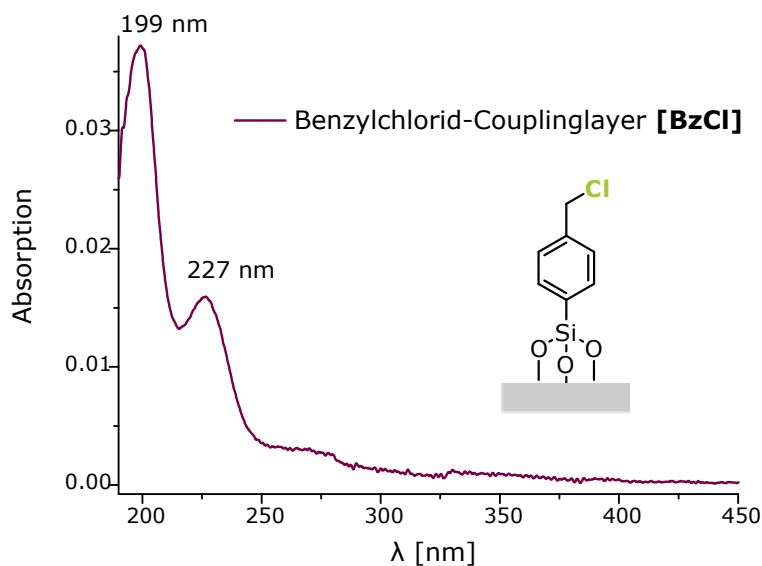


Abbildung 3.2: UV/Vis-Spektrum des Benzylchlorid Couplinglayers **[BzCl]** auf Quarz.

Tabelle 3.1: Mittlere Besetzungsdichten des Benzylchlorid-Couplinglayers **[BzCl]** auf Quarz, angegeben in Moleküle/nm<sup>2</sup> ermittelt über UV/Vis-Spektroskopie.

Monolayer	Stichproben -umfang	Mittelwert	$\sigma_x$ [%]	Median	Min	Max
<b>[BzCl]</b>	7	8.7	51	10.9	1.9	13

in Abhängigkeit vom Trägermaterial und Reinigungsprotokoll sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt und lagen zwischen 64-77°. DRESSIK et al.<sup>[205]</sup> konnte zeigen, dass ein Monolayer vorliegt, wenn ein Kontaktwinkel von etwa 67° erhalten wird. Liegt der Winkel unterhalb dieses Wertes, ist das Trägermaterial noch nicht vollständig besetzt, wohingegen bei einem größeren Winkel Multilayer vorliegen. Daraus lässt sich ableiten, dass bei den durchgeführten Darstellungen des Benzylchlorid-Couplinglayers **[BzCl]** sowohl Monolayer, Multilayer, als auch noch nicht vollständig ausgebildete SAMs auf den Oberflächen gebildet wurden.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den verwendeten Reinigungsprotokollen, sowie dem verwendeten Trägermaterial lag nicht vor, wohl aber in den drei ausgeführten Versuchsdurchführungen. Die Reproduzierbarkeit in der Darstellung des Benzylchlorid-Couplinglayers **[BzCl]**, sowie das Erhalten eines wohlgeordneten Monolayers ist diffizil und ein bekanntes Problem, das darauf zurückzuführen ist, dass die Chemisorption auf viele äußere Faktoren, wie beispielsweise Wassergehalt und Temperatur sehr sensibel

reagiert<sup>2</sup>.

Tabelle 3.2: Kontaktwinkel des Benzylchlorid-Couplinglayers [BzCl].

Ansatz	Medium	Stichprobenumfang	Mittelwert [°] <sup>c</sup>	$\sigma_x$ [%]
1 <sup>a</sup>	Quarz	7	77	2.7
	Glas	5	69	1.5
2 <sup>a</sup>	Quarz	4	64	5.2
	Glas	6	67	7.1
3 <sup>b</sup>	Quarz	4	76	1.6
	Glas	3	67	0.5

<sup>a</sup>Reinigungsprotokoll: Carosche Säure.

<sup>b</sup>Reinigungsprotokoll: Sauerstoffplasma.

<sup>c</sup>Der Kontaktwinkel für gereinigtes Glas betrug  $< 10^\circ$  und der Literaturwert für den [BzCl]-Monolayer liegt bei etwa  $67^\circ$ <sup>[205]</sup>.

## 3.2 Azidlayer [N<sub>3</sub>]

Der Azid-Couplinglayer [N<sub>3</sub>] ermöglicht es Acetylen-funktionalisierte Verbindungen durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition nach HUISGEN<sup>[313–316]</sup> unter Bildung eines 1,2,3-Triazol-Rings an die Oberfläche zu koppeln.

Die Huisgen-Reaktion ist eine der bekanntesten und bewährtesten Klick-Reaktionen<sup>3</sup> in der Chemie<sup>[317, 320, 321]</sup>. Eine Klick-Reaktion ist nach SHARPLESS et al.<sup>[317]</sup> dadurch charakterisiert, dass die molekularen Baueinheiten einfach herzustellen sind und selektiv in hohen Ausbeuten miteinander reagieren. Es sollen möglichst keine störenden Nebenprodukte entstehen. Eventuell entstehende Nebenprodukte sollen ebenso wie die Edukte durch Umkristallisation bzw. Destillation einfach abzutrennen sein. Zu guter Letzt sollte die Reaktion einfach in ihrer Durchführung sein: d.h. nicht wasser- oder luftempfindlich und idealerweise in Wasser als Lösungsmittel bei milden Reaktionsbedingungen durchführbar sein<sup>[317]</sup>.

Die Huisgen-Reaktion erfüllt all diese Kriterien. Sowohl die Azid-<sup>[322]</sup>, als auch Acetylengruppe<sup>[323]</sup> lassen sich einfach in das entsprechende Molekül einführen und sind dabei unempfindlich gegenüber vielen Reaktionsbedingungen. Die Reaktion kann in wässriger Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt werden und liefert in hohen Ausbeuten se-

<sup>2</sup>Siehe auch Abschnitt 2.2.1, Seite 14.

<sup>3</sup>Weitere Klick-Reaktionen sind unter anderem in den Aufsätzen von SHARPLESS et al.<sup>[317]</sup>, GIL et al.<sup>[318]</sup> und VAN MAARSEVEEN et al.<sup>[319]</sup> aufgeführt.

lektiv das 1,2,3-Triazolprodukt<sup>4</sup>. Allerdings entsteht bei der klassischen Huisgen-Reaktion immer ein Mix aus 1,4- und 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolen. Dieses Problem konnte

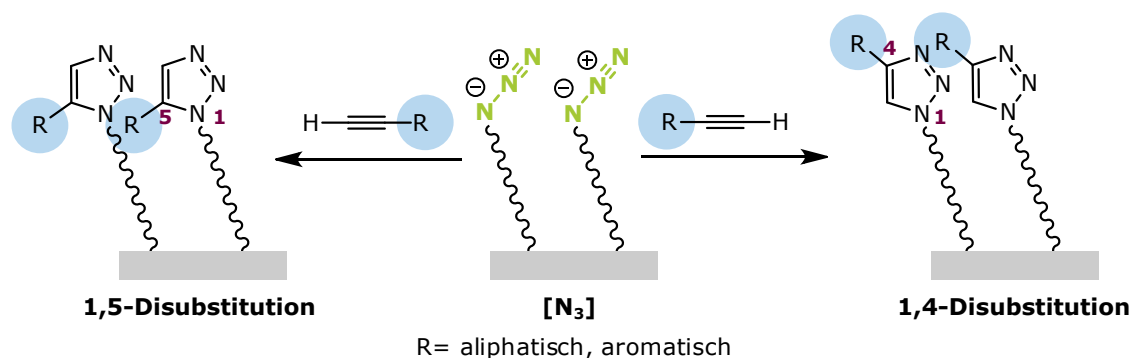


Abbildung 3.3: 1,4- und 1,5-disubstituierte 1,2,3-Triazole bei der Huisgen-Reaktion.

jedoch durch die Zugabe von Kupfer(I) als Katalysator behoben werden, durch dessen Einsatz selektiv nur das 1,4-disubstituierte Triazol entsteht<sup>[321, 324, 325]</sup>.

Die Huisgen Reaktion wurde 2004 zum ersten Mal zur Funktionalisierung von Oberflächen verwendet. Nahezu zeitgleich wurde sie von HOFFMANN et al.<sup>[326]</sup> auf Alkylsiloxan-SAMs und von COLLMAN et al.<sup>[327]</sup> sowie CHOI et al.<sup>[328]</sup> auf Thiol-SAMs durchgeführt. Seitdem wurde die Huisgen-Reaktion zur Funktionalisierung unterschiedlichster Oberflächen verwendet<sup>5</sup>.

Um die Azidgruppe auf der Oberfläche zu etablieren, stellten HOFFMANN et al. im ersten Schritt den 11-Bromundecylsiloxan-Monolayer her, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Auf diesen folgte dann der Brom-Azid-Austausch durch eine nukleophile Substitution mit Natriumazid (5). Der Azid-Couplinglayer konnte in einem weiteren Reaktionsschritt quantitativ mit Acetylderivaten gekuppelt werden<sup>[326]</sup>. Dabei wurde kein Katalysator verwendet, sodass neben dem 1,4-Triazol auch das 1,5-Triazol gebildet werden konnte. HOFFMANN gehen davon aus, dass sich auf Grund von sterischen Wechselwirkungen fast ausschließlich das 1,4-Triazol gebildet habe, wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist.

### 3.2.1 Darstellung

Die Darstellung des Azidcouplinglayer  $[N_3]$  erfolgte nach HOFFMANN et al.<sup>[326]</sup> mit dem im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Herges (Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Kiel)

<sup>4</sup>Ein ausführliche Übersicht über mögliche Reaktionsbedingungen für die Kupfer(I)-katalysierte Huisgen-Reaktion ist im Aufsatz von MELDAL et al.<sup>[320]</sup> aufgeführt.

<sup>5</sup>Siehe auch die Aufsätze von COLLMAN et al.<sup>[329]</sup>, SCHUBERT et al.<sup>[159]</sup> und BARNER-KOWOLLIK et al.<sup>[160]</sup>.

etablierten Verfahren<sup>6</sup>.

Die Glas- und Quarzoberflächen wurden im ersten Schritt mit Caroscher Säure oder Sauerstoffplasma gereinigt bzw. hydroxyliert. Direkt im Anschluss wurden diese unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox bei Raumtemperatur für 30 min in einer Lösung aus 11-Bromundecyltrichlorosilan (**2**) in Toluol eingelegt (Abbildung 3.1). Im Anschluss wurden die funktionalisierten Glas- und Quarzoberflächen mit Toluol gewaschen und abschließend in Toluol mit Ultraschall behandelt, um nicht kovalent gebundene Silane auf der Oberfläche zu entfernen. Der Brom-Azid-Austausch wurde in trockenem *N,N*-Dimethylformamid mit Natriumazid (**5**) durchgeführt, indem die Substrate für 3 d bei 70 °C in einem Glasdruckrohr erhitzt wurden. Die Klick-Reaktion erfolgte in Ethanol durch den Zusatz von katalytischen Mengen einer wässrigen Lösung aus Natriumascorbat (**6**) und Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat (**7**).

### 3.2.2 Charakterisierung

Eine ausführliche Charakterisierung des Brom-, sowie Azidlayers wurde durch RIED und ULRICH (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Herges, Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Kiel) durchgeführt – in Kooperation mit STRUNSKUS (Arbeitskreis Prof. Faupel, technische Fakultät, Kiel), der Arbeitsgruppe von VAN DER BOOM (Arbeitskreis Prof. Dr. M. van der Boom, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel) und EVMENENKO (Brookhaven national laboratory, Upton, USA). Die Charakterisierung erfolgte über den Kontaktwinkel, AFM, Ellipsometrie, XPS, NEXAFS und XRR<sup>[330]</sup>. Der Kontaktwinkel des 11-Bromundecylsiloxan-Monolayers betrug ca. 86°. Durch den Brom-Azid-Austausch verringerte sich dieser nur geringfügig auf 82°<sup>7</sup>. Mittels der AFM-Messungen konnte RIED zeigen, dass ein homogener und gleichmäßiger SAM durch die Reaktionsbedingungen erhalten werden konnte und darüber hinaus der Halogen-Azid-Austausch anhand von XPS-Daten quantitativ verlief. Das Vorliegen eines SAMs konnte durch die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung über XPS, XRR und Ellipsometrie bestätigt werden. Weiter konnte über XRR die Besetzungsdichte der Silane bestimmt werden, welche bei 4.5 Moleküle/nm<sup>2</sup> lag<sup>[330]</sup>.

<sup>6</sup>Die Herstellung und Charakterisierung der einzelnen Reaktionsschritte zur Darstellung des Azidcouplinglayers [N<sub>3</sub>] und die anschließende Kupplungsreaktion ist in der Arbeit von RIED<sup>[330]</sup> beschrieben.

<sup>7</sup>Die Literaturwerte für den bromterminierten Layer liegen zwischen 84° und 85° und die für den Azidlayer zwischen 77 und 84°<sup>[331–333]</sup>.





---

### Biorepulsive Monolayer

---

Um eine unspezifische Zelladhäsion auf dem verwendeten Trägermaterial (Glas, Quarz) zu verhindern, müssen auf der Oberfläche molekulare Einheiten vorhanden sein, die eine initiale, unspezifische Proteinadsorption verhindern<sup>[334–336]</sup>. Oberflächen, die durch solche Verbindungen inert gegenüber Proteinadsorption sind, werden im Allgemeinen als biorepulsiv bezeichnet. Die Vermeidung der unspezifischen Zelladhäsion ist wichtig, da nur so gewährleistet werden kann, dass die Zellen ausschließlich mit dem Azobenzol wechselwirken und die Zelladhäsion nicht durch weitere Faktoren beeinflusst wird.

Es können grundsätzlich drei Strategien angewandt werden, um biorepulsive Azobenzol-SAMs herzustellen. Bei der ersten Strategie (I) wird ein gemischter Monolayer – bestehend aus biorepulsiver Verbindung und Azobenzol – hergestellt, sodass die Azobenzole in eine biorepulsive Matrix eingebettet sind. Bei der zweiten Strategie (II) wird die biorepulsive Verbindung direkt am Azobenzol als Spacer integriert. Die dritte Strategie (III) ist die Kombination aus den beiden erstgenannten.

Dieses Kapitel befasst sich mit wichtigen Vorarbeiten für Strategie I. Es wird nach einer biorepulsiven Verbindung gesucht, die den Azid-Couplinglayer effizient passiviert. Die Arbeiten zu Strategie II werden in Kapitel 6 vorgestellt.

#### 4.1 Bekannte biorepulsive Verbindungen

Seit den frühen siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts ist bekannt, dass mit Poly(ethylenglycol) (PEG) beschichtete Oberflächen biorepulsiv sind<sup>[336–342]</sup>. Die PEG-Beschichtung führt zu einem hohen hydrophilen Charakter der Oberfläche, durch welchen

die Proteinadsorption<sup>[337,343,344]</sup>, sowie die Zelladhäsion<sup>[334–336]</sup> unterbunden werden können. Die Forschung an biorepulsiven Oberflächen wurde in den neunziger Jahren auf SAMs ausgeweitet. Es gelang, eine Vielzahl von biorepulsiven SAMs mit terminaler Oligo(ethylenglycol)-Einheit (OEG-Einheit) herzustellen<sup>[344–347]</sup>.

Neben der PEG- und OEG-Passivierung wurden auch mit kohlenhydratbasierten Verbindungen wie Mannitol und Galactose<sup>[347–351]</sup>, zwitterionischen Verbindungen<sup>[352–357]</sup>, Oligo(propylensulfoxiden)<sup>[358]</sup> und Polyglycerolen<sup>[359]</sup> biorepulsive Oberflächen hergestellt. Die Biorepulsion ist dabei nicht auf stark hydrophile Oberflächen begrenzt: auch mit stark hydrophoben Oberflächen, beispielsweise durch Perfluoralkylketten (PFA), kann Biorepulsion erreicht werden<sup>[360]</sup>. Darüber hinaus zeigen aktuelle Forschungsergebnisse, dass auch Oberflächen mit mittlerem hydrophobem bzw. hydrophilem Charakter – über die Darstellung eines gemischten Monolayers mit PFA und OEG – effizient die Bioadhäsion verhindern und PEG-beschichteten Oberflächen in dieser Hinsicht überlegen sind<sup>[361]</sup>.

Dennoch ist die Passivierung mit PEG den meisten anderen Systemen in Bezug auf die Effizienz in aller Regel überlegen und wird daher am häufigsten angewendet. PEG ist leicht zugänglich, kann die Bioadhäsion gezielt unterdrücken und ist wasserlöslich, ohne dabei giftig zu sein, oder eine Immunreaktion auszulösen<sup>[362]</sup>. Dabei kann die Passivierung mit PEG über einfache Physisorption<sup>[363,364]</sup> oder über die Chemisorption an Oberflächen erfolgen<sup>[337,365–370]</sup>. PEG-funktionalisierte Oberflächen weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie über die Zeit ihre passivierende Wirkung auf Grund von Oxidationsreaktionen<sup>[371–374]</sup> und biologischem Abbau in vivo verlieren<sup>1,[379]</sup>.

Die Ursachen für die Biorepulsivität, sowie die geforderten Voraussetzungen in Bezug auf den molekularen Aufbau einer biorepulsiven Oberfläche sind größtenteils noch ungeklärt. Zwar konnten durch experimentelle Befunde Hinweise darüber gewonnen werden, welche grundlegenden strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften eine biorepulsive Verbindung aufweisen sollten<sup>[380,381]</sup>, allerdings lassen sich diese nur eingeschränkt auf alle oben genannten Beispiele anwenden. Theorien, die die Ursache für die Biorepulsivität erklären, wurden bisher fast ausschließlich für PEG- und OEG-Oberflächen entwickelt<sup>[382–391]</sup>. Diese Theorien kommen jedoch zum Teil zu widersprüchlichen Ergebnissen, sodass die zugrunde liegenden Prinzipien der Biorepulsivität größtenteils noch ungeklärt sind.

Generell ist die Stärke der Biorepulsivität abhängig von der Größe und Art der Proteine, vom Zellstamm und von dem verwendeten Trägersubstrat, sowie dem Ordnungsgrad des Monolayers<sup>[347,388,392–397]</sup>.

---

<sup>1</sup>Weitere Studien über die Stabilität von PEG-Oberflächen in Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert und Aufbewahrungsmethode sind in den Veröffentlichungen<sup>[375–378]</sup> gezeigt.

In dieser Arbeit wurden drei bekannte stark biorepulsive Verbindungen (PEG2000, Triglycerol und Hexa(ethylenglycol)) ausgewählt, um sie auf dem Azid-Couplinglayer anzubringen und zu testen, welche der Verbindungen in Bezug auf die verwendeten Zellen den höchsten Passivierungsgrad aufweist.

Von PEG2000 ist bekannt, dass es über längere Zeit die Zelladhäsion auf Glasoberflächen unterbinden kann<sup>[398,399]</sup>. Zudem wurde es von MOORE et al.<sup>[331]</sup> bereits erfolgreich mit Hilfe der Klick-Reaktion auf Silizium kovalent gebunden und charakterisiert.

Der Hexa(ethylenglycol)-Monolayer, sowie viele weitere OEG-Monolayer, wurde von PRIME et al. auf Gold hergestellt<sup>[344,347,358]</sup>. Sie konnten zeigen, dass diese Monolayer, obwohl sie nur wenige OEG-Einheiten aufweisen, sehr gut die Bioadhäsion unterbinden können. Darüber hinaus war es sogar möglich, die Adsorption von Fibrinogen zu unterdrücken, obwohl dieses als eines der am besten haftenden Proteine gilt<sup>[400,401]</sup>.

Das Triglycerolderivat stellt eine Erweiterung der OEGs da: Es weist sowohl eine Ethylenglycoleinheit, als auch zusätzliche Hydroxidgruppen auf. Von mono-hydroxidterminierten Oberflächen auf Gold ist bekannt, dass sie die Zelladhäsion, sowie Proteinadhäsion verringern können<sup>[332]</sup>. Darüber hinaus gelang es durch die Funktionalisierung mit Mannitol, welches fünf Hydroxidgruppen aufweist, Oberflächen herzustellen, die über die Zeit deutlich bioinert waren als ein entsprechender Tetraethylenglycolmonolayer<sup>[351]</sup>. HAAG et al. stellten bereits mit Hilfe von Polyglycerol SAMs auf Gold her, die in ihrer Wirkung ähnlich gut wie PEG-passivierte Oberflächen waren<sup>[359,402]</sup>. Darüber hinaus konnten diese die Proteinadsorption für längere Zeit unterdrücken, da sie nicht durch Luftsauerstoff oxidiert, oder in vivo abgebaut wurden. Auch in ihrer thermischen Stabilität waren die Polyglyceroloberflächen den PEG- und OEG-Verbindungen überlegen und wurden erfolgreich zur Passivierung unterschiedlichster Oberflächen verwendet<sup>[403–408]</sup>.

## 4.2 Synthese bioinertter Verbindungen

Als Testsubstanzen für gemischte Monolayer wurden die jeweiligen Propargylderivate vom Triglycerol (TG) **8** und Hexa(ethylenglycol) HEG **9** hergestellt. Das  $\alpha$ -Methoxy- $\omega$ -alkyne-PEG mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol (PEG2000) (**10**) ist kommerziell erhältlich und wurde eingesetzt wie geliefert (Abbildung 4.1).

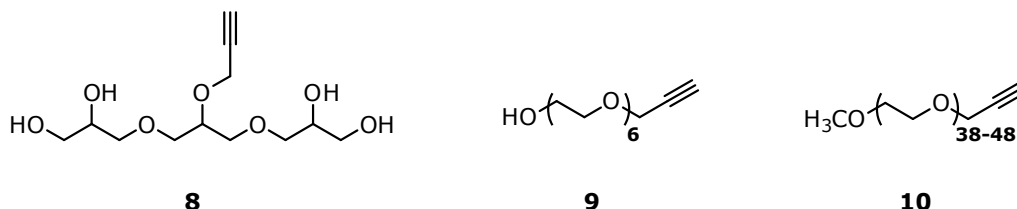


Abbildung 4.1: Propargylderivate der biorepulsiven Substanzen **8**, **9** und **10**.

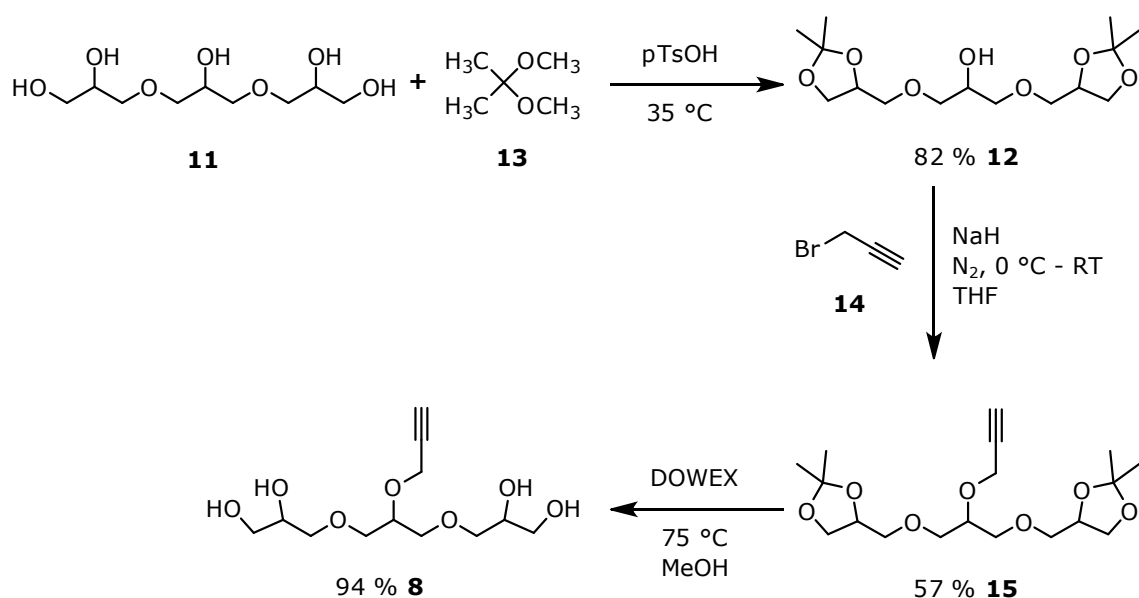
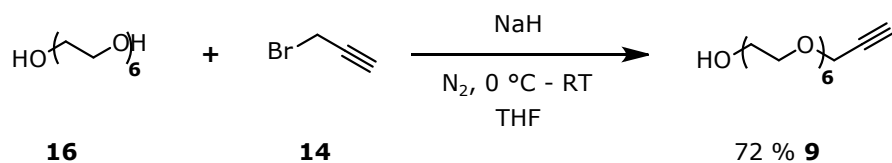
### 4.2.1 (Propargyloxy)triglycerol (**8**)

Das Propargyl-funktionalisierte Triglycerol (**8**) wurde in 44 % Gesamtausbeute über drei Synthesestufen hergestellt, wie in Abbildung 4.2 gezeigt. Im ersten Syntheseschritt wurden die zwei terminalen Diole vom Triglycerol (**11**) nach einer Vorschrift von HAAG et al.<sup>[409]</sup> als Acetale geschützt. Das korrespondierende Diacetaltriglycerol **12** konnte in 82 % Ausbeute durch die Reaktion mit 2,2-Dimethoxypropan (**13**) erhalten werden. Unter reduktiven, oxidativen und stark basischen Bedingungen ist die Acetalschutzgruppe stabil<sup>[410]</sup>. In Anlehnung an BURGESS et al.<sup>[411]</sup> wurde die Propargylgruppe durch die Umsetzung mit Natriumhydrid und Propargylbromid (**14**) in das acetylierte Triglycerol **12** eingeführt. Das Produkt **15** konnte in 57 % Ausbeute erhalten werden. Die Entschützung erfolgte in 94 % Ausbeute durch die Verwendung des sauren Ionenaustauschharzes DOWEX<sup>2</sup> nach einer Vorschrift von HAAG et al.<sup>[409]</sup>.

### 4.2.2 (Propargyloxy)hexa(ethylenglycol) (**9**)

In Anlehnung an BURGESS et al.<sup>[411]</sup> wurde aus Hexa(ethylenglycol) (**16**) durch Natriumhydrid das Alkoholat gebildet und anschließend mit Propargylbromid (**14**) umgesetzt. Die Synthese ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Das Produkt **9** konnte in 72 % Ausbeute erhalten werden.

<sup>2</sup>DOWEX 50W ist ein sulfoniertes Styrol-Copolymer.

Abbildung 4.2: Synthese von (Propargyloxy)triglycerol (**8**).Abbildung 4.3: Synthese von (Propargyloxy)hexa(ethylen glycol) (**9**).

## 4.3 Dargestellte biorepulsive Monolayer

Die Darstellung der biorepulsiven Monolayer erfolgte, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, über die Kupfer-(I)-katalysierte Huisgen-Reaktion auf dem azidterminierten Couplinglayer **[N<sub>3</sub>]** in Ethanol mit **8**, **9** und **10**.

### 4.3.1 Charakterisierung

Jeweils die obere Hälfte der azidterminierten Platte wurde unbehandelt gelassen und die untere Hälfte des Substrats mit den biorepulsiven Verbindungen **8**, **9** und **10** umgesetzt. In unmittelbarer Nähe der Grenze zwischen den unterschiedlich funktionalisierten Teilen des Substrates wurde jeweils ein 10  $\mu$ L großer Tropfen Wasser aufgebracht.

Die aufgenommenen Bilder in Abbildung 4.5 zeigen jeweils auf der linken Seite den Azidlayer und jeweils rechts den biorepulsiven **HEG-[N<sub>3</sub>]**, **TG-[N<sub>3</sub>]** und **PEG-[N<sub>3</sub>]** Monolayer. Darüber hinaus wurde an mindestens fünf unterschiedlichen Stellen der vollständig mit den biorepulsiven Verbindungen umgesetzten Couplinglayer der Kontaktwinkel bestimmt.

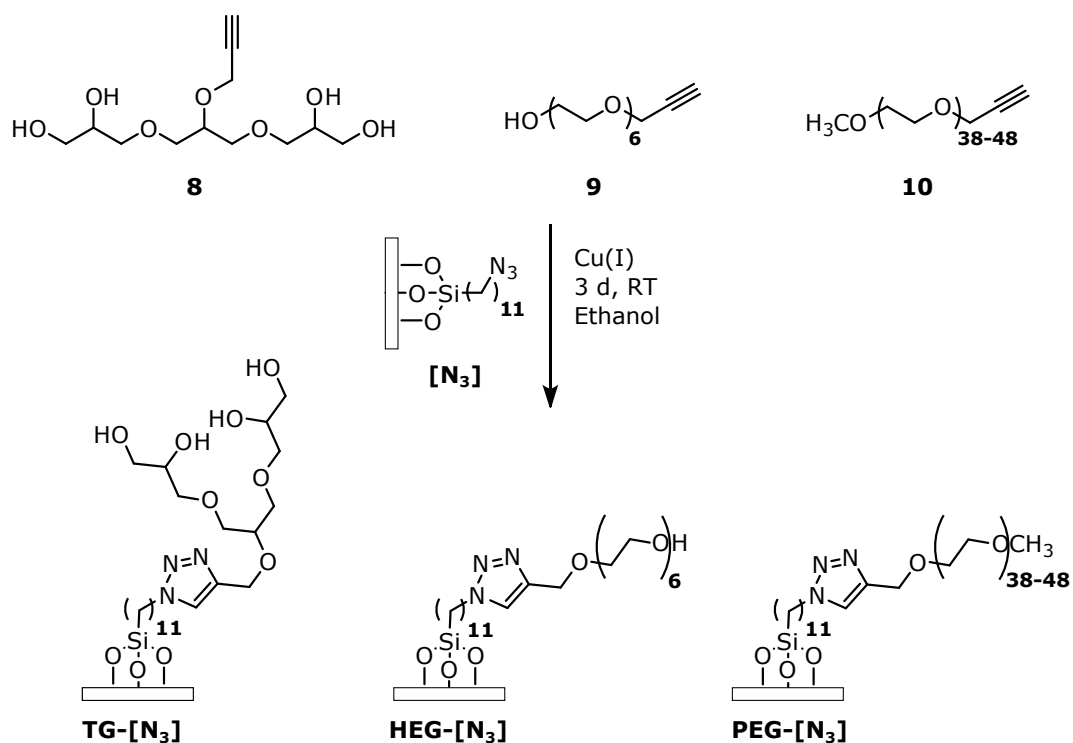


Abbildung 4.4: Dargestellte biorepulsive Monolayer **HEG-[N<sub>3</sub>]**, **TG-[N<sub>3</sub>]**, **PEG-[N<sub>3</sub>]**.

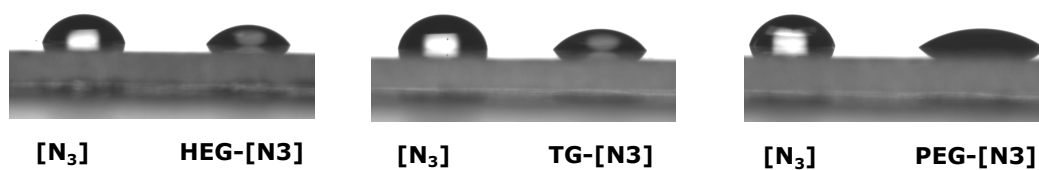


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Wassertropfenform auf dem Azid-Couplinglayer **[N<sub>3</sub>]** und den biorepulsiven **HEG-[N<sub>3</sub>]**, **TG-[N<sub>3</sub>]**, **PEG-[N<sub>3</sub>]** Monolayern.

In der Abbildung 4.6 ist die statistische Auswertung der Ergebnisse dargestellt. Im Vergleich zum Azid-Couplinglayer **[N<sub>3</sub>]** haben sich die Kontaktwinkel deutlich verringert. Die mit HEG **9** und TG **8** funktionalisierten Monolayer weisen einen Kontaktwinkel zwischen 50° und 60° auf. Wie in Tabelle 4.1 aufgelistet, schwankt der Literaturwert in Bezug auf die HEG-funktionalisierten Oberflächen stark und der erhaltene Wert liegt nicht innerhalb dieses Bereiches. Bei dem mit PEG2000 **10** funktionalisierten **PEG-[N<sub>3</sub>]** Monolayer wurden hingegen gute Übereinstimmungen zum Literaturwert gefunden: Dieser weist mit 34° den geringsten Kontaktwinkel auf und entspricht somit nahezu dem

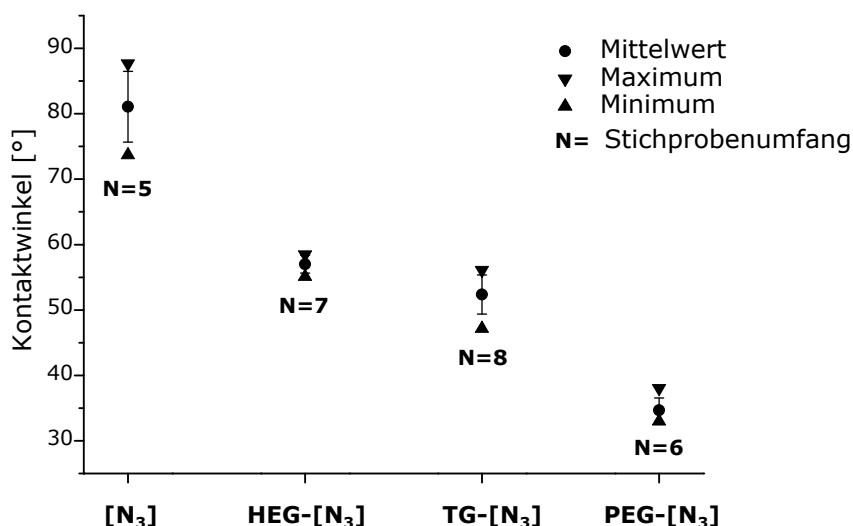


Abbildung 4.6: Statistische Auswertung der Kontaktwinkel vom Azid-Couplinglayer  $[N_3]$  und der biorepulsiven  $HEG-[N_3]$ ,  $TG-[N_3]$ ,  $PEG-[N_3]$  Monolayer .

Tabelle 4.1: Gemessene Kontaktwinkel der biorepulsiven Monolayer und des Azid-Couplinglayers.

Monolayer	Mittelwert [°]	$\sigma_x$ [%]	Literaturwert [°]
$[N_3]$	81	6.7	77-84 <sup>[330, 333]</sup>
$HEG-[N_3]$	57	2.4	23-50 <sup>[331]</sup>
$TG-[N_3]$	52	5.7	-
$PEG-[N_3]$	34	5.4	33 <sup>[331]</sup>

Literaturwert.

### 4.3.2 Zelladhäsionstest

Die Zelladhäsionsexperimente wurden von Qian Li (Arbeitskreis Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel, Technische Fakultät, Kiel) durchgeführt. Die funktionalisierten Substrate wurden jeweils in eine Lösung gegeben, die 2000 embryonale Ratten-Fibroblasten (REF 52 wt) enthielt, und unter den Standardbedingungen inkubiert (37 °C, 5 % Kohlendioxid, 90 % Luftfeuchtigkeit). Nach 24 h, 72 h und 120 h wurde jeweils die Anzahl der Zellen auf der Oberfläche in einem Bereich definierter Größe bestimmt. Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die Änderung der Biorepulsivität über die Zeit unterscheidet sich bei den getesteten Oberflächen nur unwesentlich. Alle Oberflächen weisen nach 72 h einen prozentualen Anstieg der Zellanzahl von  $\Delta(24\text{ h} \rightarrow 72\text{ h}) \sim 450\%$  auf. Damit besitzen sie alle eine ähnliche

Tabelle 4.2: Zelladhäsionstest an bioinerten Oberflächen. Zellanzahl in Abhängigkeit von der Inkubationszeit und Art des Monolayers.

Monolayer	Zellanzahl			
	24 h	72 h	$\Delta(24\text{ h}\rightarrow 72\text{ h})$	120 h
<b>HEG-[N<sub>3</sub>]</b>	183	~800	~+437 %	~60 % Konfluenz <sup>a</sup>
<b>TG-[N<sub>3</sub>]</b>	215	~1000	~+465 %	~80 % Konfluenz <sup>a</sup>
<b>PEG-[N<sub>3</sub>]</b>	138	~600	~+435 %	~50 % Konfluenz <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Prozentualer Anteil der Oberfläche, der nahezu lückenlos mit adhärenen Zellen bedeckt ist.

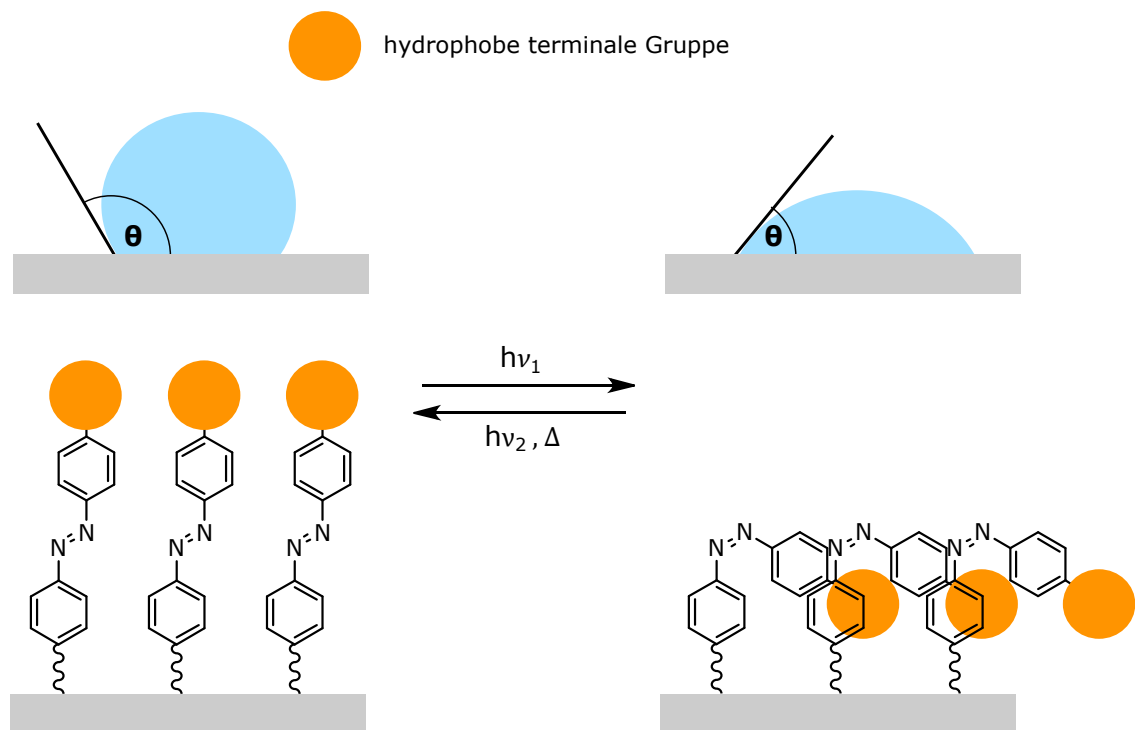
Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen (z. B. Oxidation durch Sauerstoff). In der Gesamtanzahl der adhärenen Zellen unterscheiden sich die Oberflächen jedoch signifikant, woraus eine Rangordnung nach abnehmender Biorepulsivität aufgestellt werden kann: PEG2000 > HEG > TG. Nach 5 d waren die Substrate so stark mit Zellen bedeckt, dass nun anstelle der Zellanzahl die prozentuale Oberflächenabdeckung (Konfluenz) durch die Zellen ermittelt wurde. Die erhaltenen Werte bestätigen die aufgestellte Rangordnung. Da die Passivierung auf dem **PEG-[N<sub>3</sub>]** Monolayer somit am wirksamsten war, wurde zur Darstellung von gemischten Monolayern PEG2000 **10** als Standardverbindung bei der Herstellung von gemischten Monolayern verwendet<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Siehe auch Abschnitt 7.4, Seite 113.



## Schaltbare Hydrophobe/Hydrophile Azobenzolmonolayer



Es ist bekannt, dass stark hydrophile Oberflächen biorepulsiv sind und somit Zelladhäsion unterbinden können<sup>1</sup>. Kann nun die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch einen äußeren Stimulus zwischen hydrophil und hydrophob geschaltet werden, ergibt sich die Möglich-

<sup>1</sup>Vergleiche hierzu Kapitel 4 Abschnitt 4.1, Seite 35.

keit die Zelladhäsion auf Oberflächen dynamisch zu beeinflussen.

Erfolgreich konnte die Zelladhäsion bereits auf Oberflächen, die mit speziellen temperatursensitiven Polymeren Poly(N-isopropylacrylamid)<sup>[412]</sup>, Poly(ethylenglycol)<sup>[413,414]</sup> und Oligo(ethylenglycol)<sup>[415]</sup> beschichtet waren, geschaltet werden. Die Zelladhäsion war auf der jeweiligen hydrophoben Oberfläche deutlich höher als auf der hydrophilen.

Ein anderer vielversprechender Stimulus ist Licht. Anders als bei einer Änderung der Temperatur, kann hier durch die Verwendung einer geeigneten Maske bei der Belichtung eine wesentlich präzisere zeit- und orts aufgelöste Beeinflussung der Zelladhäsion erfolgen.

Die photoschaltbaren Spiropyrane, die zwischen einer ungeladenen geschlossenen und einer offenen zwitterionischen Form geschaltet werden können, wurden bereits eingesetzt, um eine Oberfläche von hydrophob nach hydrophil zu schalten<sup>[416]</sup>. Dadurch konnte auch die Zelladhäsion beeinflusst werden. Ferner war es möglich durch die Verwendung von Fotomasken klar abgegrenzte Bereiche auf Oberflächen zu schaffen, auf denen die Zellen adhärten<sup>[417,418]</sup>.

Azobenzole stellen eine weitere vielversprechende Substanzklasse dar, denn auch hier kann durch die photochemische *trans/cis*-Isomerisierung die Benetzbarkeit auf der Oberfläche beeinflusst werden. Die Änderung beruht auf den unterschiedlichen Dipolmomenten der beiden Isomere<sup>[419,420]</sup>. Je nach Substitutionsmuster kann das *trans*-Isomer ein Dipolmoment von 0-1.2 Debye und das *cis*-Isomer ein Dipolmoment von 3.1-4.4 Debye aufweisen<sup>[421-425]</sup>. Zusätzlich kommt es durch die gewinkelte Molekülgeometrie des *cis*-Isomers zu einer vertikalen Orientierung des Dipolmoments auf der Oberfläche<sup>[426]</sup>. Beide Effekte führen dazu, dass Wasser auf einer mit dem *cis*-Isomer angereicherten Oberfläche einen kleineren Kontaktwinkel aufweist als auf der *trans*-Oberfläche<sup>[271]</sup>.

Werden am Azobenzol in *para*-Position hydrophile oder hydrophobe Gruppen eingeführt, wird die Änderung der Benetzbarkeit der Oberfläche nicht mehr alleine durch die Änderung des Dipolmoments bei der photochemischen *trans/cis*-Isomerisierung bestimmt, sondern durch die Änderung der Orientierung dieser Gruppe auf der Oberfläche<sup>[24,427,428]</sup>. Ferner wird es durch den Einsatz hydrophiler Gruppen in *para*-Position sogar möglich den Effekt umzukehren und nun durch das Schalten zum *cis*-Isomer eine deutlich hydrophobere Oberfläche zu erhalten<sup>[24,420,429]</sup>.

Die messbare Änderung des Kontaktwinkels ist auf Azobenzol-funktionalisierten Oberflächen meist nicht größer als 10°<sup>[234,271-273]</sup>. Der Effekt kann aber beispielsweise auf bis zu 145° vergrößert werden, wenn raue Oberflächen mit Azobenzolen beschichtet werden<sup>[428,430,431]</sup>.

## 5.0. SCHALTBARE HYDROPHOBE/HYDROPHILE AZOBENZOLMONOLAYER

---

Die Herausforderung in dieser Arbeit besteht darin, Azobenzolmonolayer zu entwickeln deren Benetzbarkeit sich schnell und reversibel zwischen hydrophil und hydrophob schalten lässt, ohne dass lange Belichtungszeiten notwendig sind. Daher wird als wichtige Vorarbeit die *trans/cis*-Isomerisierung auf glatten Oberflächen in Hinsicht auf die Reversibilität und Belichtungsdauer untersucht. Als hydrophobe Gruppe am Azobenzol wird aufbauend auf die Arbeit von CHO et al.<sup>[428]</sup> Trifluormethoxy verwendet. Weiter soll eine Erweiterung dieses Ansatzes durch die Verwendung von Perfluoralkanketten (PFA) unterschiedlicher Länge erfolgen. Dabei soll geklärt werden, inwiefern sich die Kettenlänge auf das Schaltverhalten der Azobenzole und die Benetzbarkeit der *trans*-Oberfläche auswirkt. Sollte es möglich werden unterschiedliche Benetzbarkeiten zu erhalten, könnte das Schalten der Zelladhäsion in Abhängigkeit von der Ausgangsbenetzbarkeit der Oberflächen untersucht werden. Es sollen auch Azobenzolmonolayer mit hydrophiler Gruppe hergestellt werden, um so ein dem klassischen Azobenzol mit Perfluoralkankette entgegengesetztes Schaltverhalten der Benetzbarkeit auf der Oberfläche zu erhalten und dieses im Vergleich auf die Zelladhäsion testen zu können.

## 5.1 Synthesen der Azobenzole mit hydrophober/hydrophiler Gruppe

In Abbildung 5.1 ist die Fixierung der Azobenzole auf der Oberfläche dargestellt. Die Azobenzole tragen als funktionelle Gruppe eine terminale Hydroxylgruppe bzw. einen Propargylrest, da diese die Verknüpfung mit den Azid- und Benzylchloridcouplinglayern ermöglichen.

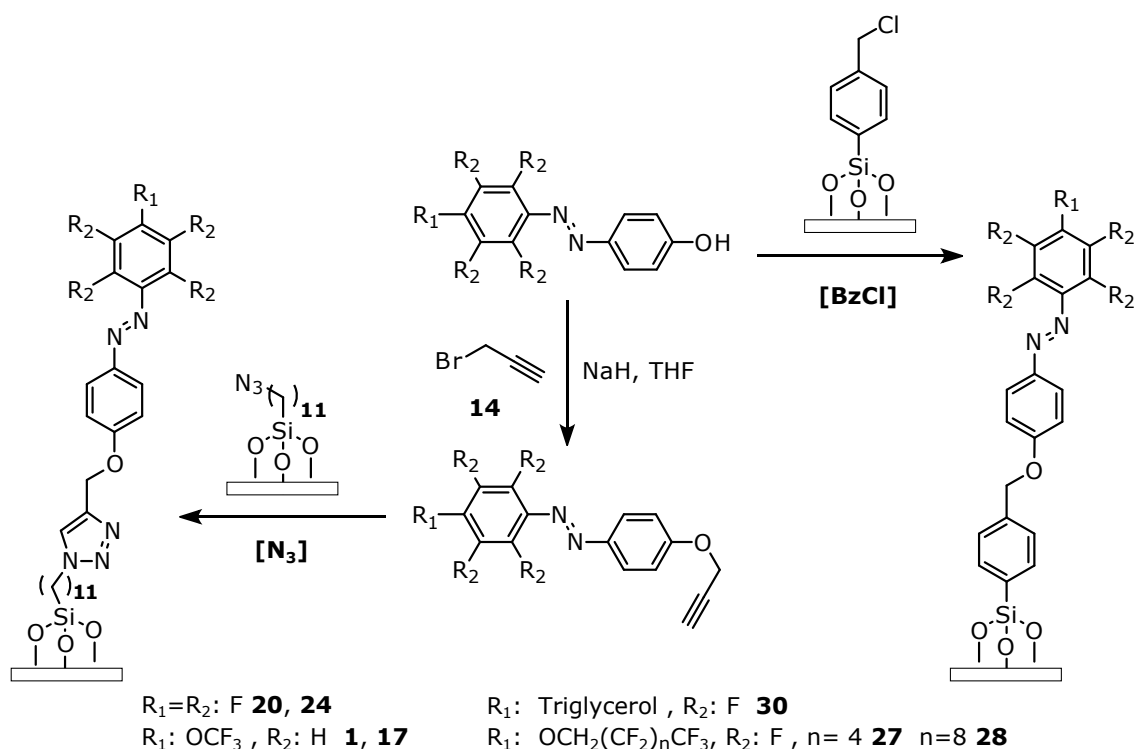


Abbildung 5.1: Hydrophile und hydrophobe Azobenzolderivate zur Darstellung von Monolayern.

### 5.1.1 Azobenzole mit hydrophober Gruppe

Die Synthese von 4-((4-(Trifluormethoxy)phenyl)azo)phenol<sup>[428, 432, 433]</sup> (**17**) ist in Abbildung 5.2 dargestellt und erfolgte in wässrig-saurer Natriumnitritlösung nach einer Vorschrift von PRESCHER et al.<sup>[432]</sup> über eine Azokupplung zwischen 4-(Trifluormethoxy)anilin (**18**) und Phenol (**19**). Das Azobenzol **17** konnte in 74% Ausbeute isoliert werden.

In Abbildung 5.3 ist die Synthese nach WEISS et al.<sup>[434]</sup> von 4-(2-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)diazenyl)phenol (**20**) dargestellt. Diese erfolgte durch die Kupplung zwischen Pentafluoranilin (**21**) und Phenol (**19**) in 98% Ausbeute. Die Azokupplung

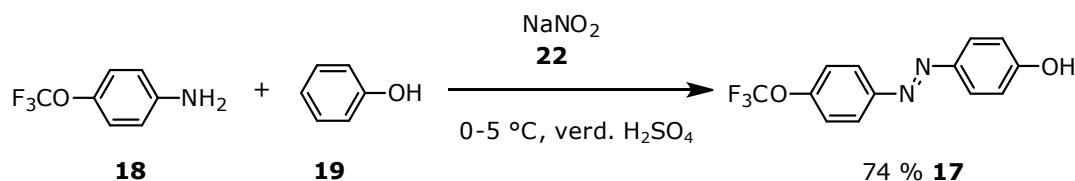


Abbildung 5.2: Synthese von 4-((4-(Trifluormethoxy)phenyl)azo)phenol (**17**).

konnte in diesem Fall nicht unter den gleichen wässrig sauren Bedingungen mit Natriumnitrit (**22**) durchgeführt werden, wie bei der zuvor beschriebenen Synthese von 4-((4-(Trifluormethoxy)phenyl)azo)phenol (**17**)<sup>[435]</sup>. Grund dafür ist, dass unter diesen Bedingungen das Wasser das elektronenarme Pentafluoranilin (**21**) nukleophil angreifen könnte und es so zu einer nukleophilen aromatischen Substitution von Fluor kommen könnte<sup>[436]</sup>. Daher wurde auf Nitrosonium-tetrafluorborat (**23**) als Kupplungsreagenz zurückgegriffen.

Die anschließende Einführung der Propargylgruppe ist in Abbildung 5.4 dargestellt und erfolgte jeweils im Basischen mit Propargylbromid (**14**) in Anlehnung an BARBAS et al.<sup>[437]</sup><sup>2</sup> Die Ausbeute betrug für 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethoxy)-

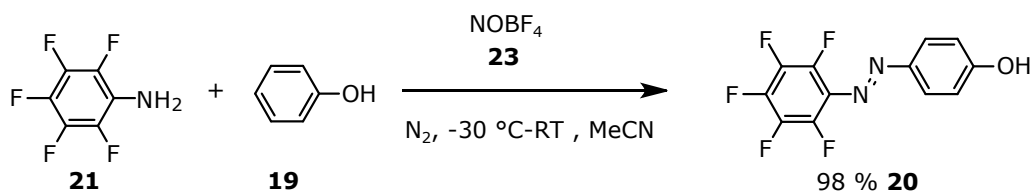


Abbildung 5.3: Synthese von 4-(2-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)diazenyl)phenol (**20**).

phenyl)diazen (**1**) 96% und für 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (**24**) 95%.

Das erfolgreich synthetisierte 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (**24**) wurde durch Reaktion mit den 1H,1H-Perfluoralkoholen **25** und **26** weiter funktionalisiert, wie in Abbildung 5.5 gezeigt. In einer ersten Testreaktion mit Natriumhydrid als Base konnten die Azobenzole 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1H,1H-perfluorhexyloxy)phenyl)diazen (**27**) in 18% und 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1H,1H-perfluordecyloxy)phenyl)diazen (**28**) in 45% Ausbeute erhalten werden.

<sup>2</sup>Siehe hierzu auch die Arbeit von LIU et al.<sup>[438]</sup> und Casas-Solvas et al. <sup>[439]</sup>.

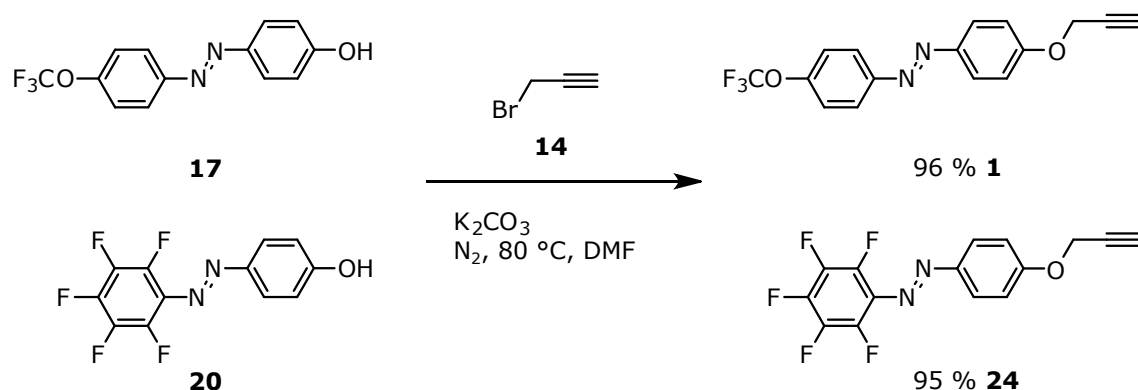


Abbildung 5.4: Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethoxy)phenyl)diazen (**1**) und 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (**24**).

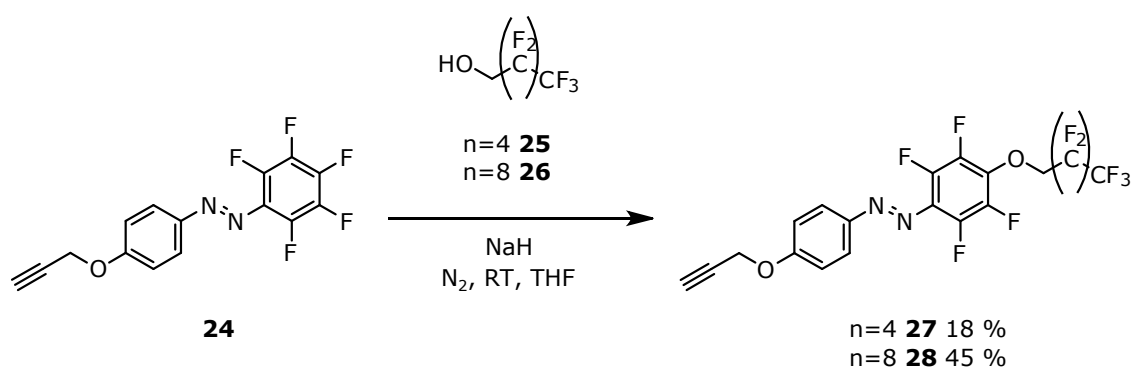


Abbildung 5.5: Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1*H*,1*H*-perfluorhexyloxy)phenyl)diazen (**27**) und 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1*H*,1*H*-perfluordecyloxy)phenyl)diazen (**28**).

### 5.1.2 Azobenzole mit hydrophiler Gruppe

Abbildung 5.6 zeigt die Funktionalisierung des Azobenzols **24** mit Triglycerol. Die Triglycerolgruppe wurde, wie zuvor bei der Synthese der Perfluoralkylazobenzole **27**, **28**, am 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (**24**) durch eine nukleophile aromatische Substitution am Azobenzol eingeführt. Um Nebenreaktionen durch die endständigen Hydroxylgruppen des Triglycerols (**11**) zu vermeiden, wurde das diacetalgeschützte Triglycerolderivat **12** bei der Reaktion eingesetzt<sup>3</sup>. Das acetalgeschützte Triglycerolazobenzol **29** konnte in 64% Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Entschützung wurde in einer wässrigen Methanollösung mit Essigsäure durchgeführt. 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(triglyceroxy)phenyl)diazen (**30**) konnte dadurch in 98% Ausbeute isoliert werden.

<sup>3</sup>Vergleiche hierzu Kapitel 4, Abschnitt 4.2.1, Seite 38.

## 5.2. CHARAKTERISIERUNG DER HYDROPHILEN/HYDROPHOBEN AZOBENZOLE IN LÖSUNG

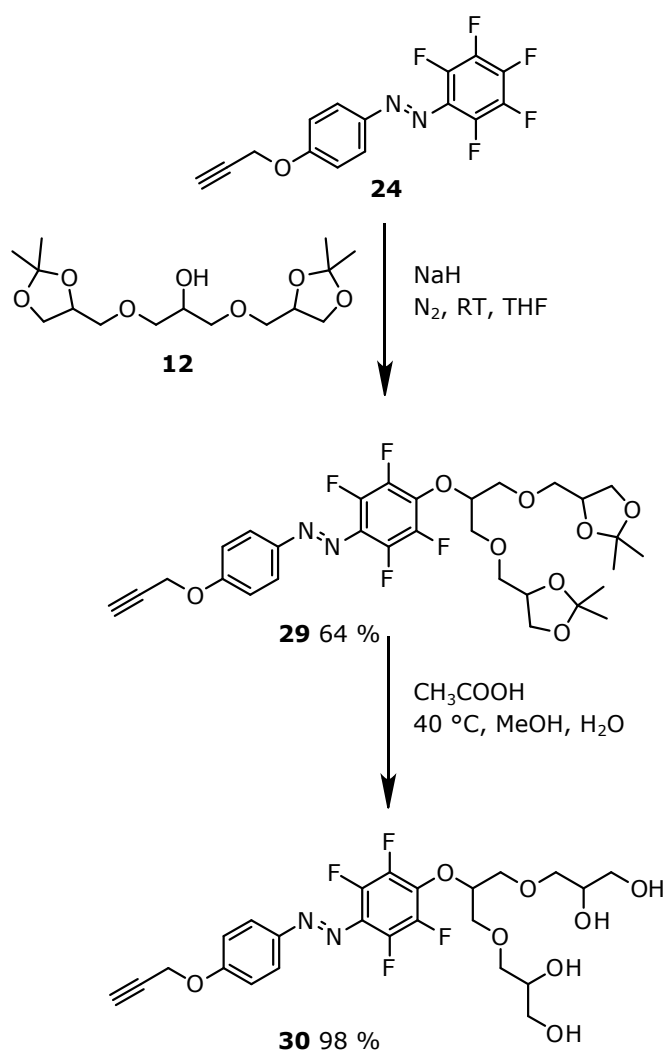


Abbildung 5.6: Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(tri-glyceroxy)phenyl)diazen (**30**).

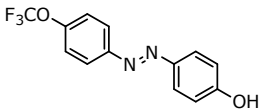
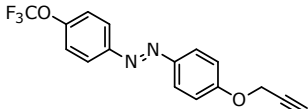
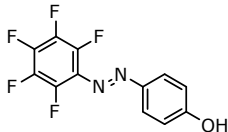
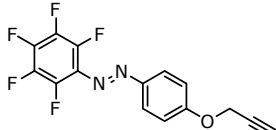
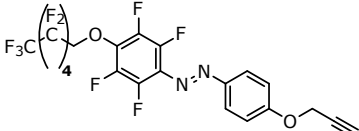
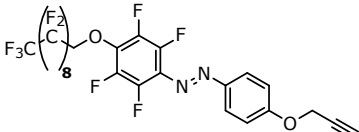
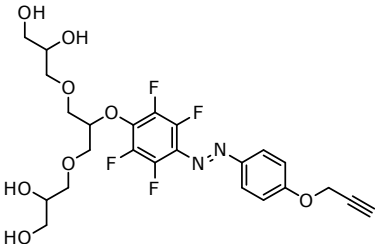
## 5.2 Charakterisierung der hydrophilen/hydrophoben Azobenzole in Lösung

### 5.2.1 UV/Vis-Spektren und Extinktionskoeffizienten

Die UV/Vis-Spektren der Azobenzole mit hydrophober (**1**, **27**, **28**) und hydrophiler Kopfgruppe (**30**), sowie das der synthetischen Vorstufe Pentafluorazobenzol **24** sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

## KAPITEL 5. SCHALTBARE HYDROPHOBE/HYDROPHILE AZOBENZOLMONOLAYER

Tabelle 5.1: Extinktionskoeffizienten des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der hydrophilen/hydrophoben Azobenzole in Acetonitril.

Azobenzol	$\lambda_{max}$ [nm]	Extinktionskoeffizienten $\pm \sigma_x$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>17</b> 	348	19800 ± 700
<b>1</b> 	343	21300 ± 1100
<b>20</b> 	351	22000 ± 410
<b>24</b> 	346	20400 ± 330
<b>27</b> 	347	19000 ± 490
<b>28</b> 	344	14500 ± 500
<b>30</b> 	350	26500 ± 1050

Bei den dargestellten Azobenzolen handelt es sich um den klassischen Azobenzoltyp, da



die Banden der  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sich nur in geringen Umfang überlagern. Über das Lambert-Beersche Gesetz<sup>[228-230]</sup> konnten die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) und die Lage des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bestimmt werden. Die gefundenen Extinktionskoeffizienten betragen etwa  $20 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Nur der Wert vom Azobenzol **28** mit der Perfluordecylkette lag mit einem Wert von  $14.5 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  deutlich darunter. In der Lage des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs unterscheiden sich die untersuchten Azobenzole kaum: er lag für alle zwischen 344 nm und 351 nm. Die Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

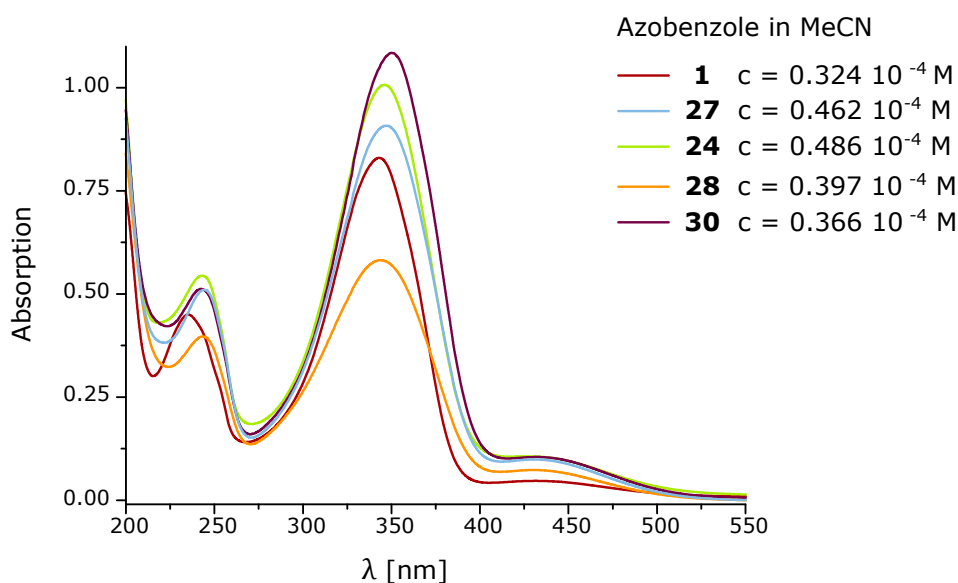


Abbildung 5.7: UV/Vis-Spektren der hydrophilen/hydrophoben Azobenzole mit Propargylrest (**1**, **27**, **28**, **30**, **24**) in Acetonitril.

### 5.2.2 *trans/cis*-Isomerisierung in Lösung

Über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde der *trans*- bzw. *cis*-Anteil vor und nach der Belichtung mit 365 nm für 30 min bestimmt. Zudem wurde auch die Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung des *cis*-Isomeres bei 27 °C bestimmt.

Vor der Belichtung lag der *trans*-Anteil der untersuchten Azobenzole zwischen 93-99 % und konnte nach der Belichtung auf 4-30 % verringert werden. Die Halbwertszeiten waren mit etwa 8 Tagen beim Trifluormethoxyazobenzol **1** am geringsten und am längsten beim Perfluorazobenzol **24** mit 92 Tagen.

Tabelle 5.2: Prozentualer *cis*- und *trans*-Anteil vor und nach der Belichtung mit 365 nm für 30 min der hydrophilen/hydrophoben Azobenzole in deuteriertem Acetonitril.

Azobenzol	<i>trans</i> -Anteil [%]	+ 30 min 365 nm T = 27 °C	
		<i>cis</i> -Anteil [%]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [h]
<b>1</b>	98	79	188
<b>24</b>	99	76	2215
<b>27</b>	97	93	295
<b>28</b>	93	70	1170
<b>30</b>	99	96	978

## 5.3 Monolayer

### 5.3.1 Darstellung und Nomenklatur der Monolayer

Die in Abschnitt 5.1 hergestellten Azobenzole wurden mit dem Benzylchloridcouplinglayer [**BzCl**] und Azidcouplinglayer [**N<sub>3</sub>**] umgesetzt, die wie in Kapitel 3 beschrieben unmittelbar vorher hergestellt wurden. Zusätzlich wurden auch mit PEG2000 **10** gemischte Monolayer in unterschiedlichen Konzentrationen präpariert.

Für die Monolayer wurde folgende Nomenklatur verwendet: Die jeweilige hydrophobe oder hydrophile Gruppe in *para*-Position des Azobenzols steht als Präfix im Namen. Beispielsweise wird das Azobenzol 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1*H*,1*H*-perfluorhexyloxy)phenyl)diazon (**27**) mit **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>** abgekürzt. Darauf folgt die Abkürzung **-Azo-** um zu kennzeichnen, dass es sich um einen Azobenzolmonolayer handelt. Als Letztes wird in eckigen Klammern der verwendete Couplinglayer mit [**N<sub>3</sub>**] für den Azid- und [**BzCl**] für den Benzylchloridcouplinglayer angegeben. In Abbildung 5.8 sind die Namen der einzelnen Monolayer zusammen mit ihrer Strukturformel aufgeführt.

Die Charakterisierung der Monolayer erfolgte über die UV/Vis-Spektroskopie und den Kontaktwinkel. Weiter konnte über die Extinktionskoeffizienten der Azobenzole in Lösung die Besetzungsdichte der Monolayer bestimmt werden<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Die theoretischen Annahmen zur Berechnung der Besetzungsdichte von Monolayern über die Absorption im UV/Vis-Spektrum sowie der genaue Rechenweg sind in Abschnitt 2.3.2, Seite 24 aufgeführt.

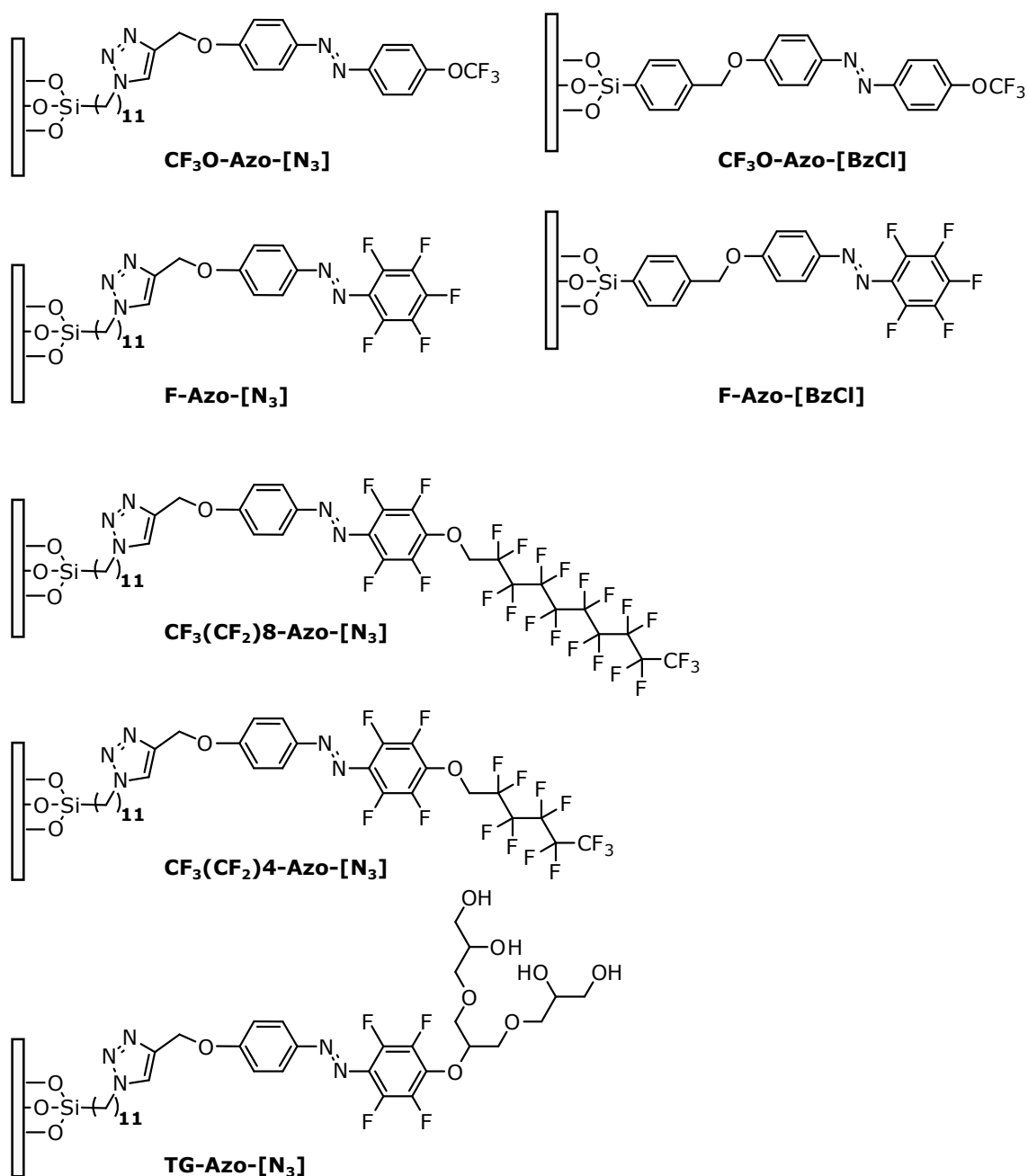


Abbildung 5.8: Übersicht der dargestellten Azobenzolmonolayer mit hydrophober oder hydrophiler Kopfgruppe.

### 5.3.2 UV/Vis-Spektren

In den Abbildung 5.9 und 5.10 sind die UV/Vis-Spektren der Monolayer gegenübergestellt. Das UV/Vis-Spektrum der Azobenzolmonolayer, die über den Benzylchloridcouplinglayer **[BzCl]** hergestellt wurden, unterscheiden sich nur unwesentlich von ihren Analogen auf dem Azidcouplinglayer **[N<sub>3</sub>]**. Erst unterhalb einer Wellenlänge von 275 nm treten

signifikante Unterschiede auf. Der Unterschied resultiert aus der zusätzlichen Absorption des Benzolrings beim Benzylchloridcouplinglayer **[BzCl]** bei 199 nm und 227 nm<sup>5</sup>.

Die Abbildung 5.10 zeigt die UV/Vis-Spektren der auf Tetrafluorazobenzolderivaten basierenden Monolayer. Die Lage des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs unterscheidet die einzelnen Mo-

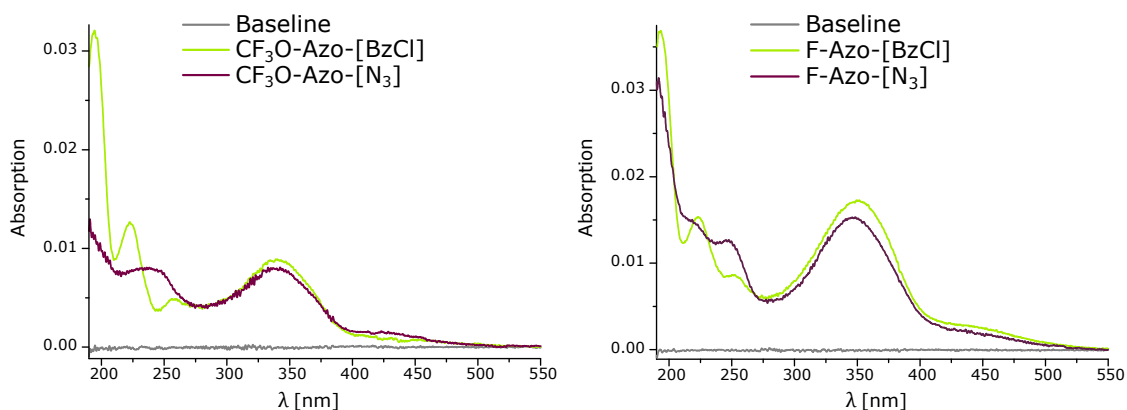


Abbildung 5.9: UV/Vis-Spektren der Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]** und **CF<sub>3</sub>O-Azo-[N<sub>3</sub>]** sowie **F-Azo-[BzCl]** und **F-Azo-[N<sub>3</sub>]** im Vergleich auf Quarz.

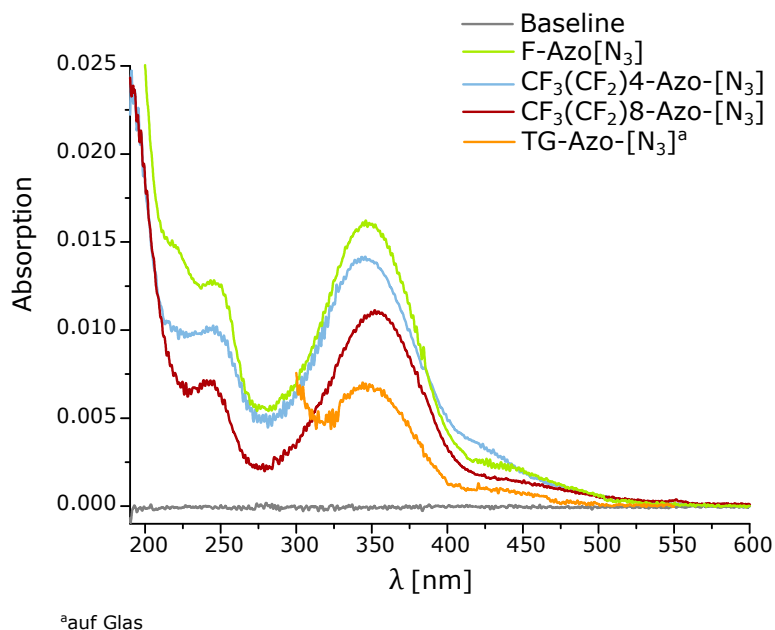


Abbildung 5.10: UV/Vis-Spektren der Monolayer **F-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** auf Quarz.

nolayer voneinander, analog zu den Ergebnissen der Azobenzole in Lösung.

<sup>5</sup>Vergleiche hierzu Abbildung 3.2, Seite 30.

Es wurde ferner eine statistische Auswertung der Lage des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs aller Azobenzolmonolayer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Die Lage des Absorptionsmaximums der Azobenzole auf dem Monolayer verschob sich statistisch nicht signifikant, im Durchschnitt um  $\Delta 4$  nm im Vergleich zum Azobenzol in Lösung.

Tabelle 5.3: Mittelwerte der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]**, **F-Azo-[BzCl]**, **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]**, **F-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** im Vergleich zum entsprechenden Azobenzol in Acetonitril.

Monolayer	$\lambda_{max}(\text{ML})^a \pm \sigma_x$ [nm]	Azobenzol	$\lambda_{max}(\text{AB})^b$ [nm]	$\Delta^c$ [nm]
<b>CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]</b>	342 ± 2.0	<b>17</b>	348	-6
<b>CF<sub>3</sub>O-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	341 ± 2.9	<b>1</b>	343	-2
<b>F-Azo-[BzCl]</b>	351 ± 3.2	<b>20</b>	351	0
<b>F-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	348 ± 3.0	<b>24</b>	346	+2
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	344 ± 2.1	<b>27</b>	347	-3
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	352 ± 1.4	<b>28</b>	344	+8
<b>TG-Azo [N<sub>3</sub>]</b>	345 ± 2.6	<b>30</b>	350	-5

<sup>a</sup>Monolayer.

<sup>b</sup>Azobenzol in Acetonitril.

<sup>c</sup>Differenz der Lage des  $\lambda_{max}(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergangs des Monolayers und dem freien Azobenzols in Lösung:  $\lambda_{max}(\text{Monolayer}) - \lambda_{max}(\text{Azobenzol})$ .

### 5.3.3 Besetzungsdichte

#### Azobenzolmonolayer basierend auf dem Benzylchloridlayer [BzCl]

Die Azobenzole **17** und **20** wurden mit dem Benzylchloridlayer umgesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wurden unterschiedliche Reaktionszeiten bei der Darstellung der Azobenzolmonolayer in zwei Versuchsdurchführungen getestet und jeweils die Besetzungsdichte ermittelt. Zusätzlich wurde auch der Kontaktwinkel gegen einen 10  $\mu$ L Wassertropfen an mindestens fünf unterschiedlichen Stellen bestimmt. Die Ergebnisse für die Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]** und **F-Azo-[BzCl]** sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Betrachtet man die ermittelten Werte für Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]** so führte eine Verlängerung der Reaktionszeit um einen Tag zu keinen signifikanten Unterschieden in der Besetzungsdichte und dem Kontaktwinkel. In beiden Fällen lag die Besetzungsdichte bei 1.4 Moleküle/nm<sup>2</sup> und der Kontaktwinkel bei 80°. Bei dem Monolayer **F-Azo-[BzCl]** dagegen verringerte sich der Kontaktwinkel drastisch von etwa 80° nach 67 h auf 35° nach

Tabelle 5.4: Mittlere Besetzungsdichte und Kontaktwinkel der Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]** und **F-Azo-[BzCl]** auf Quarz in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Monolayer		Ansatz 1		
		67 h	91 h	117 h
<b>F-Azo-[BzCl]</b>	Besetzungsdichte <sup>a</sup>	2.51 ±0.17	2.91 ±0.10	0.70 ±0.30
	Kontaktwinkel <sup>b</sup>	82.3 ±4.30	53.5 ±12.6	34.4 ±7.10
Monolayer		Ansatz 2		
		65 h	89 h	
<b>F-Azo-[BzCl]</b>	Besetzungsdichte <sup>a</sup>		0.79 ±0.07	
	Kontaktwinkel <sup>b</sup>		52.2 ±7.81	
<b>CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]</b>	Besetzungsdichte <sup>a</sup>	1.42 ±0.11	1.41 ±0.28	
	Kontaktwinkel <sup>b</sup>	82.5 ±2.63	80.5 ±3.10	

<sup>a</sup>In Moleküle/nm<sup>2</sup>; ±σ<sub>x</sub>.

<sup>b</sup>In °; ±σ<sub>x</sub>.

117 h Reaktionszeit. Zudem nahm auch die Besetzungsdichte durch Erhöhung der Reaktionszeit von 91 h auf 117 h um fast zwei Drittel ab. Dieser Monolayer wurde durch die Umsetzung von 4-Perfluorazobenzol-4-phenol (**20**) mit dem Benzylcouplinglayer hergestellt **[BzCl]**. Um die Reaktivität des Azobenzols zu erhöhen wurde dieses zuvor mit Kalium-*tert*-butylat (**4**) zum Phenolat umgesetzt. Dieses widersprüchliche Phänomen, könnte durch eine unerwünschte nukleophile Substitution am pentafluorierten Benzolring des Azobenzols bei der anschließenden Umsetzung mit dem Couplinglayer erklärt werden. Zum einen könnten die Azobenzole miteinander reagieren, wodurch es zu der gefundenen Erhöhung der Besetzungsdichte nach 91 h auf 2.9 Moleküle/nm<sup>2</sup> gekommen sein kann. Zum anderen könnte es auch durch etwaige Spuren von Wasser zu einer Substitution von Fluor gegen Hydroxyl am Benzolring gekommen sein<sup>[435,436]</sup>. In beiden Fällen würden durch die Reaktion Fluoridionen in der Reaktionslösung vorliegen, welche zu einer Zersetzung des Monolayers führen können. Sowohl durch den teilweisen Abbau des Monolayers, als auch durch vorhandene terminale Hydroxidgruppen am Azobenzol würde der Monolayer im Laufe der Zeit deutlich hydrophiler werden, welches die Abnahme des Kontaktwinkels, sowie die gefundene große Varianz des Kontaktwinkels erklären würde. Eine Überprüfung dieser Hypothese steht jedoch noch aus und sollte Gegenstand zukünftiger Arbeit sein.

### Azobenzolmonolayer basierend auf dem Azidcouplinglayer **[N<sub>3</sub>]**

Die Besetzungsdichten der Monolayer waren stark abhängig von dem jeweils verwendeten Couplinglayer. Ursache hierfür war unter anderem das unterschiedliche Alter der

verwendeten Silanlösung bei der Darstellung des Couplinglayers<sup>6</sup>. Daher wurden zum Vergleich der Besetzungsdichten immer nur die Oberflächen herangezogen, welche mit Couplinglayern des gleichen Ansatzes hergestellt wurden. Die Klick-Reaktion auf der

Tabelle 5.5: Mittelwerte der Besetzungsdichte der Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]**, **F-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** auf Glas.

Monolayer	Azobenzol	Besetzungsdichte $\pm\sigma_x$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	
		Ansatz 1	Ansatz 2
<b>CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]</b>	<b>1</b>	1.64 $\pm$ 0.521 <sup>a</sup>	
<b>F-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	<b>24</b>	1.36 $\pm$ 0.248 <sup>b</sup>	
<b>TG-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	<b>30</b>	0.64 $\pm$ 0.090 <sup>b</sup>	
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	<b>27</b>		2.31 $\pm$ 0.129 <sup>a,c</sup>
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	<b>28</b>		3.19 $\pm$ 0.145 <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Stichprobenumfang von 4.

<sup>b</sup>Stichprobenumfang von 10.

<sup>c</sup>Auf Quarz.

Oberfläche wurde nach dem Standardverfahren durchgeführt und die Reaktionszeit betrug, wenn nicht anders angegeben, drei Tage.

Bei Ansatz 1 in Tabelle 5.5 hatte Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]**, hergestellt über Azobenzol **1**, die höchste Besetzungsdichte mit 1.6 Moleküle/nm<sup>2</sup>. Dagegen war die Besetzungsdichte mit 0.6 Moleküle/nm<sup>2</sup> beim Monolayer **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** mit der voluminösen terminalen Triglycerol Gruppe (TG) am Azobenzol **30** deutlich geringer. Die beiden Azobenzolderivate mit den Perfluorketten wurden bei Ansatz 2 gegeneinander getestet (**28** und **27**). Hierbei zeigte das Azobenzol mit der längeren Perfluoralkylkette (**28**) eine deutlich höhere Besetzungsdichte (3.2 Moleküle/nm<sup>2</sup>) als das um vier CF<sub>2</sub> Einheiten kürze Azobenzol (**27**, 2.3 Moleküle/nm<sup>2</sup>) bei der Umsetzung. Analog zur Darstellung von Siloxanlayern könnten stärkere intermolekulare Wechselwirkungen durch die längere Perfluoralkylkette, das Wachstum des Azobenzolmonolayers begünstigt haben<sup>7</sup>.

### 5.3.4 Kontaktwinkel



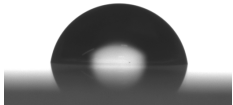


Der statische Kontaktwinkel zwischen den unbelichteten Monolayern und einem 10  $\mu$ L großen Wassertropfen wurde an mindestens fünf unterschiedlichen Stellen des Substrates bestimmt. Die daraus berechneten Mittelwerte und die Besetzungsdichte des jeweiligen vermessen Substrates, die über die UV/Vis-Messung an jeweils zwei unterschiedlichen Stellen gemittelt wurde, sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

<sup>6</sup>Siehe auch Abschnitt 2.2.1, Seite 14.

<sup>7</sup>Vergleiche hierzu Abschnitt 2.2.1, Seite 14.

Monolayer **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** hatte mit einem Kontaktwinkel von etwa 110° den hydrophobesten Charakter gefolgt von dem um vier CF<sub>2</sub>-Einheiten kürzeren Azobenzolmonolayer **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** mit 92°. Den hydrophilsten Charakter hatte der TG Azobenzolmonolayer **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** mit 62°. Dieser Wert ist um 10° höher als der vom reinen **TG-[N<sub>3</sub>]** Monolayer aus Kapitel 4<sup>8</sup>. Daraus kann geschlossen werden, dass das fluorierte Azobenzol einen hydrophoben Beitrag zur Oberflächenbenetzbarkeit lieferte. Da bei den Monolayern **CF<sub>3</sub>O-Azo [BzCl]** und **CF<sub>3</sub>O-Azo-[N<sub>3</sub>]** die Kontaktwinkel

Tabelle 5.6: Kontaktwinkel der unbelichteten Monolayer **F-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** auf Glas in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte.

<b>TG-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>			
	Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	61.6 ±2.00
	Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	0.55 ±0.031
<b>F-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>			
	Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	64.9 ±0.60
	Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	1.12 ±0.040
	Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	83.8 ±1.40 <sup>c</sup>
	Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	2.44 ±0.060
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>			
	Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	91.7 ±5.00
	Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	1.90 ±0.337
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>			
	Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	109.4 ±3.40
	Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	3.32 ±1.47

<sup>a</sup>In °.

<sup>b</sup>In Moleküle/nm<sup>2</sup>.

<sup>c</sup>Auf Quarz.

über viele Versuchsdurchführungen bestimmt wurden, wurde anstelle einer tabellarischen die graphische Gegenüberstellung der Kontaktwinkel in Abbildung 5.11 gewählt. In der

<sup>8</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 4.1, Seite 41.



Abbildung ist der Mittelwert des Kontaktwinkels gegen die Besetzungsdichte aufgetragen und ferner ist die Standardabweichung beider Größen eingezeichnet.

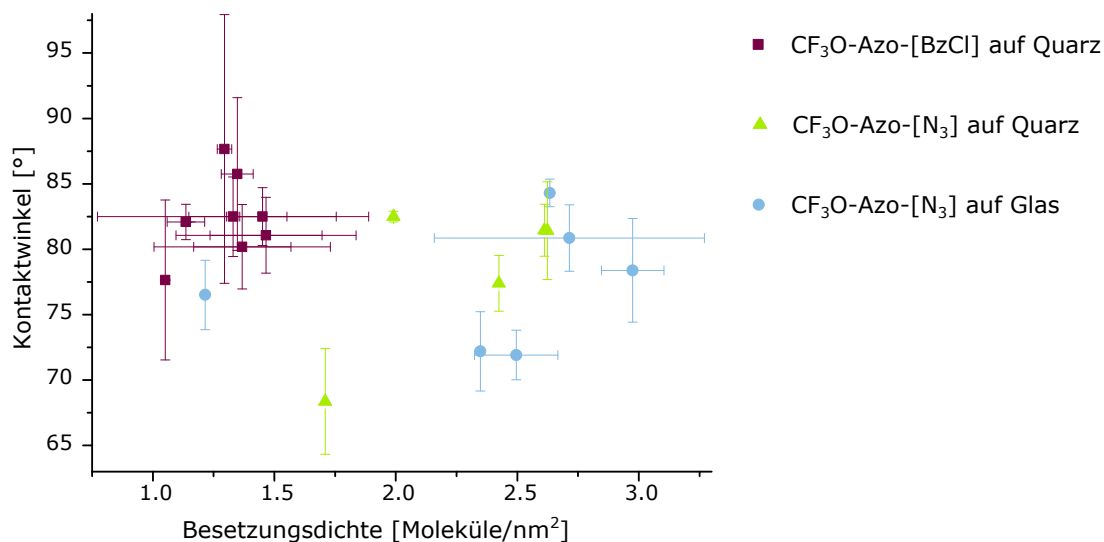


Abbildung 5.11: Mittelwerte und Standardabweichung der Kontaktwinkel der Monolayers **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]** und **CF<sub>3</sub>O-Azo-[N<sub>3</sub>]** auf Glas und Quarz in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte.

Die gefundenen Kontaktwinkel, die auf den untersuchten Substraten unterschiedlicher Versuchsdurchführungen über mindestens fünf Messungen bestimmt wurden, streuen zwischen 67-87°. Es lag kein proportionaler Zusammenhang zwischen der Höhe der Besetzungsdichte und dem Kontaktwinkel vor. Wird der Mittelwert über alle gemessenen Kontaktwinkel unabhängig von der Versuchsdurchführung gebildet, ergeben sich folgende Mittelwerte für die Kontaktwinkel:

$$\begin{aligned}
 \text{CF}_3\text{O-Azo [BzCl]}(\text{Quarz}) &= 81.9^\circ \pm 5.49^\circ \\
 \text{CF}_3\text{O-Azo-[N}_3\text{]}(\text{Quarz}) &= 78.2^\circ \pm 5.91^\circ \\
 \text{CF}_3\text{O-Azo-[N}_3\text{]}(\text{Glas}) &= 77.4^\circ \pm 5.14^\circ
 \end{aligned}$$

Die Werte zeigen, dass der mittlere Kontaktwinkel über alle Versuchsdurchführungen nicht nur unabhängig vom Trägermaterial, sondern, unter Berücksichtigung des Fehlers, auch unabhängig vom Couplinglayer war.

### 5.3.5 *trans/cis*-Isomerisierung auf der Oberfläche

Auf allen dargestellten Monolayern konnte die *trans/cis*-Isomerisierung im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden. In Abbildung 5.12 und 5.13 sind die UV/Vis-Spektren der Belichtungsexperimente aller Monolayer dargestellt. Es reichte bei allen Monolayern eine

Belichtungszeit von 20 s mit 365 nm aus, um das photostationäre Gleichgewicht zu erreichen. Das Zurückschalten zum *trans*-Isomer war nahezu reversibel und gelang durch die Belichtung mit 470 nm zwischen 20 s und 40 s. Bisher konnte auch nach über acht Schaltzyklen keine Veränderungen im reversiblen Schalten auf den Monolayern beobachtet werden. Alle Monolayer zeichnen sich somit durch eine hohe Stabilität gegenüber der Belichtung aus und zeigten keine Photoermüdung.

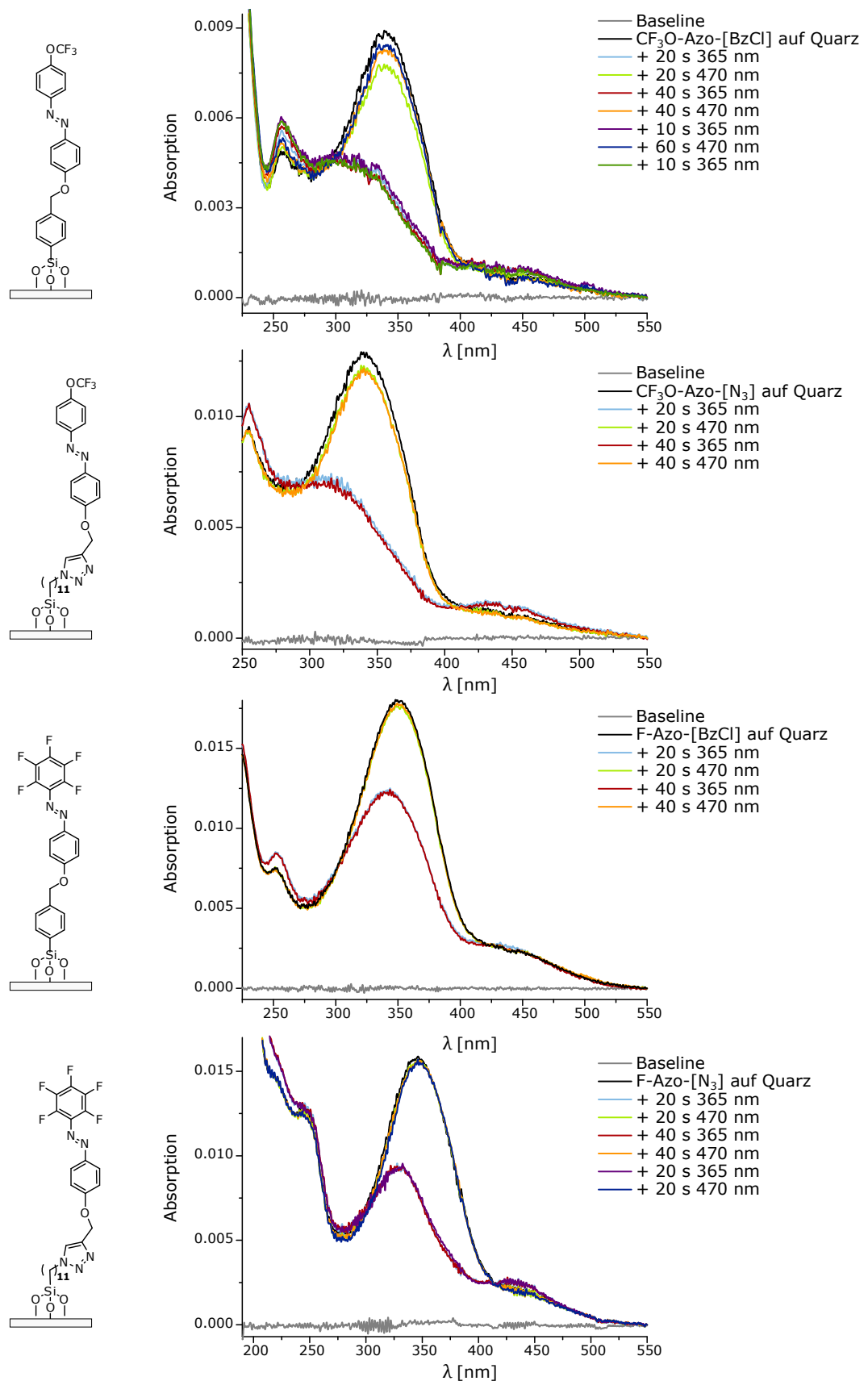


Abbildung 5.12: *trans/cis*-Isomerisierung der Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]**, **F-Azo-[BzCl]**, **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]** und **F-Azo-[N<sub>3</sub>]**: UV/Vis-Spektren nach der Belichtung mit 365 nm und 470 nm.

# KAPITEL 5. SCHALTBARE HYDROPHOBE/HYDROPHILE AZOBENZOLMONOLAYER

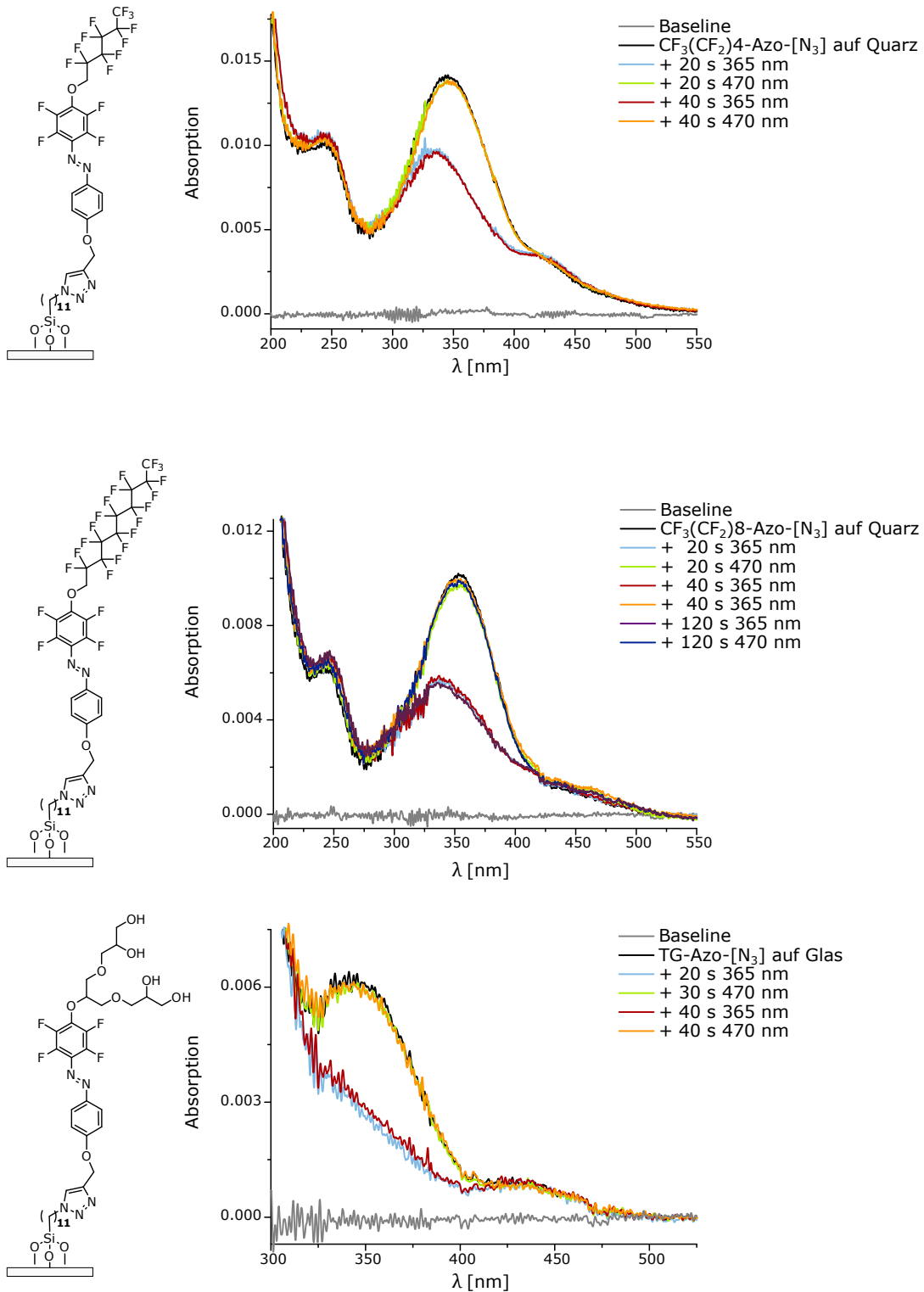


Abbildung 5.13: *trans/cis*-Isomerisierung der Monolayer:  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{-Azo-}[\text{N}_3]$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{-Azo-}[\text{N}_3]$  und TG-Azo-[N<sub>3</sub>]: UV/Vis-Spektren nach der Belichtung mit 365 nm und 470 nm.

Die Halbwertszeit der Monolayer wurden bei einer Raumtemperatur von 21 °C, wie in Tabelle 5.7 dargestellt, bestimmt. In allen Fällen folgte die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Isomeres einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Mit acht Stunden war die Halbwertszeit beim **F-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer am geringsten und beim **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer mit vier Tagen am höchsten. Die Halbwertszeiten der entsprechenden ungebundenen Azobenzole in Lösung lagen zwischen acht Tagen und drei Monate<sup>9</sup>. Somit führt die Fixierung eines Azobenzols auf einer Oberfläche zu einer drastischen Verringerung der thermischen Halbwertszeit.

Tabelle 5.7: Thermischen Halbwertszeit ermittelt über die UV/Vis-Spektroskopie des *cis*-Isomers der Monolayer **F-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **TG-Azo-[N<sub>3</sub>]** gemessen bei 21 °C.

Monolayer	T = 21 °C		
	Besetzungsdichte [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	$\tau_{\frac{1}{2}} \pm \sigma_x$ [h]	
<b>CF<sub>3</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]<sup>b</sup></b>	1.74	22.2	±0.45
<b>F-Azo-[N<sub>3</sub>]<sup>a</sup></b>	1.65	8.1	±0.21
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]<sup>b</sup></b>	0.95	38.5	±3.3
<b>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]<sup>b</sup></b>	2.05	103	±3.2
<b>TG-Azo-[N<sub>3</sub>]<sup>a</sup></b>	0.66	42.6	±2.2

<sup>a</sup>Monolayer auf Glas.

<sup>b</sup>Monolayer auf Quarz.

### 5.3.6 Schalten des Kontaktwinkels auf Oberflächen

Bei der Versuchsdurchführung wurde der Kontaktwinkel nach der Belichtung mit 365 nm an fünf zufälligen Stellen des Monolayers bestimmt, danach die Probe im Stickstoffstrom getrocknet, bevor sie erneut mit 470 nm belichtet wurde. Die gefundene Änderung des Kontaktwinkelmittelwertes war reversibel und entsprach den Erwartungen mit einer Abnahme beim Schalten vom *trans*- zum *cis*-Isomer. Allerdings war die Änderung des Kontaktwinkels im Mittel mit 4° zu klein, sodass sie innerhalb der Fehlergrenzen der Messreihe lag. Dieser Sachverhalt trat bei allen dargestellten Monolayern auf, sodass keine signifikante Änderung durch die *trans/cis*-Isomerisierung beobachtet werden konnte. Auch die Variation der Versuchsdurchführung, bei der immer die gleichen Stellen der Monolayer untersucht wurden, führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. In Abbildung 5.14 ist zur Veranschaulichung eine Messreihe von Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]**

<sup>9</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 5.2, Seite 52.

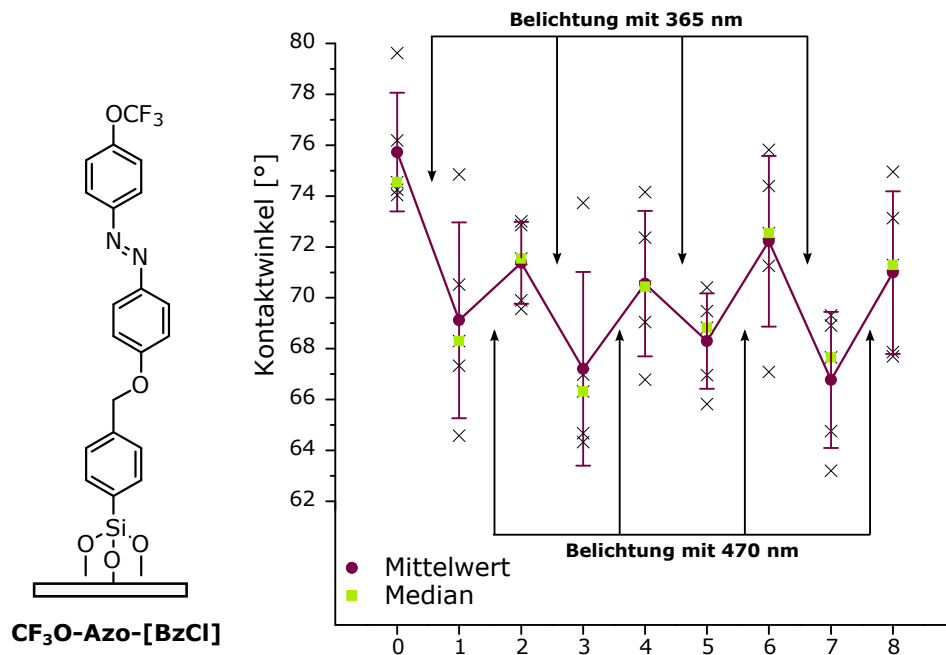


Abbildung 5.14: Schalten des Kontaktwinkels mit 365 nm und 470 nm vom Azobenzolmonolayer  $\text{CF}_3\text{O-Azo-[BzCl]}$  auf Quarz.

abgebildet.

Es ist bekannt, dass durch raue Oberflächen der Effekt der Kontaktwinkeländerung verstärkt werden kann<sup>[428, 430, 431]</sup>. Daher wurden, in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Helmut Föll (Institut für Materialwissenschaft, Universität Kiel), Monolayer  $\text{CF}_3\text{O-Azo-[BzCl]}$  auf mit Fluorwasserstoffsäure angerauten und sandgestrahlten Glasoberflächen dargestellt<sup>[440, 441]</sup>. In dieser ersten Versuchsdurchführung wurden verschiedene Rauegrade getestet, indem die Konzentration und Einlegzeit in die Fluorwasserstoffsäure beim Ätzen vom Glas variiert wurde (20 wt%: 1; 3; 5; 9; 12 min, 48 wt%: 1; 3; 5; 8; 9 min). Allerdings konnte auf den bisher getesteten Oberflächen keine Vergrößerung der Kontaktwinkeländerung beobachtet werden.

### 5.3.7 Reproduzierbarkeit der Besetzungsdichten

Die Besetzungsdichten der Monolayer sind, wie bereits erwähnt, stark abhängig von den jeweils verwendeten Couplinglayers. Die Unterschiede wurden umso größer, je weiter die einzelnen Versuchsdurchführungen bei der Darstellung des Couplinglayers zeitlich auseinander lagen. Ursache hierfür ist das Alter der verwendeten Silanlösung<sup>[198]</sup>, sowie gegebenenfalls Unterschiede im Wassergehalt beim verwendeten Lösungsmittel<sup>[199]</sup>.

Wurden die Monolayer zeitnah hergestellt, konnte eine gute Übereinstimmung in den

Besetzungsdichten gefunden werden. In Abbildung 5.15 sind die Besetzungsdichten von zwei Versuchsdurchführungen (a) und (b) mit dem Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]** gezeigt, deren zeitlicher Abstand bei der Herstellung eine Woche betrug. Um bei den Ansätzen gleich mehrere Vergleichsproben zu haben, und damit eine umfassendere Aussage über die Reproduzierbarkeit treffen zu können, wurden, neben dem reinen Azobenzolmonolayer, auch mit PEG2000 **10** gemischte Monolayer hergestellt<sup>10</sup>. Dazu wurde der Azidcouplinglayer **[N<sub>3</sub>]** bei der Klick-Reaktion in eine ethanolische Lösung eingelegt, in der das Azobenzol **1** und PEG2000 **10** in einem definierten Molverhältnis vorlagen. Der prozentuale Molanteil von Azobenzol ist in der Abbildung 5.15 gegen die gefundenen

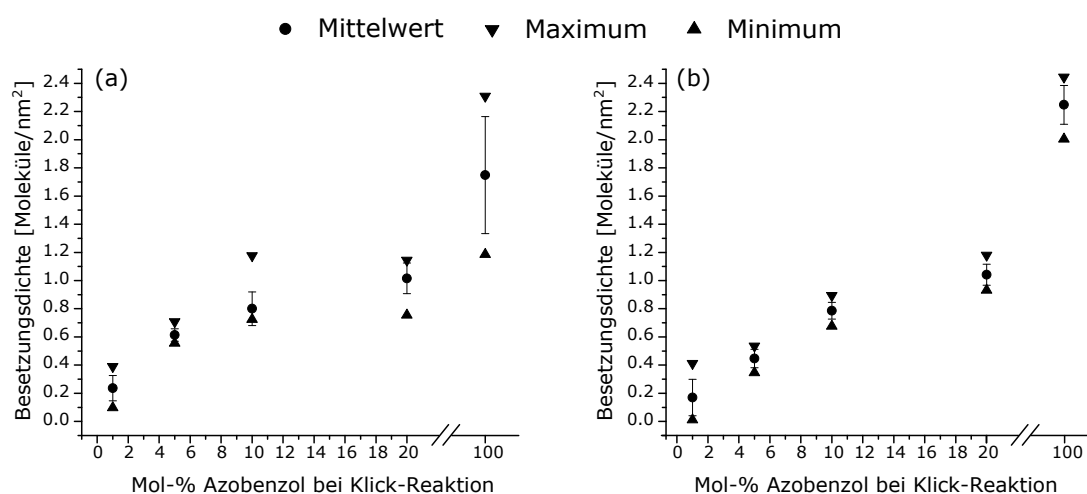


Abbildung 5.15: Besetzungsdichten des Monolayers **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]** mit PEG2000 **10** gemischt auf Glas: Gezeigt sind zwei Versuchsdurchführungen deren zeitlicher Abstand in der Herstellung eine Woche betrug. Es wurden jeweils 10-12 UV/Vis-Messungen je Mol-% Azobenzol durchgeführt und daraus die Besetzungsdichte berechnet.

Besetzungsdichten aufgetragen. Der Stichprobenumfang lag je Mol-% Azobenzol Konzentration zwischen 10-12 Proben.

Die beiden Versuchsdurchführungen (a) und (b) unterscheiden sich nur marginal in den gefundenen Besetzungsdichten, die durch den Einsatz der verschiedenen Molkonzentrationen an Azobenzol (1%, 5%, 10%, 20%, 100%) bei der Klick-Reaktion erhalten wurden. Ein signifikanter Unterschied lag bei der Streuung der Werte des reinen Azobenzolmonolayers vor, die bei der Versuchsdurchführung (a) deutlich höher war. Die genaue Ursache hierfür bleibt unklar.

Dennoch konnte durch den Versuch gezeigt werden, dass sich die Besetzungsdichten auf den Monolayern reproduzieren lassen, wenn die Versuche innerhalb von wenigen Tagen

<sup>10</sup>Siehe auch Kapitel 4, Seite 35.

durchgeführt werden, mit der gleichen Silanlösung gearbeitet wurde und der Wassergehalt des Lösungsmittel gleich war.

### 5.3.8 Unabhängigkeit der Besetzungsdichten vom Trägermaterial

Um zu testen, ob das Trägermaterial (Quarz, Glas) einen Einfluss auf die Besetzungsdichte hat, wurden in einem weiteren Versuch jeweils sechs Glas- und Quarzplatten mit dem Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]** beschichtet. Analog zu den, im vorangegangenen Abschnitt 5.3.7 vorgestellten Versuchen, wurde mit PEG2000 **10** gemischte Monolayer hergestellt. Die gefundenen Besetzungsdichten sind in der Abbildung 5.16 gezeigt. Es wird deutlich, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den Besetzungsdichten auf Glas und Quarz gefunden werden konnte.

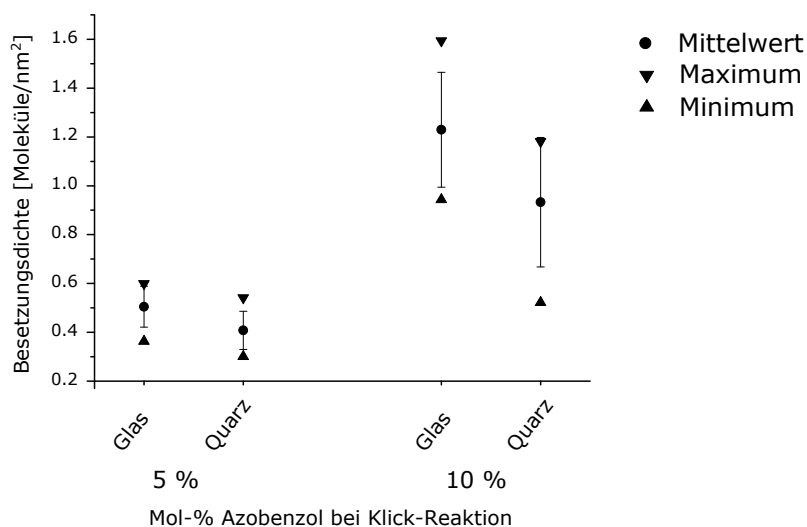


Abbildung 5.16: Besetzungsdichten des Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]** mit PEG2000 **10** gemischt in Abhängigkeit vom verwendeten Trägermaterial (Glas und Quarz).

## 5.4 Zelladhäsionstest

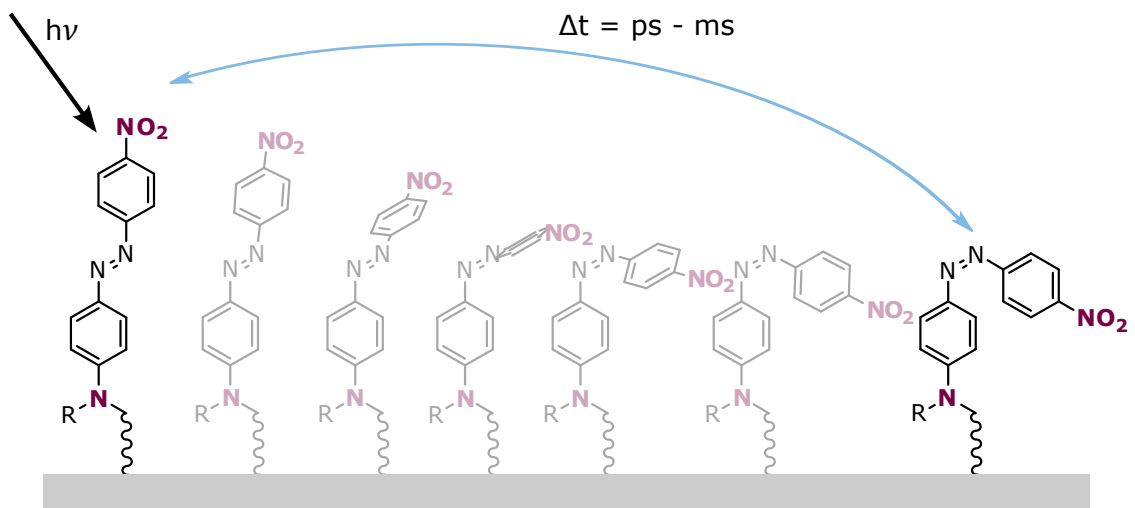
Die Beeinflussung der Zelladhäsion durch die *trans/cis*-Isomerisierung der Monolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo [BzCl]**, **CF<sub>3</sub>O-Azo [N<sub>3</sub>]** und **F-Azo-[N<sub>3</sub>]** wurden von Qian Li und Dr. Saskia Viebig (Arbeitskreis Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel, Technische Fakultät, Kiel) untersucht. Bei den durchgeführten Untersuchungen auf glatten Oberflächen konnte bis jetzt keine signifikante und reproduzierbare Änderung der Zelladhäsion festgestellt werden. Sollte es jedoch gelingen die Änderung des Kontaktwinkels zu vergrößern, zum Bei-



spiel durch die Verwendung von rauen Oberflächen, könnte dadurch auch ein messbarer Effekt auf die Zelladhäsion erhalten werden.



## Push-Pull-Azobenzol-Monolayer



Push-Pull-Azobenzole gehören zu den Pseudostilbenen<sup>1</sup>. Sie sind an den beiden Phenylringen jeweils in *para*-Position mit einem Elektronendonator (Push) und an dem gegenüberliegenden Phenylring mit einem Elektronenakzeptor (Pull) substituiert. Das Zu-

<sup>1</sup>Siehe auch Abschnitt 2.1.4, Seite 10.

sammenwirken der induktiven, wie auch mesomeren Effekte der Push-Pull-Gruppe führt dazu, dass diese Azobenzole eine hohe Polarisierbarkeit, ein großes Dipolmoment und eine schnelle thermische *cis* → *trans*-Isomerisierung aufweisen<sup>[81,92,93]</sup>.

Das Substitutionsmuster ermöglicht ferner eine partielle freie Drehbarkeit um die Stickstoff-Stickstoffbindung, da die Azogruppe einen Einzelbindungscharakter durch Mesomerie mit der Push-Pull-Gruppe aufweist, wie in Abbildung 6.1 dargestellt. Daraus lässt sich ableiten, dass der Rotationsmechanismus beim Push-Pull-Azobenzol sowohl bei der photoangeregten, als auch bei der thermischen Isomerisation der dominierende Mechanismus ist<sup>[96–100]</sup>.

Wird in die Bande des stark überlappenden  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs eines Push-

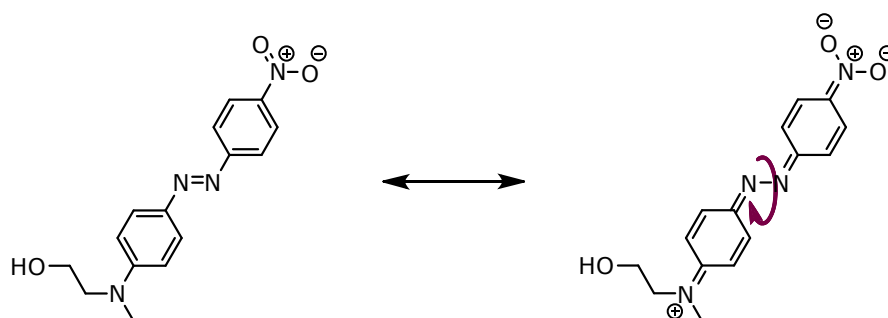


Abbildung 6.1: Erleichterte Rotation der Push-Pull-Azobenzole durch Mesomerie.

Pull-Azobenzols mit Licht eingestrahlt, so schaltet das Push-Pull-Azobenzol innerhalb von Picosekunden ins *cis*-Isomer<sup>[41,42]</sup>, um dann thermisch innerhalb von Pico- bis Millisekunden zurück ins *trans*-Isomer zu schalten<sup>[81,92,93]</sup>. Weiter führt die Überlappung der Übergänge dazu, dass mit ein und derselben Wellenlänge beide Isomere gleichzeitig geschaltet werden können, also neben der *trans* → *cis*-Isomerisierung auch eine permanente photoinduzierte *cis* → *trans*-Isomerisierung vorliegt.

Werden nun die Push-Pull-Azobenzole auf einer Oberfläche fixiert, wird auf dieser bei Belichtung durch die permanente Isomerisation des Azobenzols eine schnelle mikroskopische Bewegung hervorgerufen<sup>[442,443]</sup>.

## 6.1 Beeinflussung der Zelladhäsion durch Push-Pull-Azobenzol-Monolayer

In dieser Arbeit sollen Glasoberflächen mit Push-Pull-Azobenzolen funktionalisiert werden, um so die Frage klären zu können, ob durch schnelle oszillierende Bewegungen auf einer Oberfläche die Zelladhäsion beeinflusst werden kann.

Es ist bekannt, dass es durch das Schalten der Azobenzole auf molekularer Ebene zu

## 6.1. BEEINFLUSSUNG DER ZELLADHÄSION DURCH PUSH-PULL-AZOBENZOL-MONOLAYER

massiven makroskopischen Veränderungen kommen kann, wenn zum Beispiel Azobenzole in Polymeren eingebettet werden<sup>[444]</sup>. Daher wäre es durchaus denkbar, dass die schnellen, mikroskopischen Bewegungen auch einen Effekt auf Zellen haben. In dem Fall könnte eine völlig neue Methode zur Beeinflussung der Zelladhäsion durch Licht entwickelt werden. Darüber hinaus bestünde die Möglichkeit die Mechanosensitivität von Zelladhäsionsrezeptoren zu erforschen<sup>[21]</sup>.

In Abbildung 6.2 sind mögliche Push-Pull-Azobenzole und ihre Fixierung auf der Oberfläche dargestellt. Die Azobenzole tragen als funktionelle Gruppe eine terminale Hydroxylgruppe bzw. einen Propargylrest, die eine Verknüpfung mit den Azid- **[N<sub>3</sub>]** und Benzylchlorid-Couplinglayern **[BzCl]** ermöglichen.

Wie in Kapitel 4 beschreiben, können Oberflächen durch OEGs gänzlich biorepulsiv wer-

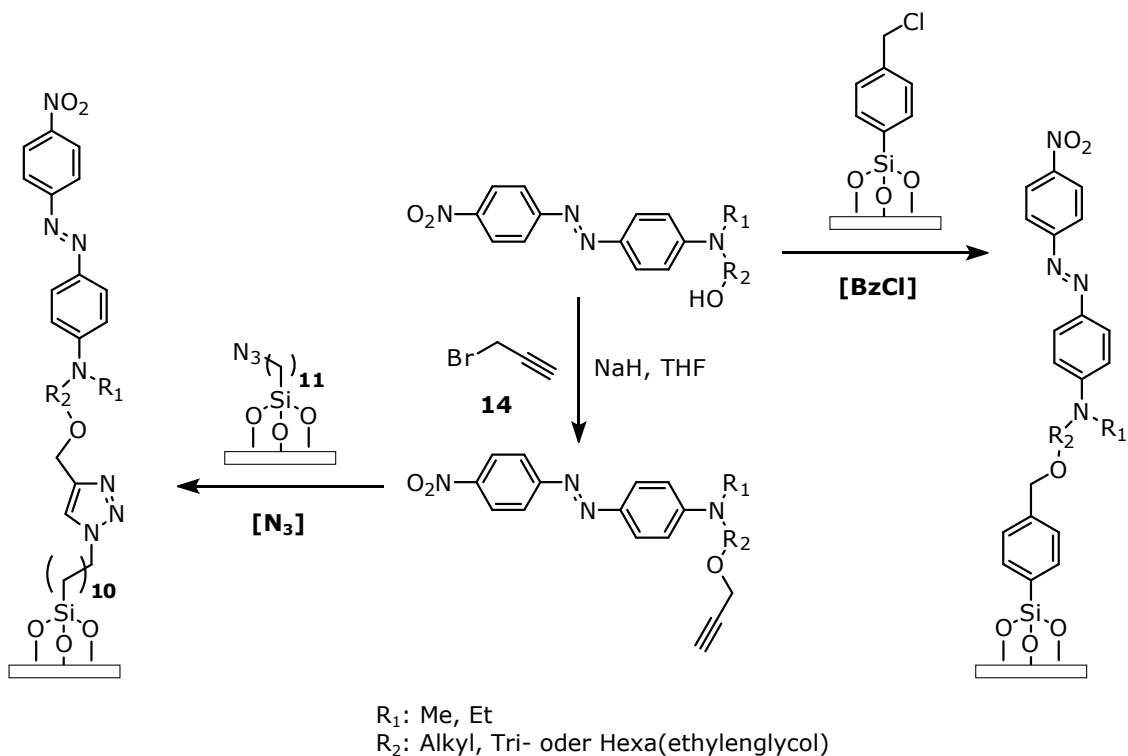


Abbildung 6.2: Push-Pull-Azobenzolderivate zur Darstellung der Monolayer.

den und somit die Zelladhäsion unterdrücken. Diese passivierende Wirkung soll durch die Verwendung von Push-Pull-Azobenzolen mit integrierter OEG-Kette (OEG-Spacer) genutzt werden. Durch den OEG-Spacer soll gewährleistet werden, dass die Zellen nur an den Azobenzolen adhären und nicht etwa am Trägermaterial, sodass eine unspezifische Zelladhäsion verhindert bzw. verringert wird<sup>[445, 446]</sup>. Durch die mit der OEG-Einheit einhergehende generelle Verringerung der Zelladhäsion auf der Oberfläche sollte auch eine Maximierung des Effektes der Isomerisierung des Azobenzols auf die Zelladhäsion erreicht

werden<sup>[18,19]</sup>. Eine weitere Möglichkeit die unspezifische Zelladhäsion zu vermeiden ist die Herstellung gemischter Monolayer. In dieser Arbeit wurden dazu PEG mit terminaler Hydroxid- oder Propargylgruppe und das Push-Pull-Azobenzol gleichzeitig mit dem Couplinglayer umgesetzt<sup>2</sup>.

Neben den glatten Glasoberflächen zur Beeinflussung der Zelladhäsion sollen auch nanostrukturierte Oberflächen funktionalisiert werden. Eine Möglichkeit Nanostrukturen auf Glasoberflächen zu erzeugen stellt die *Diblock-copolymer micelle nanolithography* dar, bei der Goldkolloide im Nanometerbereich mit wohldefinierten Abständen zueinander auf Glasoberflächen fixiert werden<sup>[399,447,448]</sup>. Die Räume zwischen den Goldpunkten werden mit einem Polyethylenglycolerivat gegen Zelladhäsion passiviert. Auf die Goldpunkte selbst können dann Thiole fixiert werden, die eine Beeinflussung der Zelladhäsion ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Variation der Abstände zwischen den biofunktionalisierten Goldpunkten die Zelladhäsion massiv beeinflusst werden kann<sup>[449,450]</sup>. Der Vorteil dieser Technik liegt unter anderem darin, dass die Zellen ausschließlich an den Goldpunkten adhären und dadurch Effekte, hervorgerufen durch unspezifische Zelladhäsion, ausgeschlossen werden können. Weiter kann die Beeinflussung der Zelladhäsion durch die Abstandsvariation der Goldpunkte auf einen weiteren Parameter hin untersucht werden. Daher wurde neben der terminalen Hydroxid- oder Propargylgruppe am Push-Pull-Azobenzol auch die Thiolgruppe als funktionelle Gruppe eingeführt.

## 6.2 Synthese der Push-Pull-Azobenzole

Zur Synthese von Push-Pull-Azobenzolen eignet sich die klassische Azokupplung über das Diazoniumsalz. Dabei wird aus dem 4-Nitroanilin (**31**) das Diazoniumsalz gebildet, welches besonders elektrophil ist, da die Nitrogruppe zusätzlich einen elektronenziehenden Effekt hat. Als Nukleophil dient ein Anilinderivat, welches seinerseits durch die elektroenschiebende Aminogruppe eine erhöhte Reaktivität in der elektrophilen aromatischen Substitution aufweist.

### 6.2.1 Push-Pull-Azobenzole mit Alkylspacer

Die Azoverbindung **32** wurde, wie in Abbildung 6.3 dargestellt, über eine Azokupplung mit dem Diazoniumsalz von 4-Nitroanilin (**31**) und 2-Anilinethanol (**33**) nach einer Vorschrift von YAZDANBAKHSI et al.<sup>[451]</sup> hergestellt. Das Azobenzol **32** konnte zwar per Massenspektroskopie<sup>3</sup> nachgewiesen werden, es ließ sich aber weder durch Umkristallisation (Ethanol, Wasser), noch durch mehrmalige säulenchromatographische Aufreinigung

---

<sup>2</sup>Siehe auch Kapitel 4 und Abschnitt 7.4.

<sup>3</sup>MS(EI): m/z (%) = 286 (77) [M]<sup>+</sup>, MS(CI): m/z (%) = 287 (40) [M+H]<sup>+</sup>.

(Kieselgel, Laufmittel: Essigsäureethylester, Dichlormethan) vom Edukt 2-Anilinethanol (**31**) und weiteren Nebenprodukten abtrennen.

Aufgrund des Abtrennungsproblems bei der Verwendung von 2-Anilinethanol (**31**) wurde bei den weiteren Synthesen von Push-Pull-Azobenzolen anfangs auf *N*-Methylanilin- bzw. später auf *N*-Ethylanilinderivate zurückgegriffen<sup>4</sup>, da hier deutlich bessere säulenchromatographische Trenneigenschaften bei der Aufreinigung vorlagen. Zudem wurde versucht die Ausbeute bei der Azokupplung durch den Einsatz von Diazoniumtetrafluorboraten zu steigern.

Für die Synthese des Azobenzols **34** wurde auf 2-(Methylphenylamino)ethanol (**35**) anstelle von 2-Anilinethanol (**33**) zurückgegriffen, wie in Abbildung 6.3 gezeigt. Weiterhin wurde hier das kommerziell erhältliche 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluorborat (**36**) verwendet. Das Push-Pull-Azobenzol **34** konnte in Anlehnung an eine Vorschrift von RIVERA et al.<sup>[452]</sup> mit einer Ausbeute von 98 % dargestellt werden.

Zusätzlich wurde ein Push-Pull-Azobenzol mit einem Hexylspacer **37** synthetisiert, um

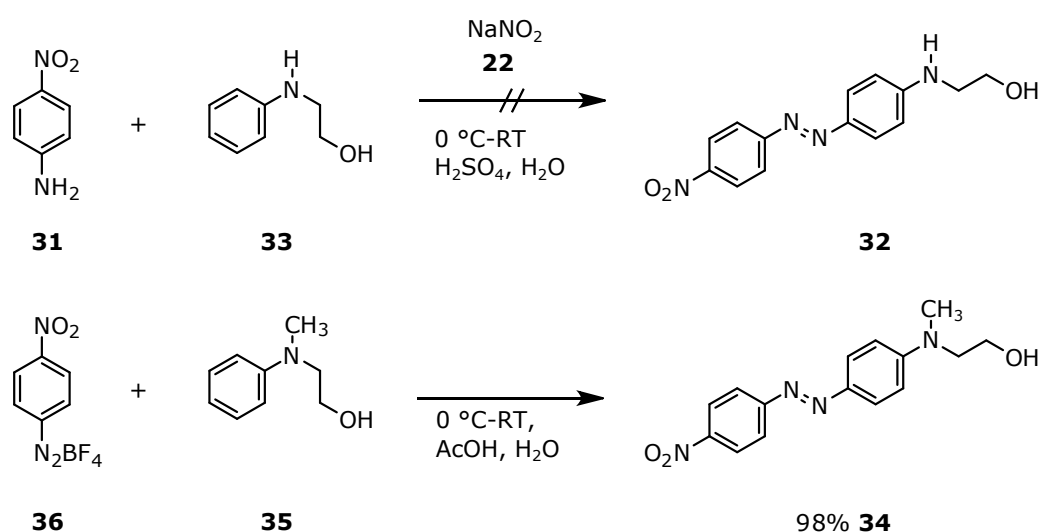


Abbildung 6.3: Synthese der Push-Pull-Azobenzole mit Ethylspacer **34** und **32**.

so ein Referenzazobenzol zu den Push-Pull-Azobenzolen mit dem Ethylspacer **34** und den OEG-Spacern **38** und **39** zu erhalten<sup>5</sup>.

Der Hexylspacer wurde über eine nukleophile Substitution mit 6-Chlorhexanol (**40**) am *N*-Methylanilin (**41**) eingeführt, wie in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei wurde die Synthese nach FREIBERG et al.<sup>[453]</sup> mit Kaliumcarbonat und Kaliumjodid in Butanol unter Rückfluss durchgeführt. Die Ausbeute an 6-(Methylphenylamino)-1-hexanol (**42**) betrug

<sup>4</sup>Siehe auch Abschnitt 7.1, Seite 94.

<sup>5</sup>Siehe auch Abschnitt 6.2.2, Seite 74.

33 %. Der Versuch, die Ausbeute durch die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu steigern, gelang nicht. Ebenso misslang die Synthese in Anlehnung an ROMERA et al.<sup>[454]</sup>, bei der die Reaktion in Acetonitril mit Kaliumjodid unter Mikrowelleneinstrahlung durchgeführt wurde. In beiden Fällen konnte das Produkt **42** nicht von den bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukten isoliert werden<sup>6</sup>.

Die anschließende Azokupplung mit 4-Nitroanilin (**31**) erfolgte in Anlehnung an eine Synthese von PRESCHER et al.<sup>[432]</sup> mit einer Ausbeute von 48 %.

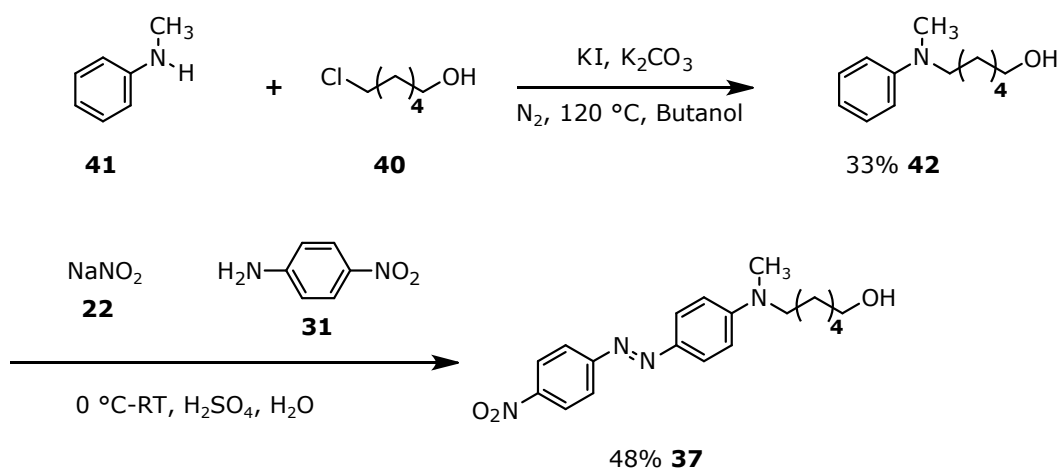


Abbildung 6.4: Synthese des Push-Pull-Azobenzols mit Hexylspacer **37**.

## 6.2.2 Push-Pull-Azobenzole mit Oligo(ethylenglycol)spacer

Als OEG-Spacer wurden Tri(ethylenglycol) (TEG) (**43**) und Hexa(ethylenglycol) (HEG) (**16**) gewählt. Hierfür wurden aus TEG **43** und HEG **16** durch Umsatz mit 4-Toluolsulfonylchlorid (pTsCl) (**44**) die Monotosylate **45** und **46** hergestellt (Abbildung 6.5).

Die Synthese wurde bei Tri(ethylenglycol)monotosylat (pTsOTEG) (**45**) nach LISKAMP et al.<sup>[455]</sup> mit einer Ausbeute von 84 % durchgeführt. Analog wurde die Synthese des Hexa(ethylenglycol)monotosylats (pTsOHEG) (**46**) mit einer Ausbeute von 57 % durchgeführt.

Da die Synthese von Hexa(ethylenglycol)monotosylat (**46**) zwar mit vertretbarer Ausbeute verlief, dies aber gleichzeitig mit einem hohen Verbrauch von HEG (**16**) einherging, wurde eine Syntheseoptimierung vorgenommen. Wie in Tabelle 6.1 abzulesen ist, wurden neben dem 1:4-Verhältnis von pTsCl **44** zu HEG **16** nach LISKAMP et al.<sup>[455]</sup>

<sup>6</sup>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KI/THF: MS(EI): m/z (%) = 207 (13) [M]<sup>+</sup>; MS(Cl): m/z (%) = 208 (79) [M+H]<sup>+</sup>, 207 (100) [M]<sup>+</sup>. Mikrowelle/MeCN: MS(EI): m/z (%) = 207 (13) [M]<sup>+</sup>; MS(Cl): m/z (%) = 208 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 207 (46) [M]<sup>+</sup>.



ein 1:3- und 1:2-Verhältnis getestet und die Synthese in Anlehnung an LE MEST et al.<sup>[456]</sup> durchgeführt.

Tabelle 6.1: Syntheseoptimierung von Hexa(ethylenglycol)monotosylat (**46**)

Synthese in Anlehnung an	Lösungs- mittel	Base	eq pTsCl ( <b>44</b> )	eq HEG ( <b>16</b> )	Ausbeute <sup>a</sup> pTsOHEG ( <b>46</b> ) [%]
LISKAMP et al. <sup>[455]</sup>	DCM	Triethylamin	1	4	57
LE MEST et al. <sup>[456]</sup>	Pyridin	Pyridin	1	3	70
LE MEST et al. <sup>[456]</sup>	Pyridin	Pyridin	1	2	53

<sup>a</sup>Bezogen auf pTsCl.

Die maximale Ausbeute ist bei einem Verhältnis von 1:3 zu finden. Darüber hinaus konnte die Ausbeute durch den Einsatz von Pyridin als Base und Lösungsmittel nochmals deutlich gesteigert werden. Bei einer weiteren Reduzierung des HEG- Äquivalents (**16**) sank die Ausbeute hingegen, da vermehrt auch das Ditosylat gebildet wurde.

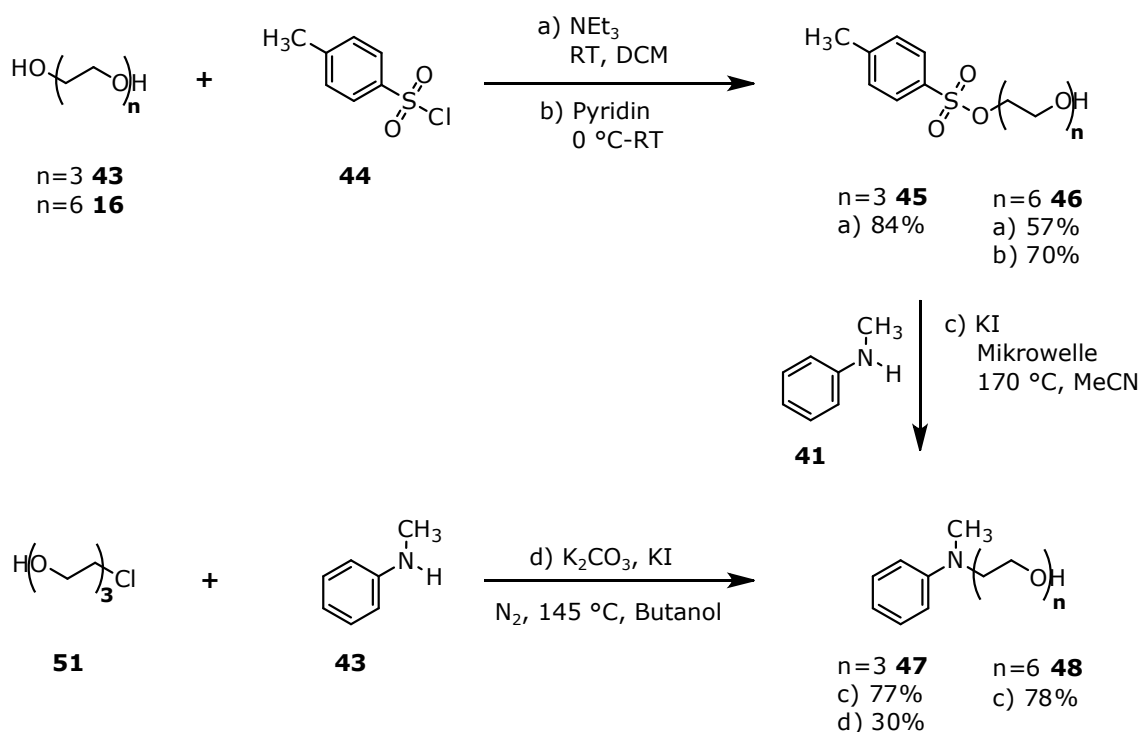


Abbildung 6.5: Synthese der Oligo(ethylenglycol)monotosylate **45** und **46** sowie der N-Oligo(ethylenglycol)-N-methylaniline **47** und **48**.

Tri(ethylenglycol)monotosylat (**45**) und Hexa(ethylenglycol)monotosylat (**46**) wurden im nächsten Syntheseschritt weiter unter Mikrowellenbestrahlung mit N-Methylanilin

(**41**) in Anlehnung an eine Vorschrift von ROMERA et al.<sup>[454]</sup> umgesetzt. Dabei konnten *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-methylanilin (**47**) mit einer Ausbeute von 77 % und *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-methylanilin (**48**) mit einer Ausbeute von 78 % hergestellt werden.

Als weitere Möglichkeit zur Herstellung von *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-methylanilin (**47**) wurde *N*-Methylanilin (**41**) mit 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol (**49**) nach ULMAN et al.<sup>[457]</sup> mit einer Ausbeute von 30 % umgesetzt.

Für die Azokupplung wurde aus 4-Nitroanilin (**31**) mit Natriumnitrit (**22**) das Diazoniumsalz hergestellt bzw. direkt das 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluorborat (**36**) eingesetzt, wie in Abbildung 6.6 dargestellt. *N*-Methyl-*N*-tri(ethylenglycol)-Push-Pull-Azobenzol (**38**) konnte in Anlehnung an eine Vorschrift von RIVERA et al.<sup>[452]</sup> über 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluorborat (**36**) mit einer Ausbeute von 88 % und in Anlehnung an eine Vorschrift von PRESCHER et al.<sup>[432]</sup> über 4-Nitroanilin (**31**) und Natriumnitrit (**22**) mit einer Ausbeute von 30 % hergestellt werden. Das Push-Pull-Azobenzol mit Hexa(ethylenglycol)spacer **39** konnte analog über 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluorborat (**36**) mit einer Ausbeute von 91 % synthetisiert werden.

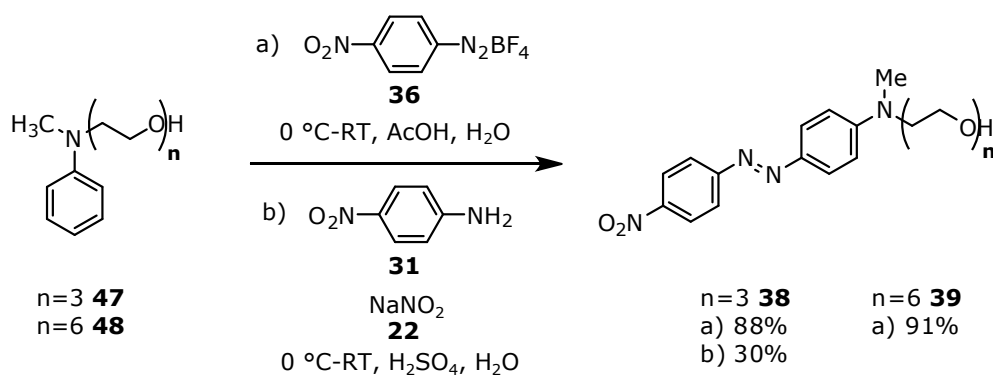


Abbildung 6.6: Synthese der Oligo(ethylenglycol)-Push-Pull-Azobenzole **38** und **39**

### 6.2.3 Vorarbeiten für Push-Pull-Azobenzole mit zweifacher Oligo(ethylenglycol)kette

Mit dem Ziel die Bioadhäsion noch effektiver zu verhindern, wurden Vorarbeiten geleistet, um eine weitere Oligo(ethylenglycol)-Kette am Azobenzol einzuführen. In Abbildung 6.7 ist eine mögliche Syntheseroute hierfür dargestellt.

Die beiden Tosylate **50** und **51** konnten erfolgreich nach LE MEST et al.<sup>[456]</sup> aus Tri- und Tetra(ethylenglykol)monomethylether (**52**), (**53**) mit einer Ausbeute von 71 % und 84 % hergestellt werden (Abbildung 6.8). Diese wurden anschließend mit Anilin

## 6.2. SYNTHESE DER PUSH-PULL-AZOBENZOLE

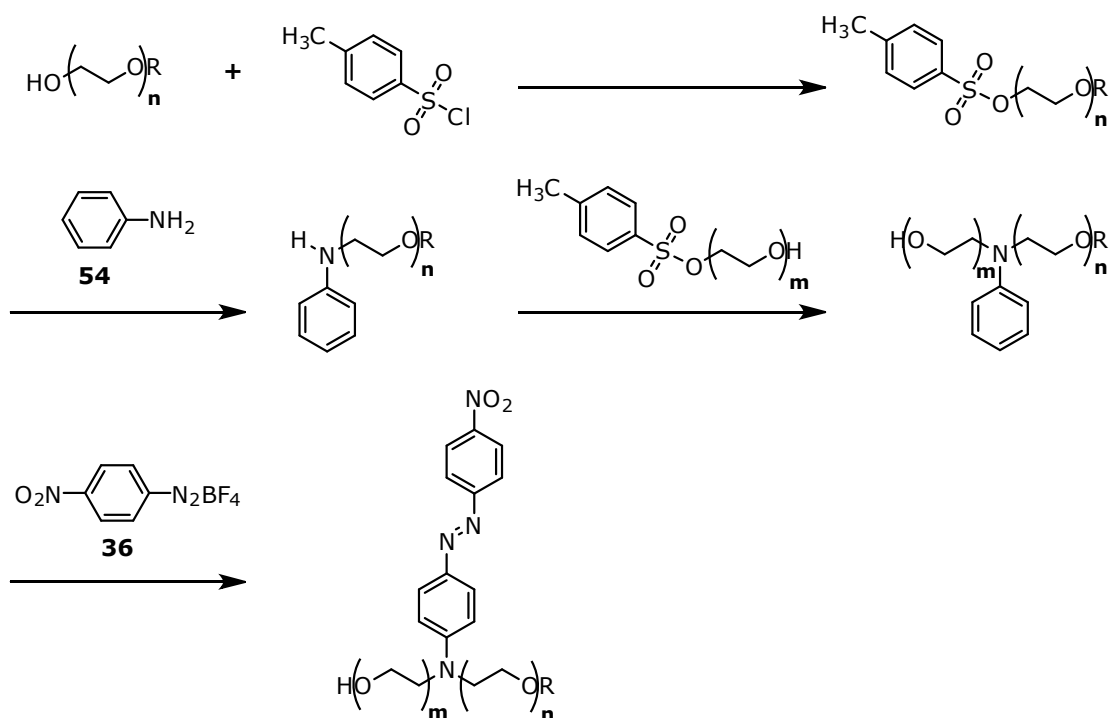


Abbildung 6.7: Syntheseroute für Push-Pull-Azobenzole mit zweifacher Oligo(ethylglycol)-Kette.

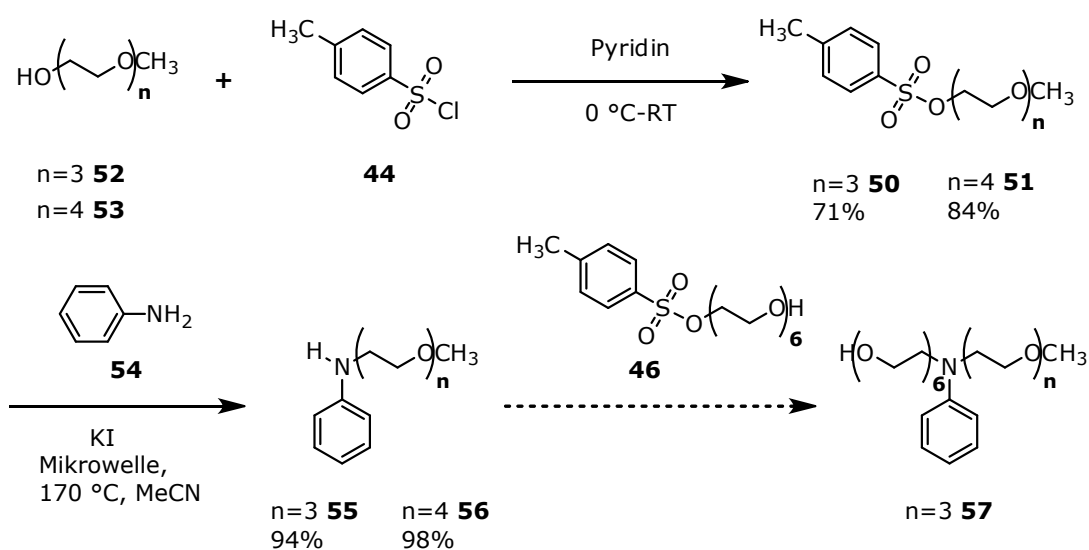


Abbildung 6.8: Synthese der Oligo(ethylglycol)-monomethylether-Anilinderivate **55** und **56**.

(**54**) unter Mikrowellenbestrahlung zur Reaktion gebracht. *N*-Tri- und *N*-Tetra(ethylenglycol)methyletheranilin (**55**), (**56**) konnten mit einer Ausbeute von 94 % und 98 % in Anlehnung an ROMERA et al.<sup>[454]</sup> synthetisiert werden. Analog zu Abschnitt 6.2.2 könnten die so erhaltenen Anilinderivate mit den Monotosylaten **45** oder **46** umgesetzt werden. In einer ersten Testreaktion von *N*-Tri(ethylenglycol)methyletheranilin (**55**) mit Hexa(ethylenglycol)monotosylat (**46**) konnte das gewünschte Produkt **57** über die Massenspektrometrie nachgewiesen werden<sup>7</sup>.

### 6.2.4 Push-Pull-Azobenzole mit Propargylrest

Die synthetisierten Push-Pull-Azobenzole **38** und **39**, sowie das kommerziell erhältliche *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-Push-Pull-Azobenzol (Disperse-Red1) (**58**) wurden mit Propargylbromid (**14**) umgesetzt, um die Propargylgruppe am Azobenzol einzuführen. Die Synthese wurde in Anlehnung an BURGESS et al.<sup>[411]</sup> mit Ausbeuten von 29-43 % durchgeführt, wie in Abbildung 6.9 aufgeführt. Neben den Propargyl-funktionalisierten Push-Pull-Azobenzolen **59**, **60** und **61** konnten auch die Edukte **38**, **39** und **58** aus der Reaktion zurückgewonnen werden.

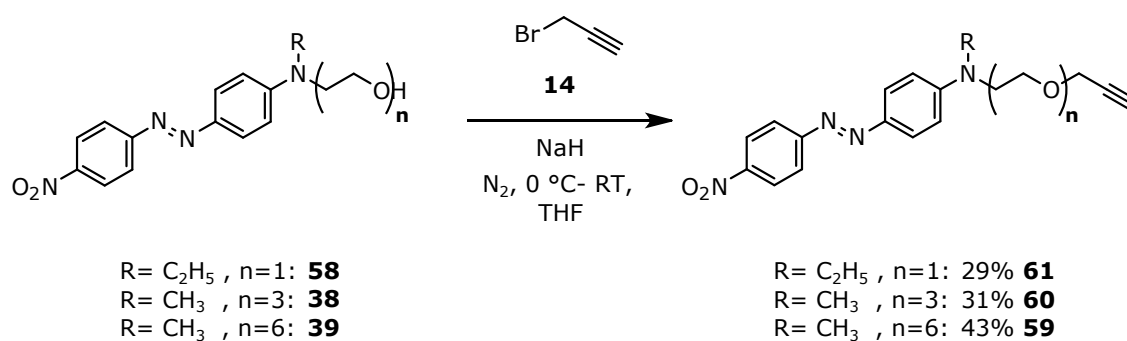


Abbildung 6.9: Synthese der Propargyl-funktionalisierten Push-Pull-Azobenzole **59**, **60** und **61**.

### 6.2.5 Push-Pull-Azobenzole mit Thiolgruppe

Die Thiolgruppe sollte mit Hilfe der Klick-Reaktion zwischen einem Azidoalkanthiol und den zuvor synthetisierten Push-Pull-Azobenzolen mit Propargylrest eingeführt werden. Als Azidoalkanthiolkomponente wurde 11-Azido-1-undecanethiol (**62**) gewählt, weil es die gleiche Alkylkettenlänge aufweist wie das bei der Herstellung des Azidcouplinglayers verwendete 11-Bromundecyltrichlorosilan (**2**). Dadurch wird der herzustellende Thiolmonolayer besser mit den über den Azidcouplinglayer hergestellten Azobenzolsiloxanmono-

<sup>7</sup>MS(EI):  $m/z$  (%) = 503 (7)  $[\text{M}]^+$ , MS(Cl):  $m/z$  (%) = 504 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 503 (15)  $[\text{M}]^+$ .

layern vergleichbar.

Als erste Syntheseroute wurde die in Abbildung 6.10 dargestellte gewählt, bei der das Push-Pull-Azobenzol **61** als letztes eingebracht wurde, um die bekannten Aufreinigungsprobleme der Push-Pull-Azobenzole zu minimieren. Im ersten Schritt wurde nach einer Vorschrift von WECK et al.<sup>[458]</sup> das Brom von *S*-(11-Bromundecyl)thioacetat (**63**) gegen ein Azid mit Natriumazid (**5**) substituiert. Das *S*-(11-Azidoundecyl)thioacetat (**64**) konnte in 82 % Ausbeute erhalten werden. Die Entschützung des Thiols im sauren Medium verlief quantitativ nach einer Vorschrift von EL-SAYED et al.<sup>[459]</sup>. Die Klick-Reaktion zwischen 11-Azido-1-undecanthiol (**62**) und dem Push-Pull-Azobenzol **61** wurde, in Anlehnung an eine Vorschrift von RIED<sup>[330]</sup>, in Anwesenheit von Natriumascorbat (**6**) und Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (**7**) als Kupfer(I)-Quelle in wässriger *N,N*-Dimethylformamid-Lösung durchgeführt. Da nicht unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde, wurde nicht das Azobenzolthiol, sondern das entsprechende Disulfidderivat Bis(*N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecyl-Push-Pull-Azobenzol)disulfid (**65**) erhalten.

Um das Push-Pull-Azobenzolthiol *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-

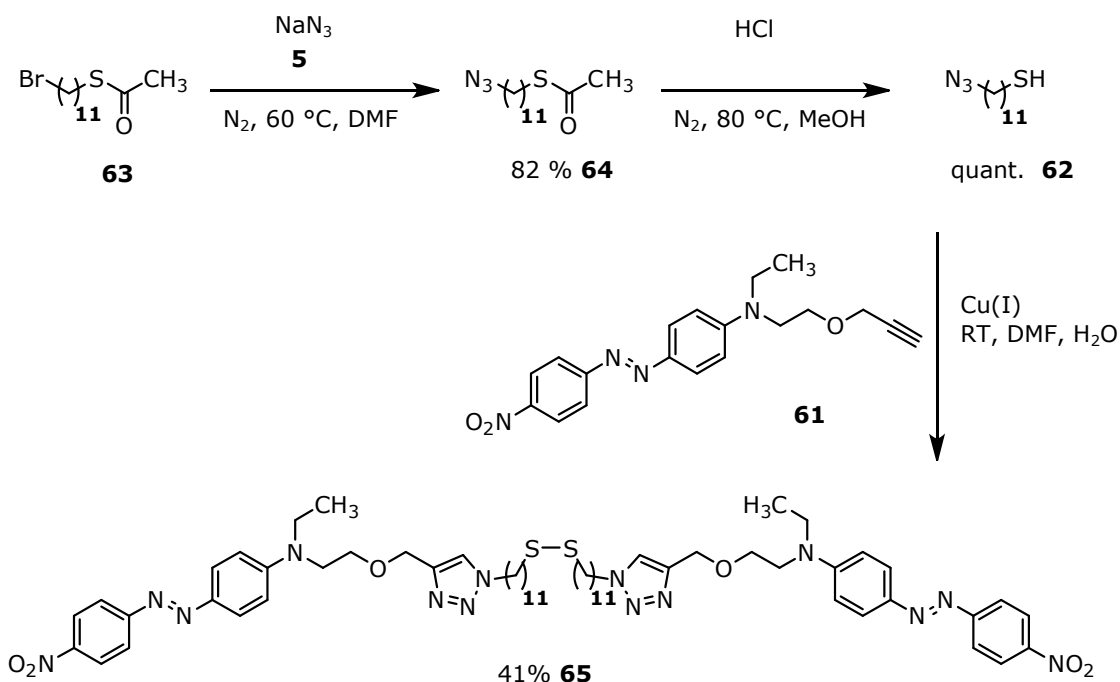


Abbildung 6.10: Synthese von Bis(*N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecyl-Push-Pull-Azobenzol)disulfid (**65**).

undecylthiol-Push-Pull-Azobenzol (**66**) darzustellen, wurde schließlich die in Abbildung 6.11 dargestellte Synthese verwendet, bei der die Entschützung als letzter Syntheseschritt erfolgte. Zunächst wurde *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-

decyl)thioacetat-Push-Pull-Azobenzol (**67**) in 76 % Ausbeute durch die Klick-Reaktion zwischen *S*-(11-Azidoundecyl)thioacetat (**64**) und dem Push-Pull-Azobenzol **61** in Anlehnung an RIED<sup>[330]</sup> hergestellt. Nach der Entschützung unter Sauerstoffausschluss und anschließender Aufreinigung konnte neben dem Push-Pull-Azobenzoldisulfid **65** auch das Push-Pull-Azobenzolthiol **66** in 46 % Ausbeute erhalten werden.

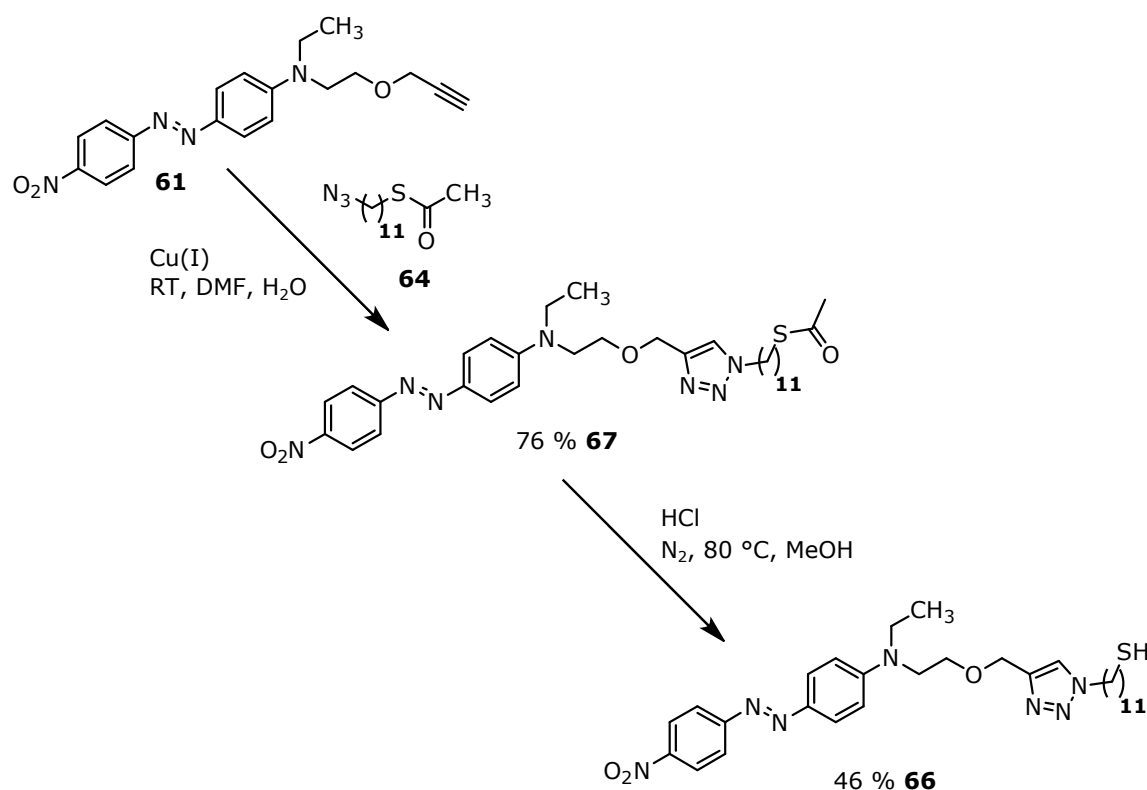


Abbildung 6.11: Synthese von *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylthiol-Push-Pull-Azobenzol (**66**).

## 6.3 Charakterisierung der Push-Pull-Azobenzole in Lösung

### 6.3.1 UV/Vis-Spektren und Extinktionskoeffizienten

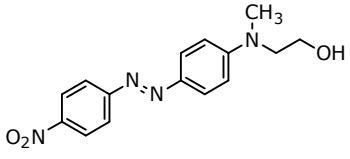
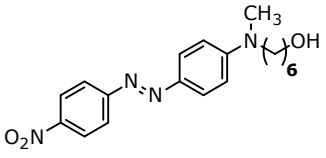
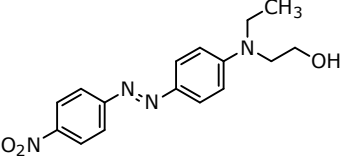
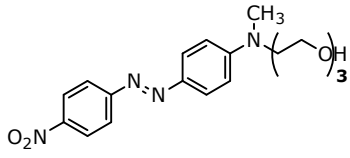
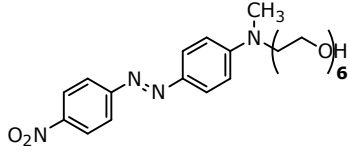
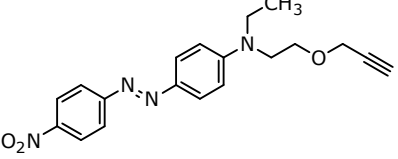
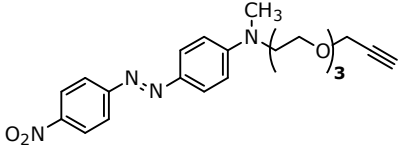
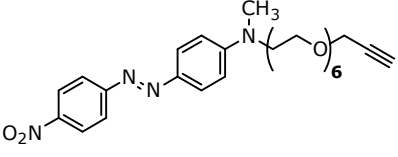
Von den synthetisierten Push-Pull-Azobenzolen wurden in Acetonitril die UV/Vis-Spektren aufgenommen und die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) bestimmt<sup>8</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 und Abbildung 6.12 dargestellt.

Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge überlagerten sich, kennzeichnend für Push-Pull-

<sup>8</sup>Siehe auch das Lambert-Beersche Gesetz in Abschnitt 2.3.1, Seite 21.

### 6.3. CHARAKTERISIERUNG DER PUSH-PULL-AZOBENZOLE IN LÖSUNG

Tabelle 6.2: Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Alkyl- und OEG Push-Pull-Azobenzole **34** **37**, **38**, **39**, **59**, **60**, **61**, **58** in Acetonitril.

Push-Pull-Azobenzol	$\lambda_{max}$ [nm]	Extinktionskoeffizient $\pm \sigma_x$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>34</b> 	482	32100 ± 1960
<b>37</b> 	488	27600 ± 630
<b>58</b> 	486 <sup>[460]</sup>	28200 <sup>[460]</sup>
<b>38</b> 	480	25400 ± 260
<b>39</b> 	478	27100 ± 520
<b>61</b> 	482	34100 ± 280
<b>60</b> 	480	30400 ± 760
<b>59</b> 	481	30400 ± 620

Azobenzole, zu einer einzigen breiten Absorptionsbande, die für alle untersuchten Azobenzole zwischen 350 und 600 nm lag. Das Maximum dieser vereinigten Bande lag zwischen 478 und 488 nm. Die Werte der Extinktionskoeffizienten wiesen eine größere Spann-

weite auf. Am geringsten war der Wert für das Push-Pull-Azobenzol mit TEG-Spacer **38** mit  $25.4 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und am höchsten für das Propargyl-funktionalisierte Push-Pull-Azobenzol mit Ethyl-Spacer **61** mit  $34.1 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

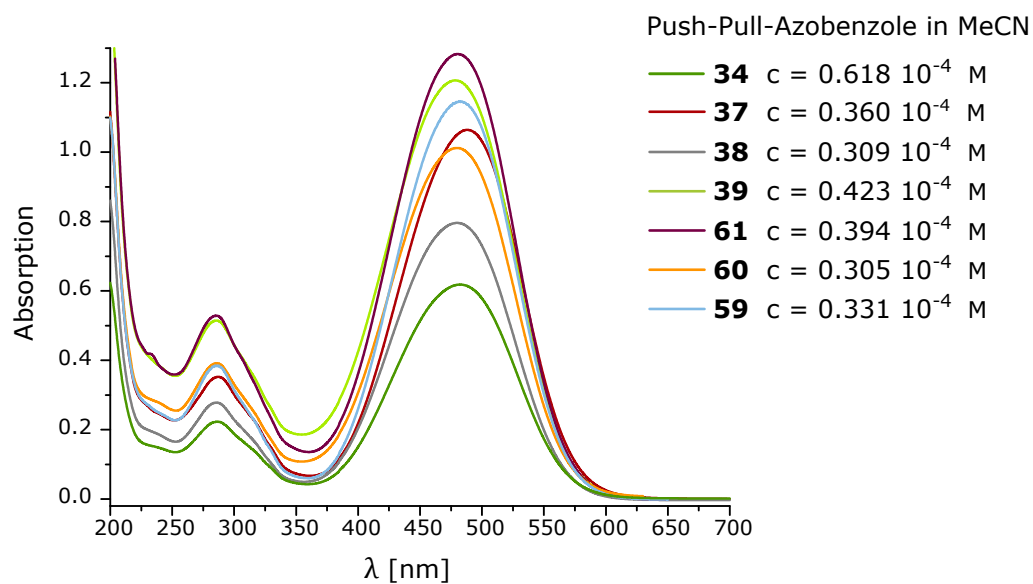


Abbildung 6.12: UV/Vis-Spektren der Push-Pull-Azobenzole **34**, **37**, **38**, **39**, **59**, **60**, **61**, in Acetonitril.



## 6.4 Monolayer

### 6.4.1 Darstellung und Nomenklatur der Monolayer

Mit den in Abschnitt 6.2 hergestellten Push-Pull-Azobenzolen wurden die in Abbildung 6.13 abgebildeten Monolayer präpariert. Es wurde sowohl der Benzylchlorid-, als auch der azidterminierte Couplinglayer (**[BzCl]**, **[N<sub>3</sub>]**) verwendet, die wie in Kapitel 3 aufgeführt unmittelbar zuvor hergestellt wurden. Die Klick-Reaktion auf der Oberfläche wurde nach dem Standardverfahren durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug, wenn nicht anders angegeben, drei Tage. Die Umsetzung mit dem Benzylchloridlayer erfolgte bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und die Reaktionszeiten betragen zwei oder fünf Tage.

Um eine eindeutige, unkomplizierte Benennung der Monolayer zu erhalten, wurde folgende Nomenklatur entwickelt:

Als erstes erfolgt die Kennzeichnung des Azobenzols, in diesem Kapitel immer **ppAzo** für das Push-Pull-Azobenzol. Alle dargestellten Monolayer unterscheiden sich eindeutig durch ihren Spacer. Dieser charakteristische Spacer wird mit einem Bindestrich angefügt, z.B. **-TEG** für den Tri(ethylenglycol)spacer zwischen dem Push-Pull-Azobenzol und der funktionellen Gruppe. Als letztes wird in eckigen Klammern der jeweils verwendete Couplinglayer angegeben, mit **[BzCl]** für den Benzylchlorid- und **[N<sub>3</sub>]** für den Azidcouplinglayer. In Abbildung 6.13 sind die Namen und Strukturen der einzelnen Monolayer aufgeführt.

Die Charakterisierung der Monolayer erfolgte über UV/Vis-Spektroskopie und den Kontaktwinkel. Weiter konnte über die Extinktionskoeffizienten der Push-Pull-Azobenzole in Lösung die Besetzungsdichte der Monolayer bestimmt werden<sup>9</sup>.

### 6.4.2 UV/Vis-Spektren

In Abbildung 6.14 sind jeweils die UV/Vis-Spektren der fünf dargestellten Push-Pull-Azobenzolmonolayer dem des korrespondierenden Push-Pull-Azobenzols in Lösung gegenüber gestellt. Ein direkter Vergleich zwischen den Azobenzolmonolayern, die auf Benzylchloridcouplinglayern **[BzCl]** bzw. auf Azidcouplinglayern **[N<sub>3</sub>]** basieren, war anhand der Monolayer **ppAzo-TEG-[BzCl]** (b) und **ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]** (d) möglich, da beide über das gleiche Azobenzolstammsystem des Push-Pull-Azobenzols mit TEG-Kette (**38** und **60**) hergestellt wurden. Die Monolayer unterschieden sich maßgeblich in zwei Punkten: Es traten signifikante Unterschiede im Absorptionsspektrum unterhalb einer Wellenlänge von 275 nm auf. Bei auf Benzylchlorid basierenden Monolayern war in die-

<sup>9</sup>Die theoretischen Annahmen zur Berechnung der Besetzungsdichte von Monolayern über die Absorption im UV/Vis-Spektrum sowie der genaue Rechenweg sind in Abschnitt 2.3.2 ausführlich erläutert.

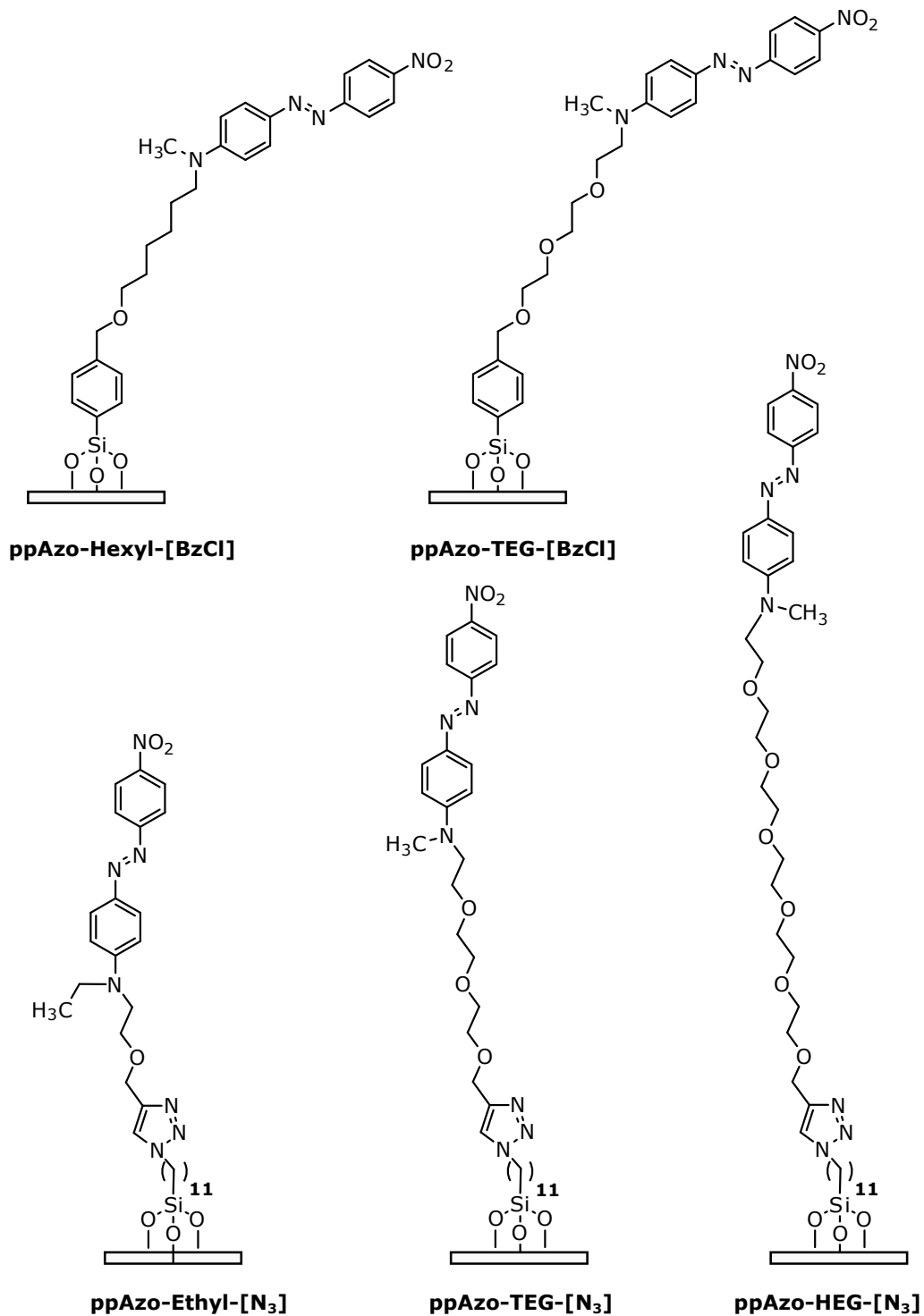


Abbildung 6.13: Dargestellte Alkyl- und OEG-Push-Pull-Azobenzolmonolayer.

sem Bereich zusätzlich die Absorption des Benzolrings vom Couplinglayer zu erkennen, welcher bei 199 nm und 227 nm absorbierte<sup>10</sup>. Beim **ppAzo-TEG-[BzCl]** Monolayer

<sup>10</sup>Vergleiche hierzu Abbildung 3.2, Seite 30.

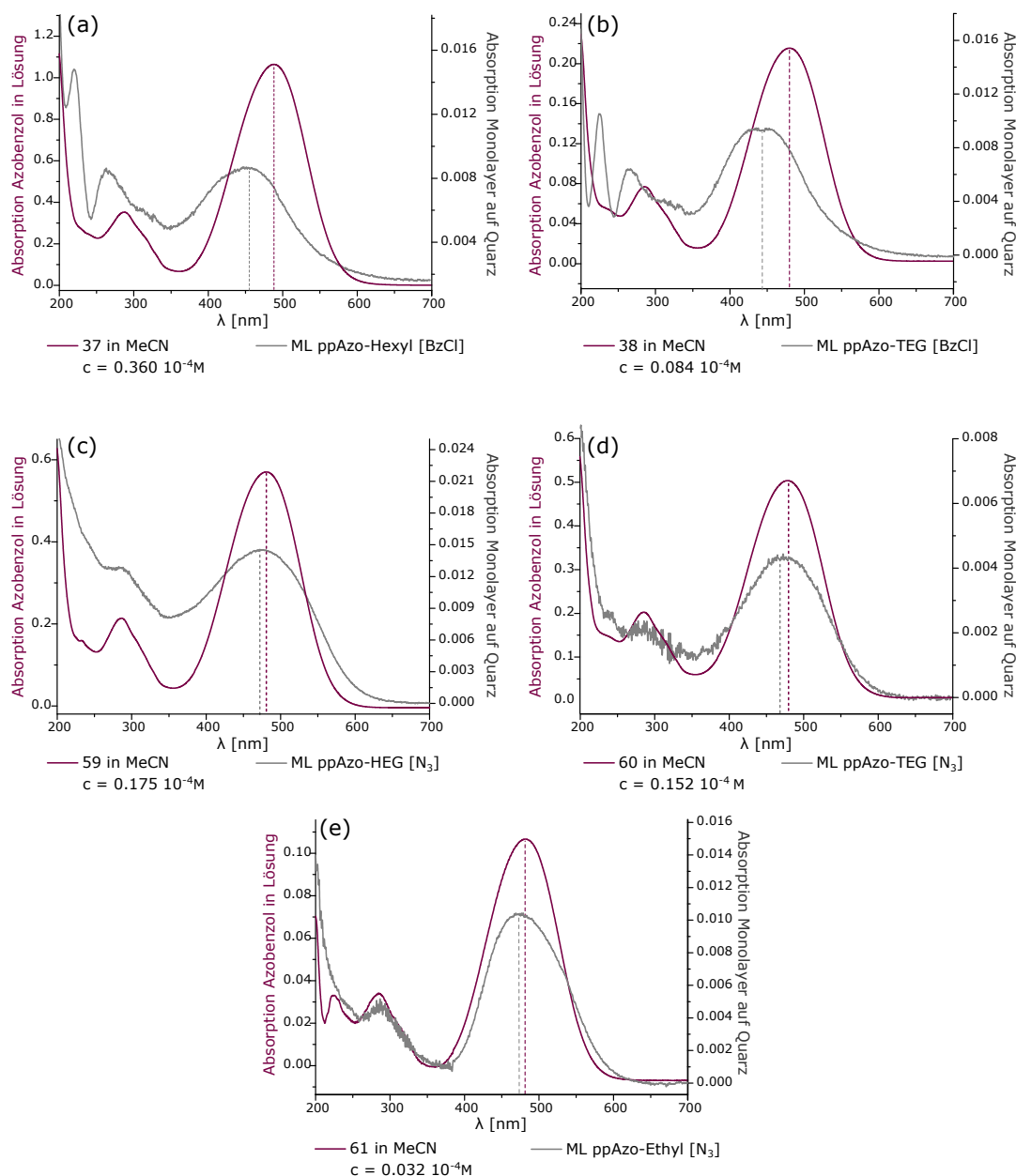


Abbildung 6.14: UV/Vis-Spektren der dargestellten Alkyl- und OEG-Push-Pull-Azobenzolmonolayer im Vergleich zu den korrespondierenden Azobenzolen in Lösung: (a) **ppAzo-Hexyl-[BzCl]**, **37**; (b) **ppAzo-TEG-[BzCl]**, **38**; (c) **ppAzo-HEG-[N<sub>3</sub>]**, **59**; (d) **ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]**, **60**; (e) **ppAzo-Ethyl-[N<sub>3</sub>]**, **61**.

war der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit  $\Delta 34$  nm deutlich stärker blauverschoben als bei seinem Analogon auf dem Azidcouplinglayer mit  $\Delta 12$  nm im Vergleich zu den Azobenzolen (**38** und **60**) in Lösung. Die Blauverschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs vom freien Azobenzol in Lösung hin zum gebundenen Azobenzolmonolayer auf der Oberfläche ließ sich bei allen dargestellten Monolayern beobachten. Eine statistische Auswertung der Lage des

Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der Push-Pull-Azobenzolmonolayer, sowie die genaue Differenz zu der Lage des Absorptionsmaximums der Azobenzole in Lösung ist in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Verschiebung war bei Monolayern, die mit dem Benzylchloridlayer **[BzCl]** hergestellt wurden, drei- bis fünfmal so groß wie bei Monolayern, die auf einem Azidlayer **[N<sub>3</sub>]** basieren. Die Art des Spacers am Azobenzol hatte dagegen nur einen geringen Effekt auf die Lage des Maximums. Die Verschiebung muss daher auf Unterschiede in den elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen dem Azobenzol und den Couplinglayers zurückzuführen sein, bedingt durch die unterschiedliche chemische Struktur des **[BzCl]**- und **[N<sub>3</sub>]**-Monolayers. Von Dispers-Red1 **58** ist bekannt, dass es zu einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums kommt wenn, anstelle von Acetonitril ( $\lambda_{max} = 486$  nm), Benzol ( $\lambda_{max} = 472$  nm) als Lösungsmittel verwendet wird<sup>[460]</sup>. Hier betrug die Differenz allerdings nur  $\Delta 14$  nm und nicht wie beim Monolayer rund  $\Delta 30$  nm. Zusätzlich ist auch vom Push-Pull-Azobenzol **38** bekannt, dass sich mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels das Absorptionsmaximum blauverschiebt ( $\lambda_{max}(\text{CH}_3\text{OH}) = 480$  nm,  $\lambda_{max}(\text{THF}) = 479$  nm,  $\lambda_{max}(\text{CHCl}_3) = 476$  nm<sup>[461]</sup>). Ursache hierfür ist die abnehmende Stabilisierung des Charge-Transfer-Komplexes (CT) durch das Lösungsmittel<sup>[461]</sup>. Die stärkere Blauverschiebung beim Benzylchloridcouplinglayer **[BzCl]** könnte daher auf den unpolaren Charakter des Phenylrings dieses Couplinglayers zurückgeführt werden, welcher zur Destabilisierung des CT-Komplexes beiträgt.

Tabelle 6.3: Mittelwerte der Wellenlänge des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaximums der Monolayer **ppAzo-Hexyl-[BzCl]**, **ppAzo-TEG-[BzCl]**, **ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]**, **ppAzo-HEG-[N<sub>3</sub>]**, **ppAzo-Ethyl-[N<sub>3</sub>]** im Vergleich zum entsprechenden Azobenzol in Acetonitril.

Monolayer	$\lambda_{max}(\text{ML})^a \pm \sigma_x$ [nm]	Azobenzol	$\lambda_{max}(\text{AB})^b$ [nm]	$\Delta^c$ [nm]
<b>ppAzo-Hexyl-[BzCl]</b>	457 $\pm$ 4.0	<b>37</b>	488	-31
<b>ppAzo-TEG-[BzCl]</b>	446 $\pm$ 5.7	<b>38</b>	480	-34
<b>ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]</b>	468 $\pm$ 6.7	<b>60</b>	480	-12
<b>ppAzo-HEG-[N<sub>3</sub>]</b>	474 $\pm$ 3.1	<b>59</b>	481	-7
<b>ppAzo-Ethyl-[N<sub>3</sub>]</b>	479 $\pm$ 5.9	<b>61</b>	482	-7

<sup>a</sup>Monolayer.

<sup>b</sup>Azobenzol in Acetonitril.

<sup>c</sup>Differenz der Lage des  $\lambda_{max}(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergangs des Monolayers und des freien Azobenzols in Lösung:  $\lambda_{max}(\text{Monolayer}) - \lambda_{max}(\text{Azobenzol})$ .

### 6.4.3 Besetzungsdichte

In Tabelle 6.4 sind die gefundenen Besetzungsdichten der Monolayer zusammengefasst. Ein direkter Vergleich zwischen den einzelnen Besetzungsdichten ist nicht ohne weiteres

möglich, da jeweils andere Ansätze mit verschiedenen Versuchsbedingungen vorlagen. Darüber hinaus waren die Besetzungsdichten der Monolayer, wie zuvor schon in Kapitel 5, Abschnitt 5.3.3 und 5.3.7 diskutiert, stark abhängig von dem jeweils verwendeten Couplinglayer.

Eine Reproduzierbarkeit der Besetzungsdichten gelang aber auch hier. Bei Monolayer **ppAzo-Hexyl-[BzCl]** betrug die Besetzungsdichte im ersten Ansatz  $0.7 \text{ Moleküle/nm}^2$  und beim zweiten Ansatz, der drei Wochen später unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurde,  $0.8 \text{ Moleküle/nm}^2$  in guter Übereinstimmung.

Weiter kann als allgemeiner Trend festgehalten werden, dass mit dem Azidcouplinglayer **[N<sub>3</sub>]** im Durchschnitt höhere Besetzungsdichten erreicht werden können. Bei dem Benzylchloridlayer **[BzCl]** fiel auf, dass eine Reaktionszeit von zwei Tagen ausreichend war. Durch eine Verlängerung auf fünf Tage konnte keine signifikante Erhöhung der Besetzungsdichte beobachtet werden. Dieser Befund steht im Einklang mit den in Kapitel 5 erhaltenen Ergebnissen für den hydrophoben Azobenzolmonolayer **CF<sub>3</sub>O-Azo-[BzCl]**<sup>11</sup>.

Tabelle 6.4: Mittlere Besetzungsdichten bei einzelnen Versuchsdurchführungen, gemittelt über die Quarz- und Glas-Substrate der Alkyl- und OEG-Push-Pull-Azobenzolmonolayer.

Monolayer	Reaktionszeit [d]	Mittelwert $\pm \sigma_x$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	Minimum	Maximum
<b>ppAzo-Hexyl-[BzCl]</b>	5 <sup>a,c</sup>	$0.73 \pm 0.17$	0.50	1.04
	5 <sup>a,c</sup>	$0.82 \pm 0.28$	0.54	1.07
	4 <sup>a</sup>	$0.96 \pm 0.09$	0.85	1.02
	2 <sup>b</sup>	$0.97 \pm 0.16$	0.83	1.20
<b>ppAzo-TEG-[BzCl]</b>	5 <sup>a</sup>	$0.82 \pm 0.21$	0.51	1.17
	2 <sup>b</sup>	$1.00 \pm 0.14$	0.78	1.22
<b>ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]</b>	5 <sup>b</sup>	$1.81 \pm 0.32$	1.36	2.19
	3 <sup>b</sup>	$0.44 \pm 0.09$	0.26	0.59
<b>ppAzo-HEG-[N<sub>3</sub>]</b>	4 <sup>b</sup>	$1.87 \pm 0.21$	1.61	2.15
<b>ppAzo-Ethyl-[N<sub>3</sub>]</b>	3 <sup>b</sup>	$1.07 \pm 0.33$	0.67	1.73

<sup>a</sup>Reinigungsprotokoll: Carosche Säure.

<sup>b</sup>Reinigungsprotokoll: Sauerstoffplasma.

<sup>c</sup>Die Zeitspanne zwischen beiden Versuchsdurchführungen betrug 3 Wochen.

<sup>11</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 5.4, Seite 56.

### 6.4.4 Kontaktwinkel

Der statische Kontaktwinkel zwischen Push-Pull-Monolayer und einem  $10 \mu\text{L}$  großen Wassertropfen wurde an mindestens fünf unterschiedlichen Stellen des Substrates bestimmt. Die daraus berechneten Mittelwerte, sowie die Besetzungsdichte des jeweiligen vermessenen Substrates, welche über UV/Vis-Messung an zwei unterschiedlichen Stellen gemittelt wurde, sind in Tabelle 6.5 dargestellt. Die Werte sind nach aufsteigendem Kontaktwinkel geordnet.

Die Kontaktwinkel der Push-Pull-Azobenzolmonolayer lagen alle zwischen  $60$  und  $75^\circ$ .

Tabelle 6.5: Kontaktwinkel der Monolayer **ppAzo-Hexyl-[BzCl]**, **ppAzo-TEG-[BzCl]**, **ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]**, **ppAzo-HEG-[N<sub>3</sub>]**, **ppAzo-Ethyl-[N<sub>3</sub>]** auf Glas und Quarz in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte.

<b>ppAzo-Hexyl-[BzCl]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	$71.7 \pm 1.85^c$	$74.4 \pm 5.63^d$		
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	$0.62 \pm 0.100$	$0.82 \pm 0.283$		
<b>ppAzo-TEG-[BzCl]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	$66.1 \pm 3.75^d$			
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	$0.69 \pm 0.256$			
<b>ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	$59.0 \pm 1.49^d$	$60.6 \pm 2.28^c$	$61.6 \pm 1.15^d$	$69.9 \pm 2.43^a$
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	$0.52 \pm 0.051$	$0.42 \pm 0.051$	$0.39 \pm 0.029$	$1.97 \pm 0.030$
<b>ppAzo-HEG-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	$68.3 \pm 3.51^d$	$70.4 \pm 1.50^c$		
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	$1.63 \pm 0.025$	$1.95 \pm 0.005$		
<b>ppAzo-Ethyl-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	$70.8 \pm 3.15^d$	$75.2 \pm 2.30^c$		
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	$1.03 \pm 0.41$	$0.94 \pm 0.196$		

<sup>a</sup>In  $^\circ$ .

<sup>b</sup>In Moleküle/nm<sup>2</sup>.

<sup>c</sup>Auf Quarz.

<sup>d</sup>Auf Glas.

Unabhängig vom verwendeten Spacer wurde ab einer Besetzungsdichte von einem Azobenzol pro nm<sup>2</sup> ein Kontaktwinkel kurz unter  $70^\circ$  oder darüber gefunden. Somit hat die Art des Spacers am Push-Pull-Azobenzol keinen Einfluss auf den Kontaktwinkel des Monolayers. Eine Erklärung dafür ist, dass bei höheren Besetzungsdichten die Azobenzole zu dicht beieinander stehen, sodass auf der Oberfläche nur das Push-Pull-Azobenzol

sichtbar ist und nicht der Spacer<sup>12</sup>. Bestärkt wird diese Annahme durch die gefundenen Kontaktwinkel beim Azobenzolmonolayer mit dem TEG-Spacer **ppAzo-TEG-[N<sub>3</sub>]**. Da der TEG-Spacer hydrophiler ist als die Alkyl-Spacer (Ethyl und Hexyl), sollte dies zu einem geringeren Kontaktwinkel auf der Oberfläche führen. Tatsächlich wurde auch ein niedrigerer Kontaktwinkel von etwa 60° gemessen, allerdings nur bei Monolayern mit einer Besetzungsdichte von weniger als einem Azobenzol pro nm<sup>2</sup>.

## 6.5 Zelladhäsionstest

Erste kraftmikroskopische Studien zur Beeinflussung der Zelladhäsion durch die permanente *trans/cis*-Isomerisierung des Push-Pull-Azobenzolmonolayers wurden von Laith Kadem (Arbeitskreis Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel, Technische Fakultät, Kiel) durchgeführt. Ein abschließendes Ergebnis dieser Untersuchungen steht jedoch noch aus.

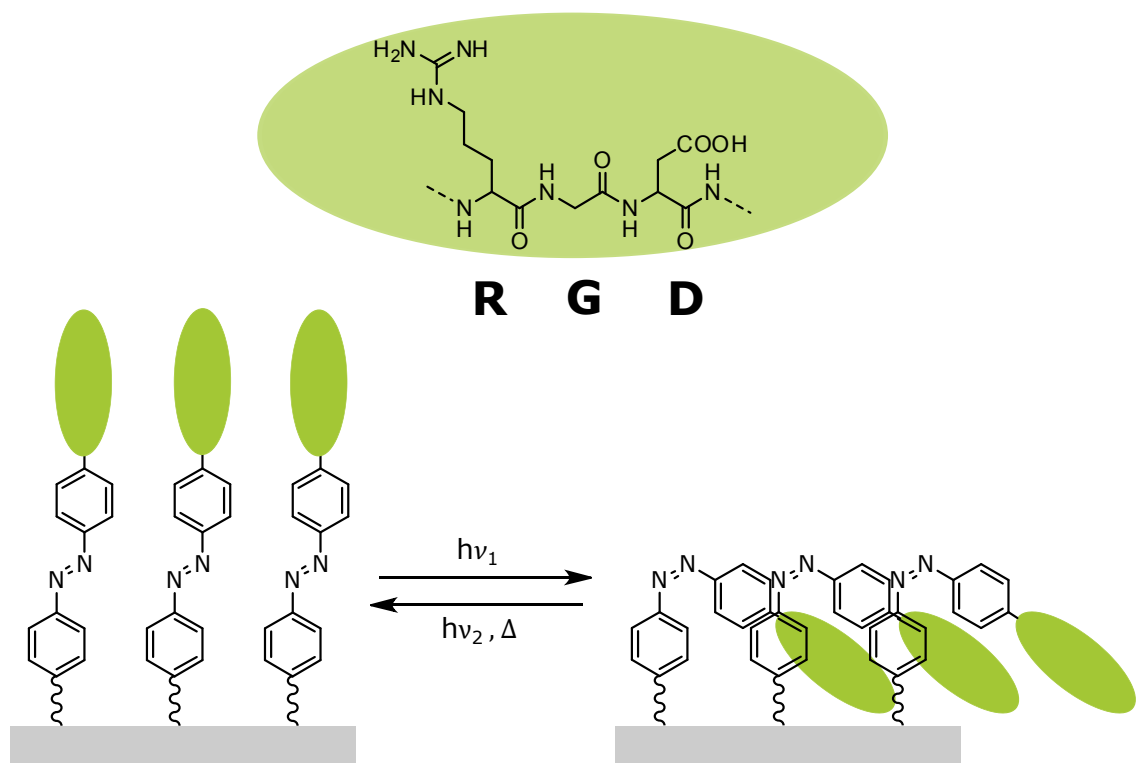
---

<sup>12</sup>Siehe auch Abschnitt 2.2.1, Seite 14.





## Peptid-funktionalisierte Azobenzol Monolayer



Die physikalische Verankerung von Fibroblastenzellen<sup>1</sup> wird durch die kooperative Zusammenlagerung von Integrinen zu größeren Proteinclustern, den Fokalkontakten, bestimmt<sup>[5,6]</sup>. Integrine sind heterodimere Transmembran-Proteine von denen mehr als

<sup>1</sup>Bewegliche Bindegewebezellen im embryonalen Stadium.

20 unterschiedliche Typen bekannt sind<sup>[9,10]</sup>. Viele von ihnen weisen in ihrem extrazellulären Teil eine Bindungsdomäne für die Tripeptidsequenz Arginin, Glycin und Asparaginsäure, kurz RGD<sup>2</sup> auf<sup>[9,463–465]</sup>. Wird nun ein RGD-Motiv auf einer Oberfläche immobilisiert, kann die integrinvermittelte Zelladhäsion gezielt untersucht werden. Darüber hinaus kann das RGD-Peptid in Lösung dazu genutzt werden adhärenzte Zellen von Oberflächen wieder zu lösen<sup>[274,466,467]</sup>.

Seit der Entdeckung des RGD-Erkennungsmotivs durch PIERSCHBACHER und RUOSLAHTI et al.<sup>[467,468]</sup> im Jahr 1984 wurden zahlreiche künstliche Oligopeptide mit RGD-Sequenz entwickelt, auf den unterschiedlichsten Oberflächen fixiert und auf ihre Eignung als Integrinligand getestet<sup>[469–473]</sup>.

Eine Erweiterung in der Funktionalität solcher Oberflächen kann durch das Anbringen einer RGD-Sequenz an einem oberflächenfixierten Azobenzol als terminale Gruppe hervorgerufen werden. Auf Grund der Geometrieänderung bei der *trans/cis*-Isomerisierung sollte es möglich werden die integrinvermittelte Zelladhäsion photochemisch auf Oberflächen zu schalten. Die Idee: Liegt das *trans*-Isomer vor, ist das RGD-Motiv für die Zellen präsent, wohingegen es beim *cis*-Isomer unzugänglich ist.

Von JIANG et al.<sup>[274,466]</sup> wurden bereits erfolgreich gemischte Azobenzolmonolayer mit Hexa(ethylenglycol) (HEG) und dem linearen Peptid GRGDS<sup>[474]</sup> als terminale Gruppe am Azobenzol auf Gold hergestellt. Nach dem Belichten des Monolayers konnten neu zugegebene Zellen nicht mehr auf dem *cis*-Azobenzolmonolayer adhären, da das RGD-Motiv für die Zellen unzugänglich war und die Goldoberfläche durch das HEG biorepulsiv war. Allerdings entsteht durch die Verwendung des linearen GRGDS-Oligopeptids das Problem der unspezifischen Zelladhäsion. Damit ist gemeint, dass unklar bleibt, wodurch genau die Zelladhäsion beeinflusst wird, da unterschiedliche Arten von Integrinen durch dieses Oligopeptid angesprochen werden. Zudem kann durch die die Konformationsänderung des Oligopeptids selbst die Zelladhäsion beeinflusst werden<sup>[471–473,475,476]</sup>.

Daher wurden Ende der neunziger Jahre cyclische RGD-Pentapeptide entwickelt, wodurch die Konformationsänderung des Peptids eingeschränkt wird<sup>[472,476–479]</sup>. Das in Abbildung 7.1 dargestellte cyclische Pentapeptid cyclo-(Arginin-Glycin-Asparaginsäure-D-Phenylalanin-Lysin) **68**, kurz c(RGDfK), weist sich als Integrinligand in einem besonderen Grad durch seine hohe Aktivität und Selektivität für die  $\alpha v\beta 3$  und  $\alpha v\beta 5$  Integrine aus<sup>[478–482]</sup>. Die hohe Selektivität des c(RGDfK)-Peptid für die  $\alpha v$ -Integrine ist unter anderem in der Krebsforschung von großer Bedeutung<sup>[437,483–486]</sup>.

KESSELER et al.<sup>[276]</sup> verwendeten bereits das c(RGDfK)-Peptid **68** als terminale Gruppe von auf Plexiglas fixierten Azobenzolen. Es konnte gezeigt werden, dass auf der

---

<sup>2</sup>RGD ist beispielsweise das ausschlaggebende Erkennungsmotiv für die integrin-vermittelte Zelladhäsion an extrazellulären Matrixproteinen wie Fibronectin<sup>[462]</sup>.

*cis*-Oberfläche deutlich weniger Zellen adhärten als auf der *trans*-Oberfläche. Auch BARRETT et. al.<sup>[487]</sup> nutzten die *trans/cis*-Isomerisierung eines c(RGDfK)-Azobenzols, eingebettet in einen Polyelektrolytmultilayer, um die Zelladhäsion zu beeinflussen.

Allerdings wurde in keiner der bis dato bekannten Arbeiten ein direktes Schalten der Zelladhäsion untersucht, sondern jeweils eine *trans*-Oberfläche mit einer *cis*-Oberfläche verglichen. Ursächlich hierfür dürften die langen Belichtungszeiten gewesen sein, die in den Arbeiten zwei bis zwölf Stunden betragen<sup>[274,276,487]</sup>.

Aufbauend auf den beschriebenen Arbeiten sollen c(RGDfK)-funktionalisierte Azoben-

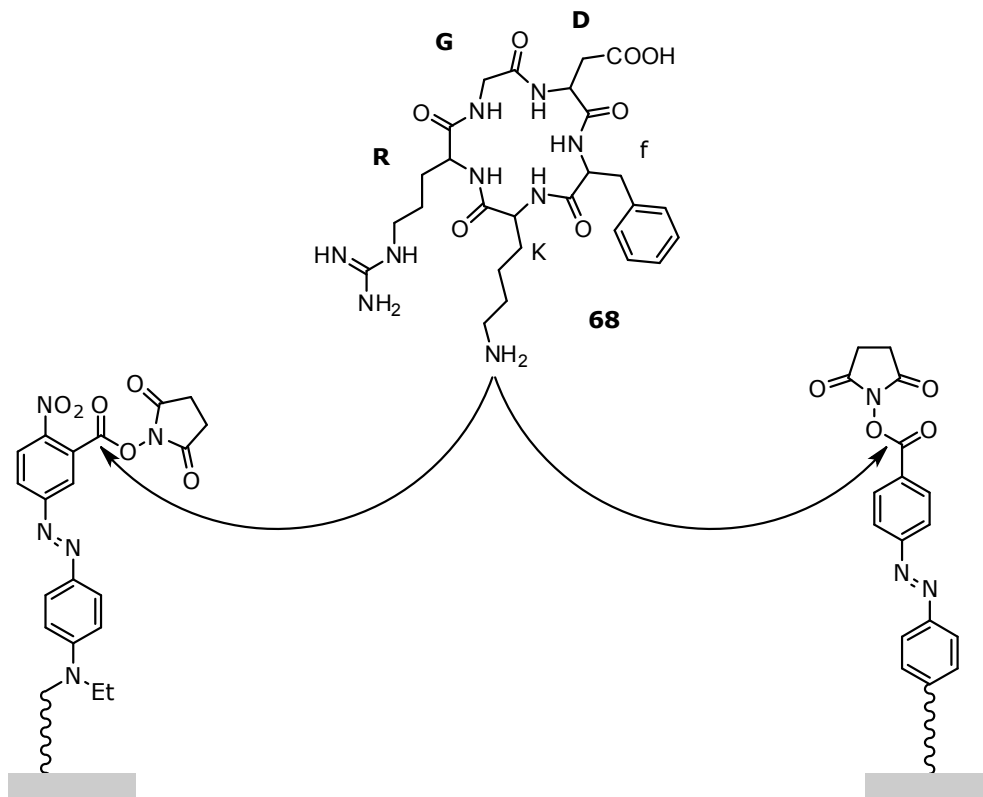


Abbildung 7.1: Azobenzolmonolayer mit *N*-Hydroxysuccinimidester zur Verankerung des Integrin-Liganden c(RGDfK) **68**. Links ist der Push-Pull-Azobenzolmonolayer und rechts der klassische Azobenzolmonolayer abgebildet.

zolmonolayer auf Glas hergestellt werden. Ein Vorteil bei der Verwendung von Siliciumoxid basierenden Oberflächen ist, dass Azobenzolmonolayer allgemein weniger dicht gepackt sind als zum Beispiel Monolayer auf Gold und dadurch ausreichend Platz<sup>3</sup> für die *trans/cis*-Isomerisierung vorhanden ist<sup>[24]</sup>. Durch diese geringere Besetzungsdichte kann ein schnelleres Schalten erreicht werden. Weiter sollen, anders als bei den vorherigen

<sup>3</sup>Ab einer Besetzungsdichte von etwa 2.5 Moleküle/nm<sup>2</sup> kann die *trans/cis*-Isomerisierung auf Oberflächen stark behindert werden<sup>[23]</sup>.

Arbeiten, die Azobenzole nicht über eine Amidbindung an die Oberfläche gebunden werden, da es dadurch zur Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kommen kann, wodurch der Schaltprozess zusätzlich erschwert wird<sup>[488–490]</sup>.

Durch das schnelle reversible Schalten der Azobenzolmonolayer kann die Dynamik des Ablöseprozesses und die Umorientierung der Zelle auf der Oberfläche untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hierbei die Reaktionszeit der Zelle auf eine Änderung der Umgebung und im Besonderen wie schnell sich die Fokalkontakte der Zelle bilden, bzw. auflösen<sup>[21]</sup>. Neben den klassischen Azobenzolen sollen auch RGD-funktionalisierte Push-Pull-Azobenzole eingesetzt werden, um zu untersuchen, wie sich eine schnell oszillierende mechanische Stimulation einzelner Integrine, die durch das RGD-Motiv am Azobenzol gebunden sind, auf die Zellen auswirkt.

In Abbildung 7.1 ist eine mögliche Strategie zur Verankerung des c(RGDfK)-Peptids **68** am Azobenzolmonolayer über einen Succinimidyl-Aktivester gezeigt. Die Verknüpfung zwischen den Azobenzolen und dem Peptid erfolgt über die  $\epsilon$ -Aminogruppe der Lysin-Seitenkette.

## 7.1 Synthesen der Aktivester-funktionalisierten Azobenzole

### 7.1.1 Synthese des *N*-Hydroxysuccinimidester-Azobenzols

Die Synthese von *N*-Hydroxysuccinimidester-4-(2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (**69**) erfolgte über vier Synthesestufen wie in Abbildung 7.2 dargestellt.

In der ersten Synthesestufe wurde die Azokupplung zwischen dem 4-Aminobenzoesäureethylester (**70**) und Phenol (**19**) unter Verwendung von Natriumnitrit (**22**) durchgeführt. Das Produkt **71** konnte in 83 % Ausbeute nach einer Vorschrift von ORTEGA et al.<sup>[491]</sup> isoliert werden. Die anschließenden drei Syntheseschritte wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von BARBAS et al.<sup>[437]</sup> durchgeführt. Die Einführung des Propargylrestes erfolgte in quantitativer Ausbeute mit Hilfe von Propargylbromid (**14**) im basischen Milieu. Die Verseifung des Ethylesterazobenzols **72** wurde in wässriger Acetonitrillösung mit Lithiumhydroxid Monohydrat als Base durchgeführt. Das Produkt **73** konnte nach Erwärmen auf 60 °C für zwei Tage in 79 % Ausbeute erhalten werden. Im letzten Schritt wurde aus der freien Säure der *N*-Hydroxysuccinimidester **69** über eine Steglich-Veresterung<sup>[492]</sup> hergestellt. Das *N*-Hydroxysuccinimidester-funktionalisierte Azobenzol **69** konnte in 46 % Ausbeute erhalten werden. Die Umsetzung mit *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) (**74**) und *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (**75**) wurde durch den Zusatz von 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) (**76**) katalysiert. Wie in Abbildung 7.3 verdeutlicht, kann es

## 7.1. SYNTHESEN DER AKTIVESTER-FUNKTIONALISIERTEN AZOBENZOLE

ohne diesen Katalysator zu der irreversiblen 1,3-Umlagerung von der Zwischenstufe des *O*-Acylisoharnstoff (**77**) zum unreaktiven *N*-Acylharnstoff (**78**) kommen.

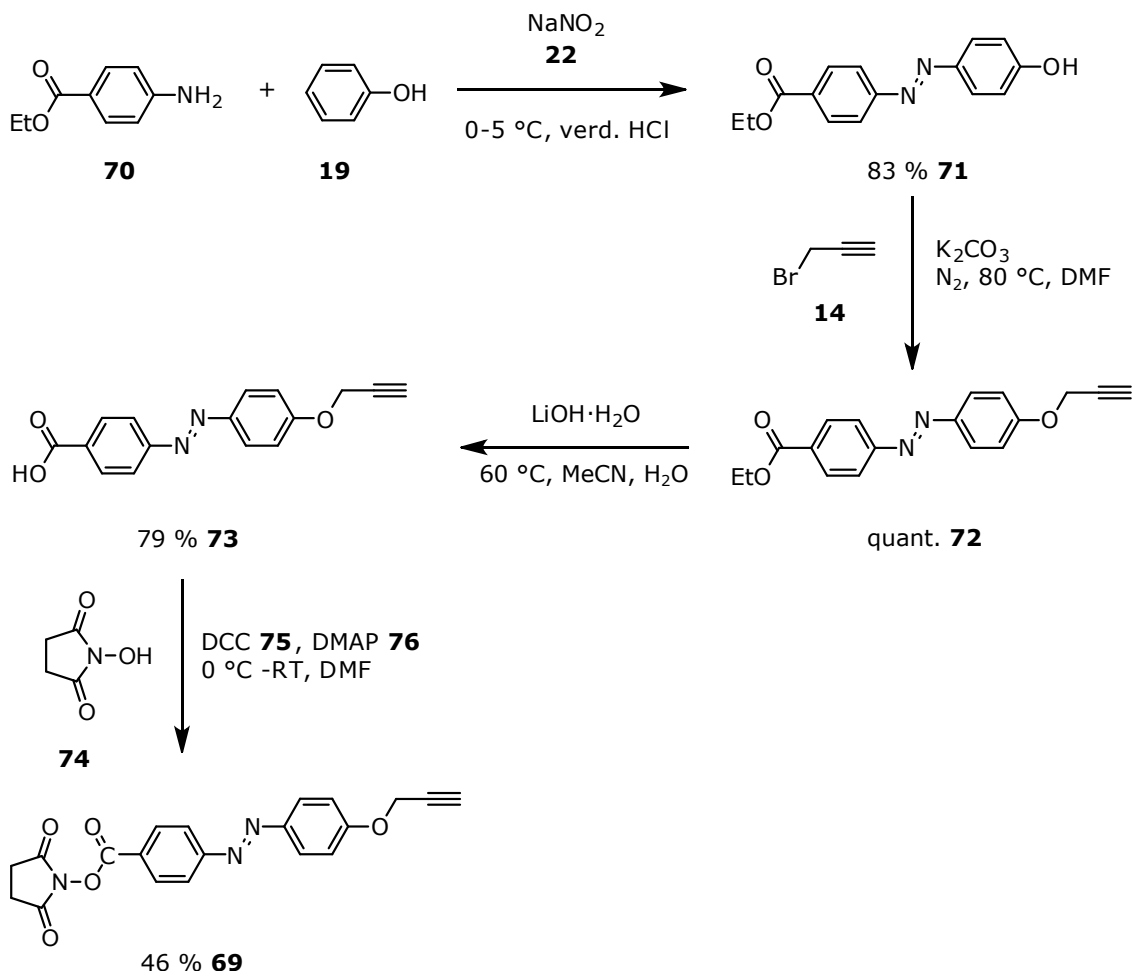


Abbildung 7.2: Synthese von *N*-Hydroxysuccinimidester-4-(2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (**69**).

### 7.1.2 Synthese des *N*-Hydroxysuccinimidester-Push-Pull-Azobenzols

Die Synthese eines *N*-Hydroxysuccinimid-funktionalisierten Push-Pull-Azobenzols sollte analog zu der Syntheseroute des zuvor erfolgreich synthetisierten *N*-Hydroxysuccinimidester-Azobenzols (**69**) durchgeführt werden.

Aus diesem Grund wurde 5-Amino-2-nitrobenzoesäure (**79**), wie in Abbildung 7.4 gezeigt, im ersten Schritt mit Ethanol verestert. Die Synthese wurde analog zu der Vorschrift von AN et al.<sup>[493]</sup> durchgeführt. Der 5-Amino-2-nitrobenzoesäureethylester (**80**) konnte in 80% Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Azokupplung wurde zuerst

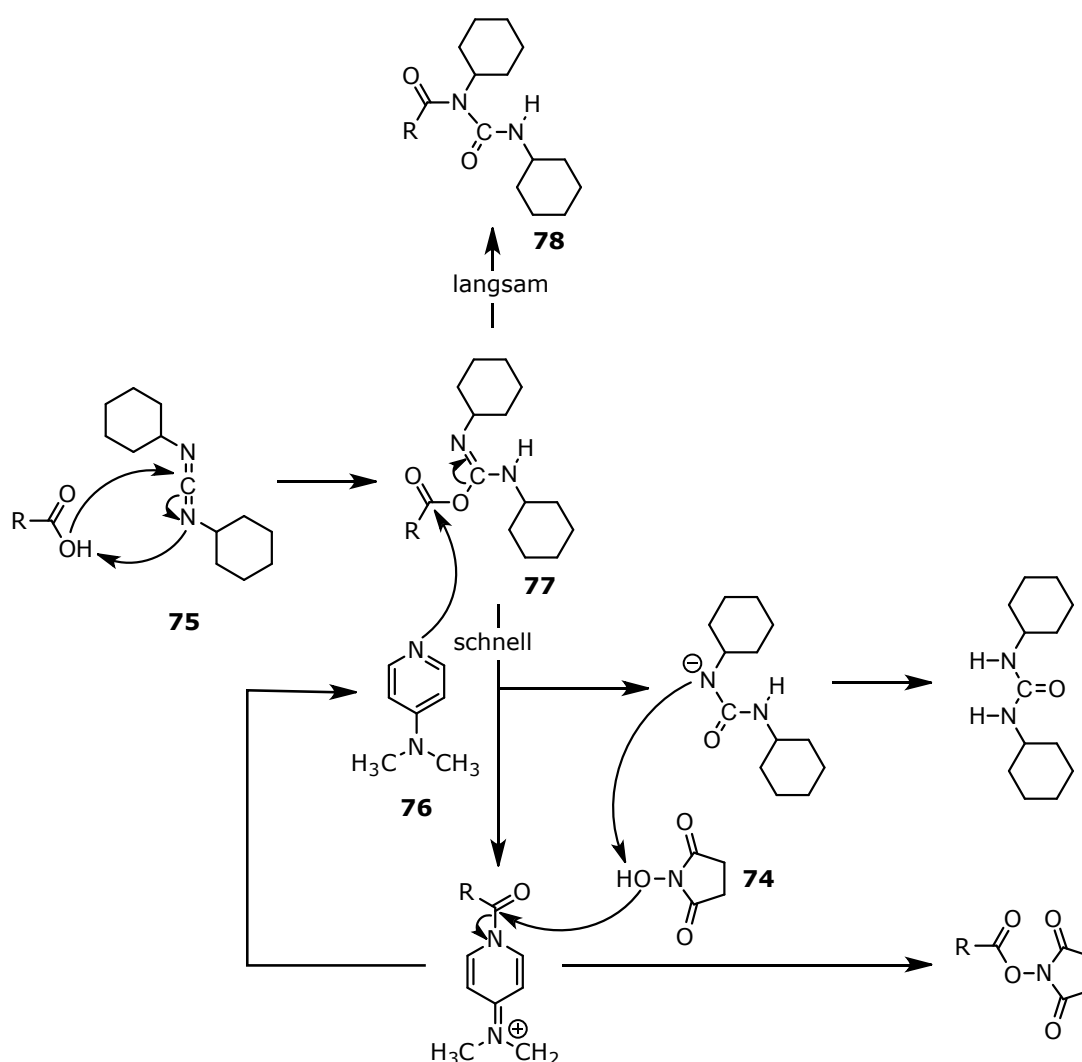


Abbildung 7.3: Mechanismus der Steglich-Veresterung mit NHS (**74**) und DCC (**75**) unter DMAP (**76**) Katalyse.

mit *N*-TEG-*N*-methylanilin (**47**) in Anlehnung an eine Vorschrift nach ROS et al.<sup>[494]</sup> in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (**22**) durchgeführt (Methode (a) in Abbildung 7.4). Bei dieser Azokupplung entstanden neben dem gewünschten Produkt **81** weitere Nebenprodukte. Zusätzlich verblieb viel Edukt in der Reaktionslösung vorhanden. Gerade die säulenchromatographische Abtrennung des Anilins **47** erwies sich als schwierig. Bei der Verwendung von Nitrosonium-tetrafluoroborat (**23**) zur Darstellung des Diazoniumsalzes (Methode (b)) in Anlehnung an WEISS et al.<sup>[434]</sup> konnte zwar eine höhere Ausbeute erzielt werden, die Aufreinigung erwies sich aber weiterhin als sehr aufwendig. Auch nach dem Zurückgreifen auf das Anilinderivat 2-(Methylphenylamino)ethanol (**35**) bei der Azokupplung in Anlehnung an BAZUIN et al.<sup>[495]</sup> traten bei der Isolierung des Ethylester-funktionalisierten Push-Pull-Azobenzols **82** die gleichen Aufreinigungsprobleme auf.

Mit Propargylbromid (**14**) sollte der Propargylrest an den Push-Pull-Azobenzolen **81**

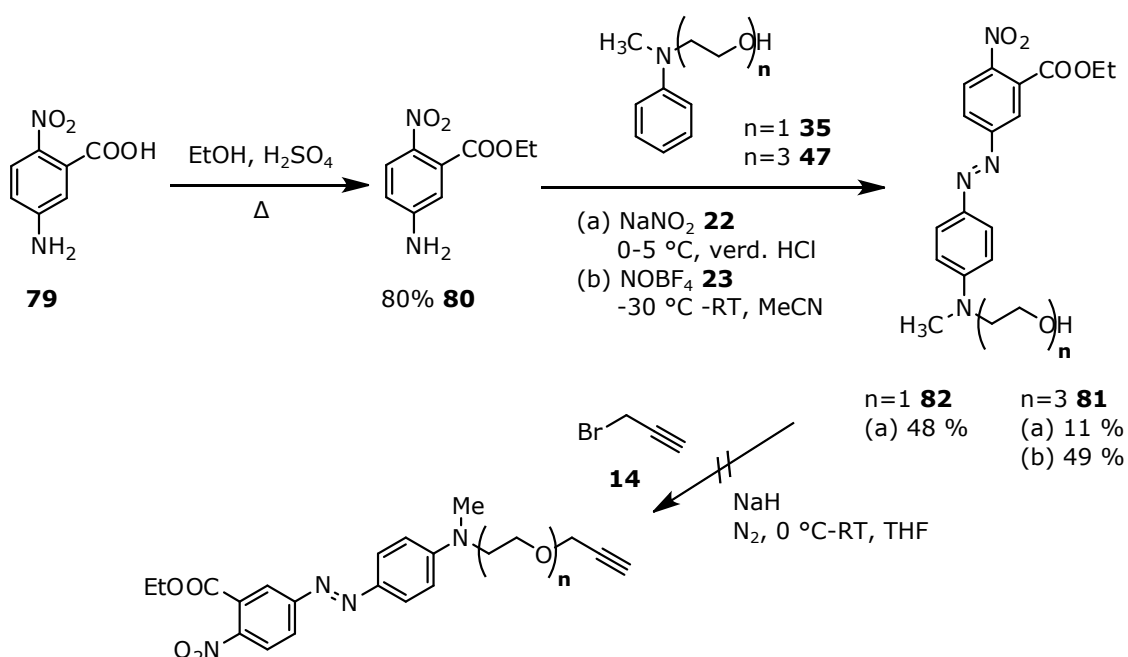


Abbildung 7.4: Synthese der Ethylester-funktionalisierten Push-Pull-Azobenzole **81** und **82**.

und **82** eingeführt werden. Die Synthese wurde in Anlehnung an BURGESS et al.<sup>[411]</sup> mit Natriumhydrid als Base durchgeführt. Bei der Umsetzung mit **82** konnte jedoch kein Produkt über die Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Auch eine säulenchromatische Trennung der Reaktionsprodukte, sowie deren Charakterisierung war nicht möglich. Bei der Reaktion mit dem Push-Pull-Azobenzol **81** konnte das Propargyl-funktionalisierte Produkt zwar über die Massenspektrometrie<sup>4</sup> nachgewiesen werden, eine Isolierung des Produktes gelang jedoch ebenfalls nicht.

Auf Grund dieser Problematik wurde im Weiteren die Propargylgruppe vor der anschließenden Azokupplung am Anilinderivat eingeführt, wie in Abbildung 7.5 gezeigt. Weiter wurde anstelle von 2-(Methylphenylamino)ethanol (**35**) das entsprechende Ethylderivat **83** verwendet, wodurch eine bessere säulenchromatographische Trennungsleistung erreicht wurde. Die Umsetzung von 2-(*N*-Ethylanilino)ethanol (**83**) mit Propargylbromid (**14**) erfolgte in Anlehnung an BURGESS et al.<sup>[411]</sup> und das gewünschte Produkt *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)anilin (**84**) konnte in 76 % Ausbeute erhalten werden. Die Azokupplung mit 5-Amino-2-nitrobenzoesäure (**79**) wurde in Anlehnung an BAZUIN et al.<sup>[495]</sup> durchgeführt. Das Säure-funktionalisierte Azobenzol **85** konnte durch Ausfällen in 80 % Ausbeute isoliert werden.

Im letzten Schritt wurde die freie Säure **85** über eine Steglich-Veresterung<sup>[492]</sup> in 76 %

<sup>4</sup>MS(EI):  $m/z$  (%) = 498 (29)  $[\text{M}]^+$ , MS(CI):  $m/z$  (%) = 499 (90)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 498 (27)  $[\text{M}]^+$ .

Ausbeute zum *N*-Hydroxysuccinimidester **86** umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte analog zur Darstellung des *N*-Hydroxysuccinimidester-Azobenzols **69** mit NHS (**74**), DCC (**75**) und DMAP (**76**) in Anlehnung an BARBAS et al.<sup>[437]</sup>.

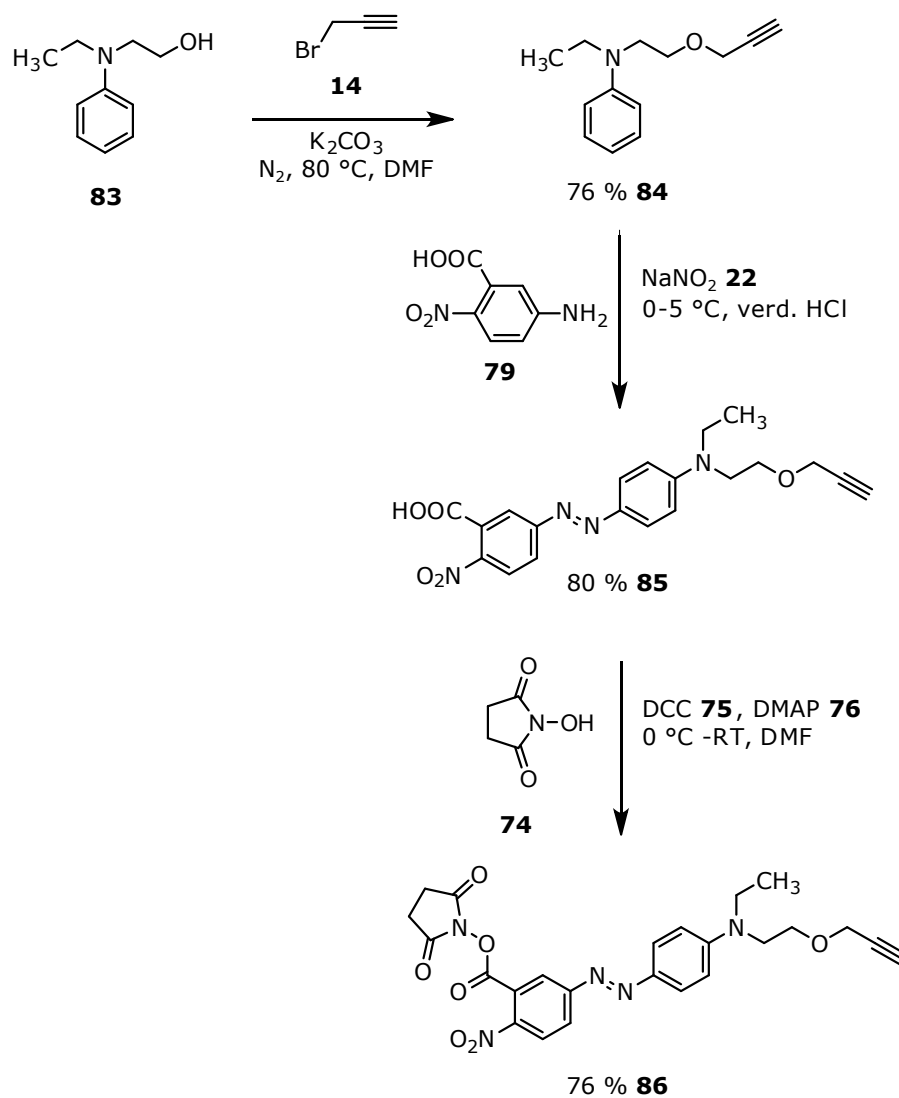


Abbildung 7.5: Synthese von *N*-Hydroxysuccinimidester-Push-Pull-Azobenzol **86**.



## 7.2 Charakterisierung der *N*-Hydroxysuccinimidester und Säure-funktionalisierten Azobenzole in Lösung

### 7.2.1 UV/Vis-Spektren und Extinktionskoeffizienten

Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Säure- (**73** und **85**) und *N*-Hydroxysuccinimidesterazobenzole (**69** und **86**) sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

Die Absorptionsmaxima der Push-Pull-Azobenzole (**85** und **86**) waren stark rotverschoben gegenüber den klassischen Azobenzolen und die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge überlagerten sich, wie es für Push-Pull-Azobenzole charakteristisch ist. Dagegen handelte es sich bei **73** und **69** um den klassischen Azobenzoltyp, da beide Übergänge erkennbar waren und sich nur in geringen Umfang überschnitten. Das jeweilige *N*-Hydroxysuccinimidesterazobenzol (**69** und **86**) wies eine stärkere rot Verschiebung des Absorptionsmaximums als das entsprechende Derivat mit der Säuregruppe auf. Dieser Effekt war beim Push-Pull-Azobenzolpaar mit  $\Delta 19$  nm (**85** und **86**) stärker ausgeprägt als beim klassischen Azobenzolpaar mit  $\Delta 7$  nm Unterschied (**69** und **73**).

Die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Da das Säure-

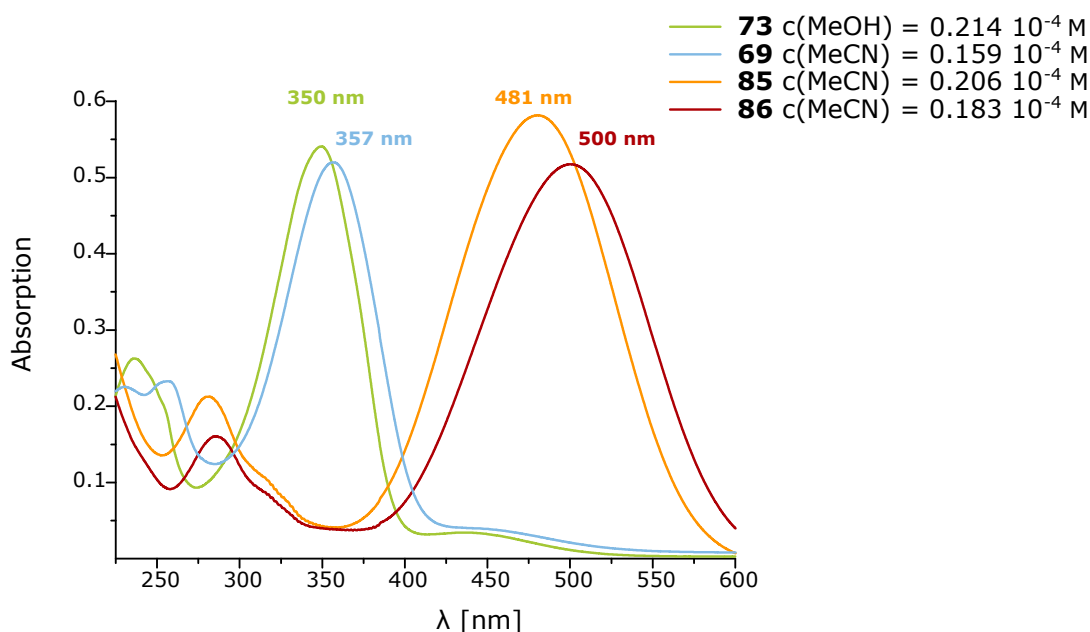
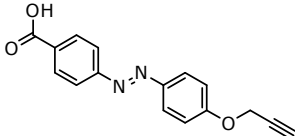
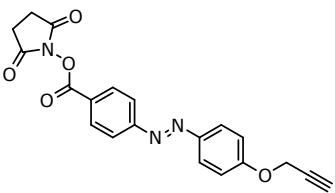
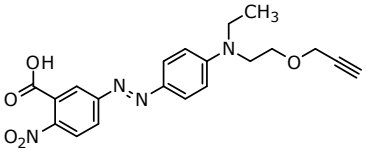
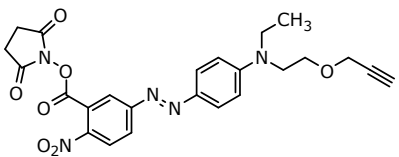


Abbildung 7.6: UV/Vis-Spektren der Azobenzole **69**, **85**, **86** in Acetonitril und **73** in Methanol.

funktionalisierte Azobenzol **73** nur unzureichend löslich in Acetonitril war, wurde der Extinktionskoeffizient in Methanol bestimmt. Die Werte der klassischen Azobenzole (**69**

und **73**) waren mit  $25$  und  $26 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  nur geringfügig kleiner als die der Push-Pull-Azobenzole (**85** und **86**) mit  $30$  und  $27 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Tabelle 7.1: Extinktionskoeffizienten der Säure und *N*-Hydroxysuccinimid-funktionalisierten Azobenzole **73**, **85**, **69** und **86**.

Azobenzol	$\lambda_{max}$ [nm]	Extinktionskoeffizienten $\pm \sigma_x$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>73</b> 	350 <sup>a</sup>	-
	350 <sup>b</sup>	$25000 \pm 210^b$
<b>69</b> 	357 <sup>a</sup>	$26200 \pm 510^a$
<b>85</b> 	481 <sup>a</sup>	$29600 \pm 420^a$
<b>86</b> 	500 <sup>a</sup>	$27200 \pm 470^a$

<sup>a</sup>In Acetonitril.

<sup>b</sup>In Methanol.

## 7.2.2 Thermische Halbwertszeiten der *cis*-Isomere

Die thermische Halbwertszeit kann über die UV/Vis-Spektroskopie oder über die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden<sup>5</sup>. Die Kenntnis über die Halbwertszeit ist in Bezug auf die Wahl der Inkubationsdauer der durchzuführenden Zelladhäsionsexperimente wichtig.

In Abbildung 7.7 und 7.8 sind die zeitliche Änderungen der UV/Vis-Spektren sowie eine

<sup>5</sup>Vergleiche hierzu Abschnitt 2.3.1, Seite 20.

## 7.2. CHARAKTERISIERUNG DER *N*-HYDROXYSUCCINIMIDESTER UND SÄURE-FUNKTIONALISIERTEN AZOBENZOLE IN LÖSUNG

lineare Auftragung zur Ermittlung der Ratenkonstante  $k$  des Säureazobenzols **73** und des *N*-Hydroxysuccinimidesterazobenzols **69** dargestellt. Die erhaltenden Ratenkonstanten sowie die daraus ermittelten Halbwertszeiten<sup>6</sup> sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Wie in den Abbildung 7.8 dargestellt, konnte beim Säureazobenzol **73** durch die Auf-

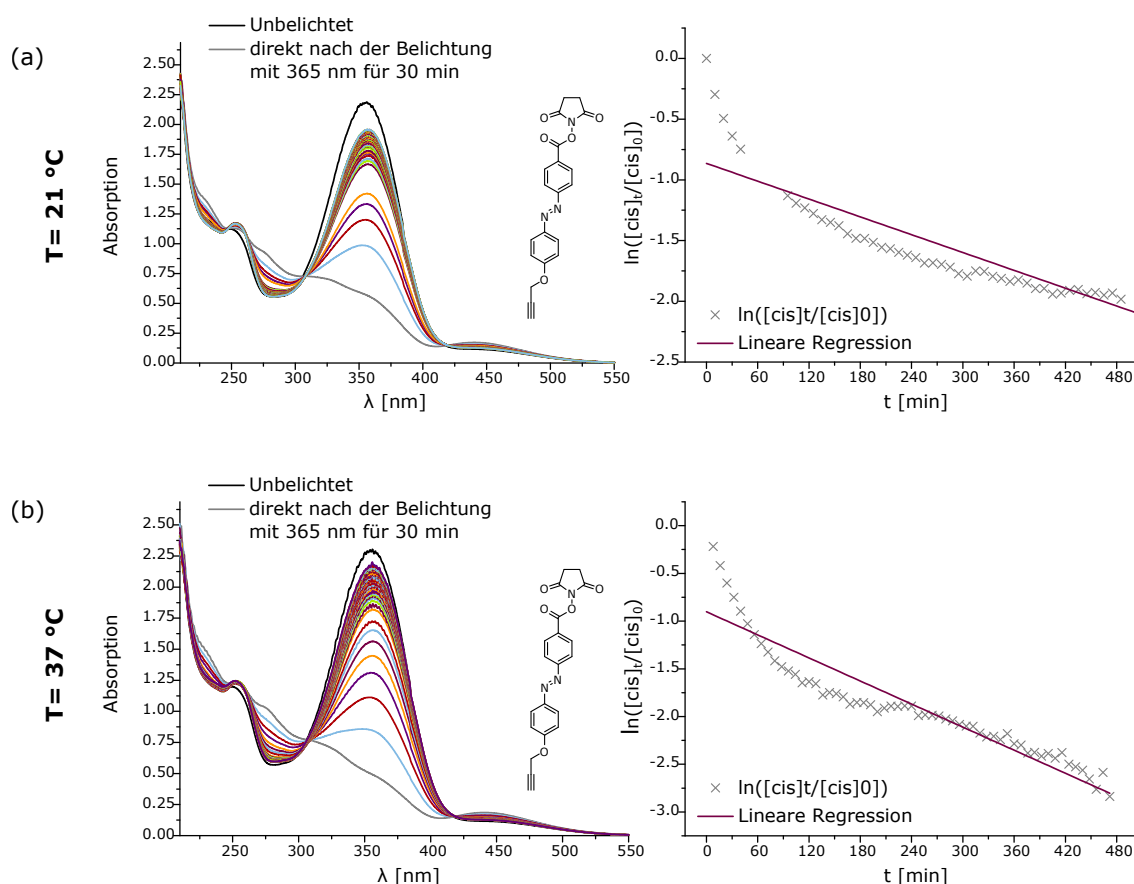


Abbildung 7.7: UV/Vis-Spektren und lineare Regression zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit des *cis*-*N*-Hydroxysuccinimidester-funktionalisierten Azobenzols **69** in Acetonitril: (a)  $T = 21\text{ °C}$  ;(b)  $T = 37\text{ °C}$ . Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen betrug 15 min.

tragung des Quotienten der *cis*-Konzentration gegen die Zeit eine Gerade mit einer Halbwertszeit von 34 h bei  $21\text{ °C}$  erhalten werden. Dagegen wurde beim *N*-Hydroxysuccinimidester-Azobenzol **69** ein nicht lineare Abhängigkeit in Abbildung 7.7 gefunden. Daher bleibt unklar, ob die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Isomers von **69** einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgte. Der erhaltene Kurvenverlauf würde auch eine Rückisomerisierung über ein Zwischenprodukt zulassen. Unter der Annäherung eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung ergab sich eine um den Faktor sieben kürzere Halbwertszeit als beim entsprechenden Säureazobenzol **73** von etwa 3 h bei  $21\text{ °C}$ .

<sup>6</sup>Vergleiche hierzu Gleichung 2.3, Seite 20.

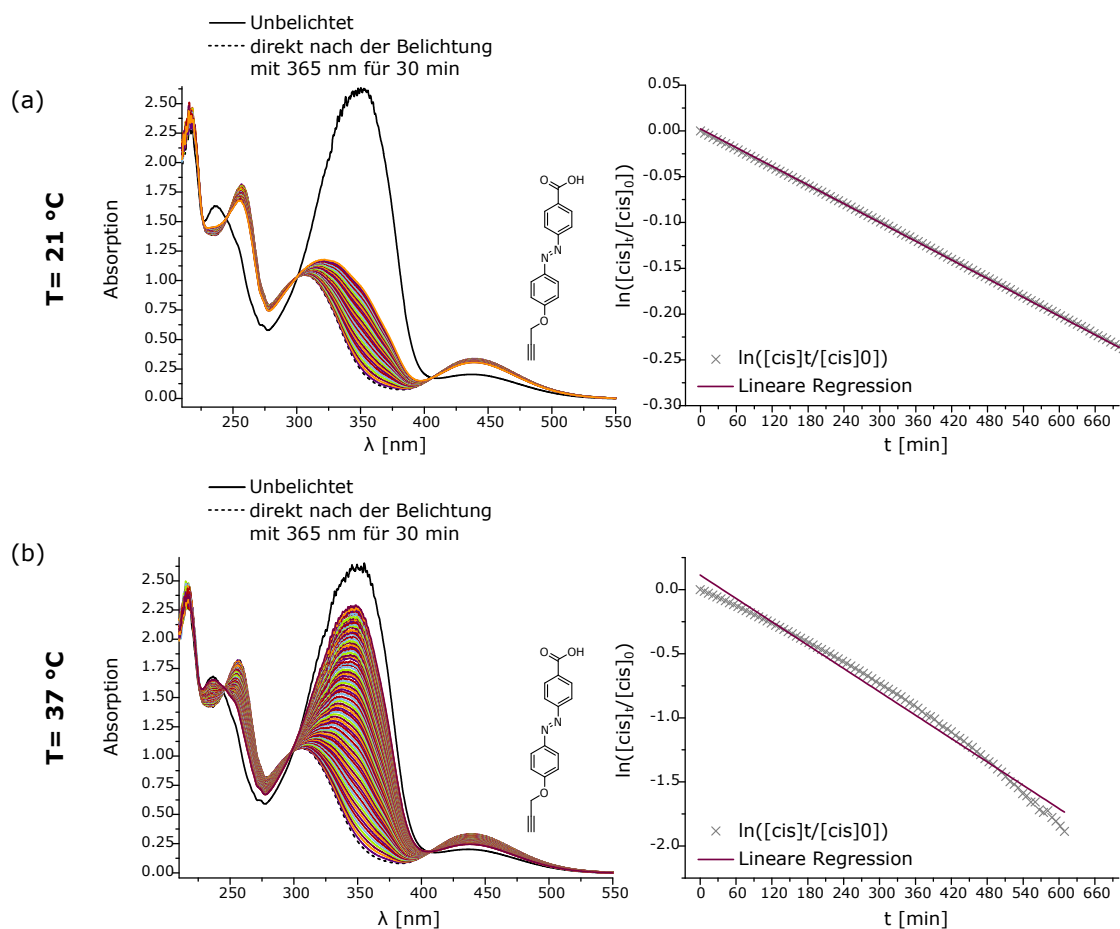


Abbildung 7.8: UV/Vis-Spektren und lineare Regression zur Bestimmung der thermischen Halbwertszeit des *cis*-Säure-funktionalisierten Azobenzols **73** in Methanol: (a)  $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen betrug 15 min.

Zur Verifizierung der erhaltenen Daten aus der UV/Vis-Spektroskopie wurde die Halbwertszeit über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Messung wurde für das *N*-Hydroxysuccinimidester-Azobenzol **69** in deuteriertem Acetonitril durchgeführt. Der *trans*-Anteil in Lösung betrug vor der Belichtung 99% und nach der Belichtung für 30 min mit 365 nm konnte die Lösung zu 79% mit dem *cis*-Isomer angereichert werden. Die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Isomers folgte dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 3.6 h bei  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Messung für das Säureazobenzol **73** erfolgte in deuteriertem Methanol. Vor der Belichtung lag zu 92% das *trans*-Isomer in der Lösung vor. Nach der Belichtung für 30 min mit 365 nm lag das *cis*-Isomer zu 95% in der Lösung vor. Die Halbwertszeit des *cis*-Isomers betrug 113 h bei  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Somit war die Halbwertszeit des Säureazobenzols **73** um den Faktor dreißig größer als beim entsprechenden *N*-Hydroxysuccinimidesterazobenzol **69**.

## 7.2. CHARAKTERISIERUNG DER *N*-HYDROXYSUCCINIMIDESTER UND SÄURE-FUNKTIONALISIERTEN AZOBENZOLE IN LÖSUNG

Tabelle 7.2: Thermische Halbwertszeiten ermittelt über die UV/Vis-Spektroskopie der *cis*-Isomere des Säureazobenzols **73** und *N*-Hydroxysuccinimidester-Azobenzols **69**.

Azobenzol	c [l mol <sup>-1</sup> ]	T [°C]	k ± σ <sub>x</sub> [min <sup>-1</sup> ]	τ <sub>1/2</sub> [min]	τ <sub>1/2</sub> [h]
<b>73<sup>a</sup></b>	1.05 · 10 <sup>-4</sup>	21	3.42 · 10 <sup>-4</sup> ± 3.10 · 10 <sup>-7</sup>	2033	≈ 33.9
		37	30.4 · 10 <sup>-4</sup> ± 3.70 · 10 <sup>-5</sup>	228	≈ 3.8
<b>69<sup>b</sup></b>	0.83 · 10 <sup>-4</sup>	21	24.5 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.72 · 10 <sup>-4</sup>	283	≈ 4.7
		37	40.3 · 10 <sup>-4</sup> ± 2.18 · 10 <sup>-4</sup>	172	≈ 2.8

<sup>a</sup>In Methanol.

<sup>b</sup>In Acetonitril.

### 7.2.3 Peptidkupplung in Lösung

Um eine Aussage über die Hydrolysestabilität des Aktivester treffen zu können und um zu prüfen, ob sich durch die Reaktion mit einem Lysinderivat das Absorptionsmaximum des Azobenzols ändert, wurden Vortests in Lösung durchgeführt und mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

Es wurden jeweils zu 2.5 mL einer 0.71 · 10<sup>-4</sup> · M Lösung von *N*-Hydroxysuccinimidester-4-(2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazenyl)-benzoesäure (**69**) in Acetonitril (a) 100 µL Wasser, (b) 100 µL Phosphatgepufferte Salzlösung<sup>7</sup> (PBS) mit pH = 7.2 und (c) 1.24 mg Lysinmethylester (**87**), gelöst in 100 µL PBS mit pH = 7.2, hinzugegeben. Die Änderungen des Absorptionsmaximums über die Zeit sind in Abbildung 7.9 zusammengefasst.

Wie anhand der Kurvenverläufe in den Graphen (a) und (b) zu erkennen ist, bleibt das Absorptionsmaximum des π → π\*-Übergangs des Azobenzols **69** unverändert in wässriger Acetonitril bzw. PBS Lösung. Daraus kann geschlossen werden, dass der Aktivester des Azobenzols **69** auch nach über 12 h keine Hydrolysereaktion mit Wasser bei Raumtemperatur einging. Bei der Anwesenheit von Lysinmethylester (**87**) in PBS (Graph (c)) war dagegen eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums über die 13 h als eindeutige Tendenz zu erkennen. Trotzdem kam es zu keiner Abnahme in der Intensität des Absorptionsmaximums. Diese Verschiebung lässt sich durch die Ausbildung einer Amidbindung zwischen dem Lysinmethylester (**87**) und dem Aktivester des Azobenzols **69** erklären.

<sup>7</sup>Wässrige Lösung aus Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Dinatriumhydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat.

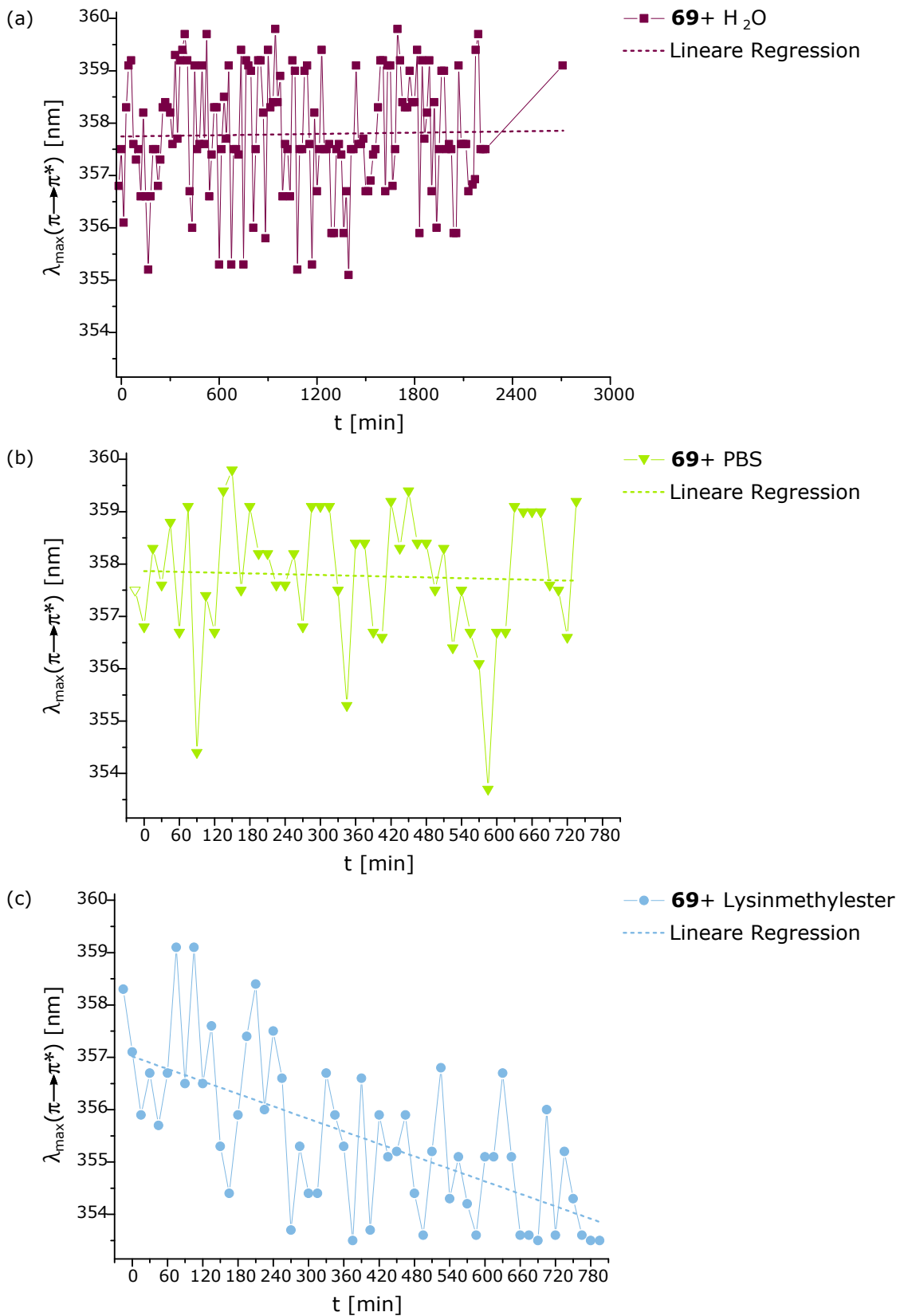


Abbildung 7.9: Veränderung des Absorptionsmaximums von **69** in Acetonitril nach der Zugabe von (a) Wasser, (b) PBS und (c) Lysinmethylester (**87**) gelöst in PBS.

## 7.3 Monolayer

### 7.3.1 Darstellung und Nomenklatur der Monolayer

Die in Abschnitt 7.1 hergestellten Azobenzole wurden mit dem azidterminierten Couplinglayer **[N<sub>3</sub>]** umgesetzt, der wie in Kapitel 3 aufgeführt, direkt zuvor präpariert worden war. Neben den reinen Azobenzolmonolayern wurden auch mit PEG2000 **10** gemischte Monolayer in unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt.

Für die Bezeichnung der Monolayer wurde folgende Nomenklatur verwendet: Die jeweilige funktionelle Gruppe am Azobenzol steht als Präfix im Namen. Als Abkürzung für die Säure-funktionalisierten Azobenzole wird **COOH** und für die *N*-Hydroxysuccinimidester Funktion **NHS** verwendet. Darauf folgt die Kennzeichnung des Azobenzols mit **Azo** für den klassischen Azobenzoltyp und **ppAzo** für die Push-Pull-Azobenzole. Zuletzt wird in eckigen Klammern der verwendete Couplinglayer mit **[N<sub>3</sub>]** für den Azidcouplinglayer angegeben. In Abbildung 7.10 sind die Namen der einzelnen Monolayer zusammen mit ihrer Strukturformel aufgeführt.

Die Charakterisierung der Monolayer erfolgte über die UV/Vis-Spektroskopie und den Kontaktwinkel. Weiter konnte über die Extinktionskoeffizienten der Azobenzole in Lösung die Besetzungsdichte der Monolayer bestimmt werden<sup>8</sup>.

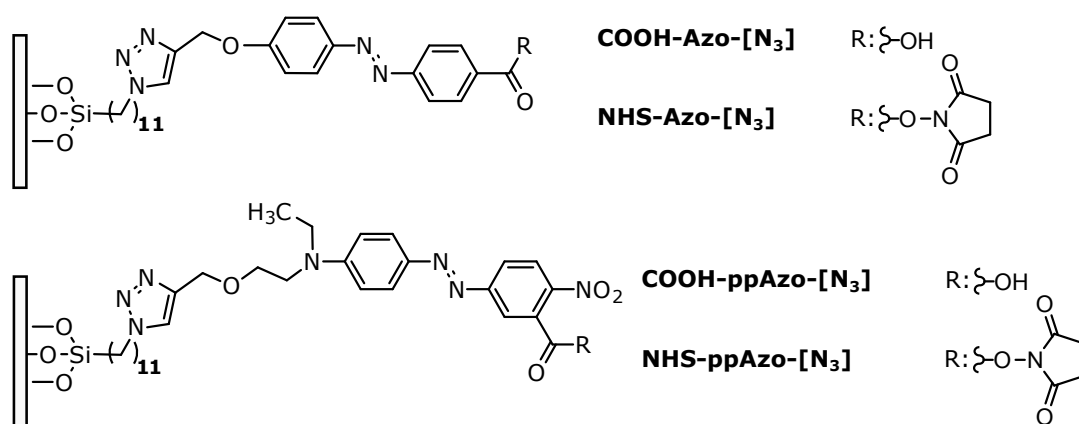


Abbildung 7.10: Übersicht der dargestellten *N*-Hydroxysuccinimidester- und Säurefunktionalisierten Azobenzolmonolayer.

<sup>8</sup>Die theoretischen Annahmen zur Berechnung der Besetzungsdichte von Monolayern über die Absorption im UV/Vis-Spektrum sowie der genaue Rechenweg sind in Abschnitt 2.3.2, Seite 24 ausführlich dargestellt.

### 7.3.2 UV/Vis-Spektren

In Abbildung 7.11 sind die UV/Vis-Spektren der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** gegenübergestellt. Die statistischen Auswertungen der Lage des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

Das Absorptionsmaximum des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der auf klassischen Azobenzolen

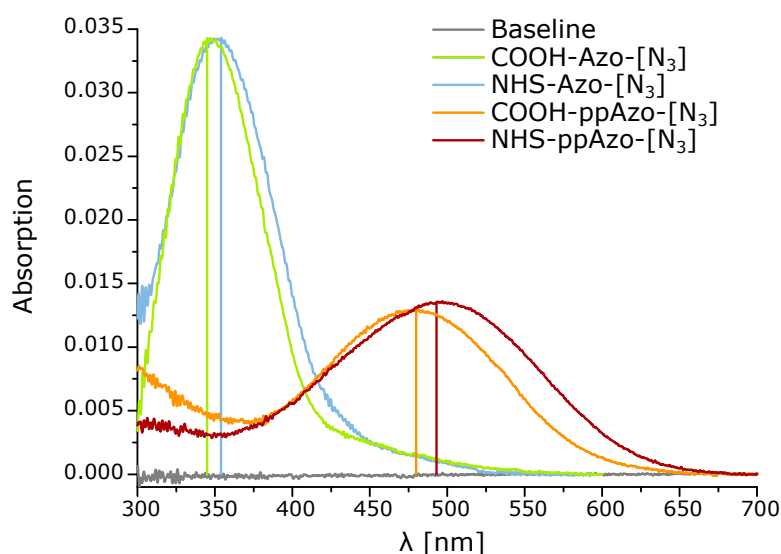


Abbildung 7.11: UV/Vis-Spektren der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**.

Tabelle 7.3: Mittelwerte der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** im Vergleich zum entsprechenden Azobenzol in Acetonitril.

Monolayer	$\lambda_{max}(\text{ML})^a \pm \sigma_x$ [nm]	Azobenzol	$\lambda_{max}(\text{AB})^b$ [nm]	$\Delta^c$ [nm]
<b>COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	345 ± 3.4	<b>73</b>	350	-5
<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	354 ± 4.0	<b>69</b>	357	-3
<b>COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]</b>	480 ± 2.0	<b>85</b>	481	-1
<b>NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]</b>	493 ± 7.0	<b>86</b>	500	-7

<sup>a</sup>Monolayer.

<sup>b</sup>Azobenzol in Acetonitril.

<sup>c</sup>Differenz der Lage des  $\lambda_{max}(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergangs des Monolayers und dem freien Azobenzols in Lösung:  $\lambda_{max}(\text{Monolayer}) - \lambda_{max}(\text{Azobenzol})$ .

basierenden Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** lag bei 345 nm und 354 nm. Bei den Push-Pull-Azobenzol basierenden Monolayern **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** und



**NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** lag das Absorptionsmaximum des überlagerten  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 480 nm und 493 nm.

Analog zu den Ergebnissen, die in dem vorangegangenen Kapitel 6<sup>9</sup> vorgestellt wurden, kam es zu einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums der auf der Oberfläche gebundenen Azobenzole von durchschnittlich  $\Delta 4$  nm im Vergleich zu den jeweiligen Azobenzolen in Lösung.

### 7.3.3 Besetzungsdichte

In Tabelle 7.4 sind die ermittelten Besetzungsdichten der Monolayer zusammengefasst. Ein direkter Vergleich zwischen den Besetzungsdichten der Monolayer ist nur sinnvoll, wenn sie mit Couplinglayers des gleichen Ansatzes hergestellt wurden. Ursache hierfür ist die starke Abhängigkeit der Besetzungsdichte von dem jeweils verwendeten Couplinglayer<sup>10</sup>. Daher wurden zum Vergleich der Besetzungsdichten immer nur die Oberflächen herangezogen, welche im gleichen Ansatz hergestellt wurden. Die Klick-Reaktion auf der Oberfläche wurde nach dem in dieser Arbeit verwendeten Standardverfahren nach RIED<sup>[330]</sup> durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug, wenn nicht anders angegeben, drei Tage.

Die Besetzungsdichten der säureterminierten Azobenzolmonolayer (**COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**)

Tabelle 7.4: Mittelwerte der Besetzungsdichte der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** auf Glas.

Ansatz	Besetzungsdichte $\pm \sigma_x$ [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]		
	1	2	3
Stichprobenumfang	8	10	6
<b>COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	5.70 $\pm$ 1.877	6.62 $\pm$ 0.718	2.12 $\pm$ 0.100
<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	0.79 $\pm$ 0.186	1.03 $\pm$ 0.186	0.98 $\pm$ 0.087
<b>COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]</b>	2.03 $\pm$ 0.335	2.80 $\pm$ 1.521 <sup>a,c</sup>	-
<b>NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]</b>	1.19 $\pm$ 0.137	2.12 $\pm$ 0.752 <sup>b,c</sup>	-

<sup>a</sup>Stichprobenumfang von 6.

<sup>b</sup>Stichprobenumfang von 12.

<sup>c</sup>Klick-Reaktionszeit betrug 5 d.

und **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**) waren deutlich höher als die Besetzungsdichten der Aktivester terminierten Azobenzolmonolayer (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**). Besonders deutlich wird dies beim Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, der sogar eine mittlere

<sup>9</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 6.3, Seite 86.

<sup>10</sup>Vergleiche hierzu Kapitel 5 und 6: Abschnitt 5.3.3 Seite 55, Abschnitt 5.3.7 Seite 64 und Abschnitt 6.4.3, Seite 86.

Besetzungsdichte von über 6 Moleküle/nm<sup>2</sup> aufwies. Diese Besetzungsdichte liegt damit deutlich über der Besetzungsdichte eines dichtgepackten Azobenzolmonolayers auf Gold, die 3.9 Molekülen/nm<sup>2</sup> beträgt<sup>[488]</sup>. Daher ist anzunehmen, dass durch die terminale Säuregruppe des Azobenzols die Verknüpfung zu weiteren Säure-funktionalisierten Azobenzolen ermöglicht wurde, wodurch sich zum Teil eine zweite Lage von Azobenzolen auf der Oberfläche bildete. Die Verbindung zwischen den Azobenzolen ist dabei so stabil, dass sich der gebildete Bilayer nicht durch wiederholtes Spülen und Ultraschallbehandlungen entfernen ließ. Ob sich der Bilayer durch Carbonsäure-Dimere über Wasserstoffbrückenbindungen oder durch die Ausbildung von Carbonsäureanhydriden bildete, bleibt unklar.

Die Besetzungsdichte des **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayers war mit 5.7 bzw. 6.6 Moleküle/nm<sup>2</sup> mehr als doppelt so groß wie die des entsprechenden Push-Pull-Azobenzolmonolayers **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** (2.0 bzw. 2.8 Moleküle/nm<sup>2</sup>). Eine Ursache hierfür ist wahrscheinlich die unterschiedliche Position der Säurefunktion am Azobenzol. Diese lag beim **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer in *para*-Position und beim **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer in *meta*-Position zur Azogruppe. Die Säuregruppe in *meta*-Position wäre aus sterischen Gründen deutlich ungünstiger bei der Ausbildung eines Bilayers als die exponierte Säuregruppe in *para*-Position beim **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer.

Wurden die säureterminierten Azobenzolmonolayer (**COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-**

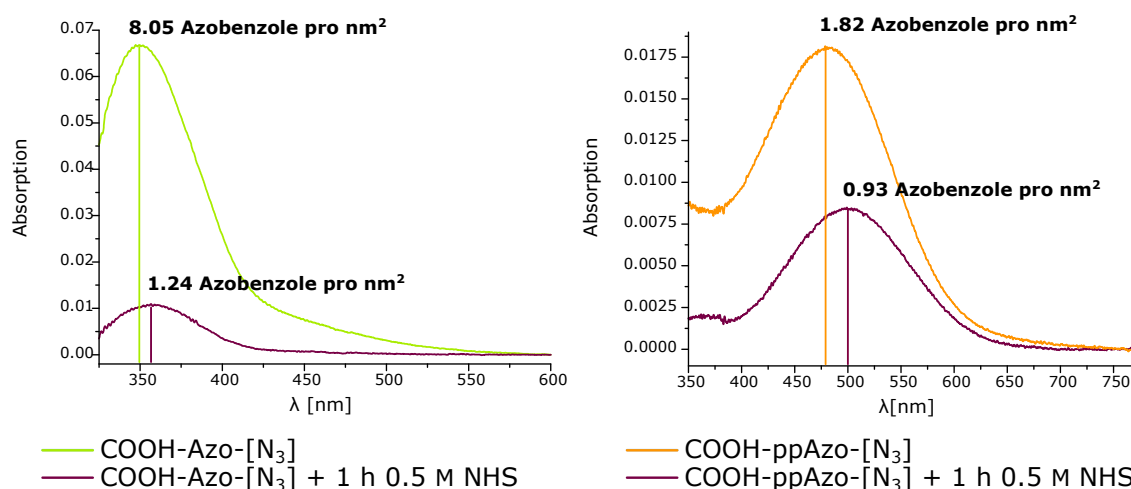


Abbildung 7.12: UV/Vis-Spektren der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** vor und nach dem Einlegen für 1 h in eine 0.1 M NHS (**74**) Lösung bei Raumtemperatur (1 eq NHS, 1 eq DCC, 0.1 eq DMAP gelöst in DMF).

**[N<sub>3</sub>]**) nachträglich mit NHS (**74**) behandelt um den Aktivester zu bilden war neben der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs eine starke Abnah-

me der Besetzungsdichte auf den Oberflächen zu beobachten ( Abbildung 7.12). Die Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu dem der NHS-Monolayer (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**) deutet zudem darauf hin, dass eine nachträgliche Umsetzung zum Aktivester auf der Oberfläche möglich ist. Zusätzlich wurde die Vermutung bestätigt, dass die terminale Säuregruppe am Azobenzol ursächlich für die Ausbildung des Bilayers war. Gestützt wird diese Annahme durch die Arbeiten von OZANAM et al.<sup>[496]</sup> wo gezeigt wurde, dass durch NHS (**74**) Carbonsäureanhydride auf Oberflächen zu den entsprechenden *N*-Hydroxysuccinimidestern umgesetzt werden können.

### 7.3.4 Stabilität der *N*-Hydroxysuccinimidesterazobenzol Monolayer

Bei den Monolayern **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie die Stabilität der Aktivestergruppe untersucht. In Abbildung 7.13 sind die UV/Vis-Spektren nach 24 h (a und c) und 8 d (b und d) Lagerung bei Raumtemperatur und Raumluft, zusammen mit dem Spektrum, welches direkt nach der Monolayerpräparation aufgenommen wurde, abgebildet. Der Aktivester der Monolayer war für 24 h stabil gegen Hydrolyse, da keine Verschiebung des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs festgestellt werden konnte. Nach 8 d Aufbewahrung zeigte sich beim **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** nur eine leichte Blauverschiebung hin zur freien Säure. Eine stärkere Änderung war dagegen beim Push-Pull-Azobenzolmonolayer nach 8 d zu beobachten. Letzteres deutet auf eine teilweise Hydrolyse der Aktivestergruppe des Monolayers.

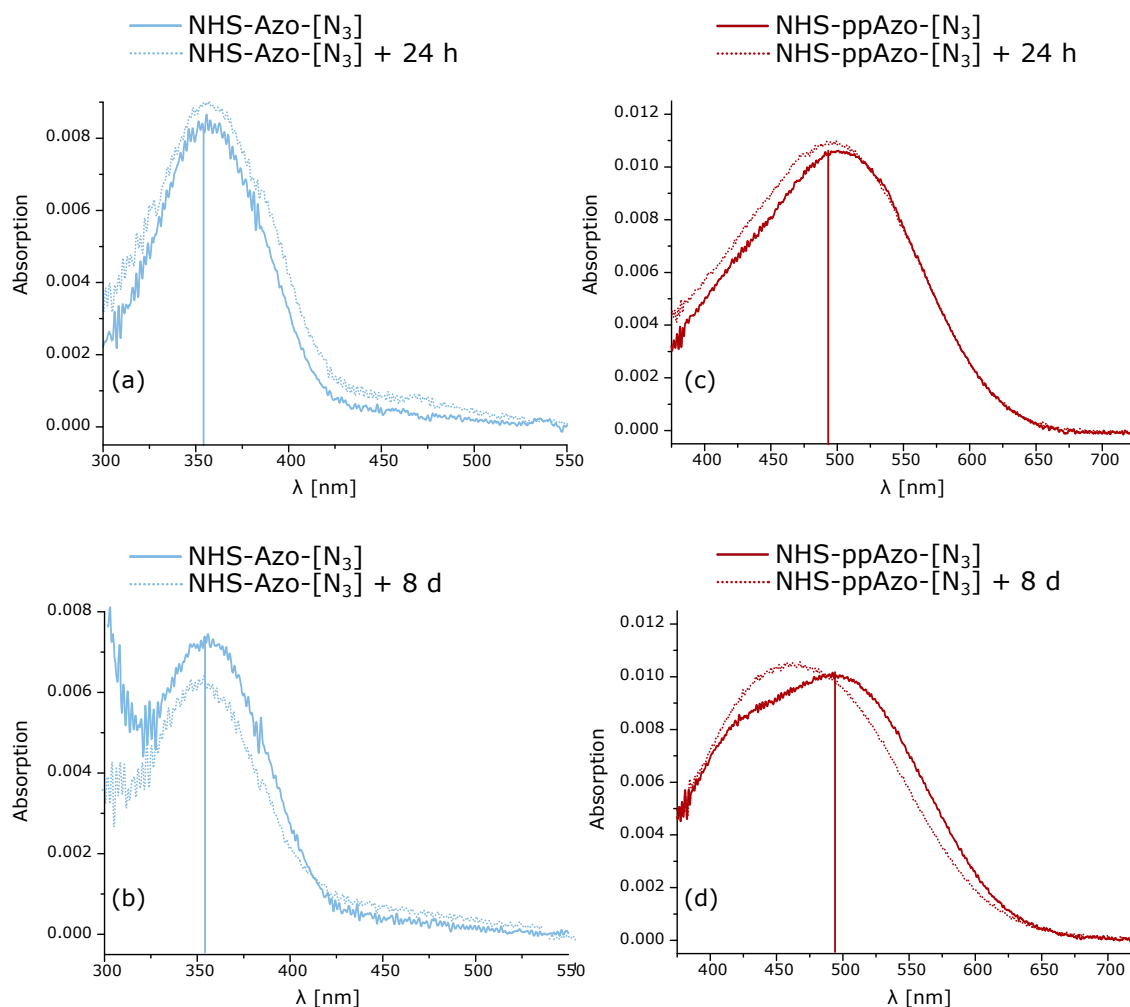


Abbildung 7.13: Stabilität des Aktivesters der Monolayer **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**: (a), (c) nach 24 h Raumtemperatur und Raumluft; (b), (d) nach 8 d Raumtemperatur und Raumluft. Eingezeichnet ist zudem die mittlere Lage des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der NHS-Monolayer.

### 7.3.5 Kontaktwinkel

Der statische Kontaktwinkel zwischen den Monolayern und einem  $10 \mu\text{L}$  großen Wassertropfen wurde an mindestens fünf unterschiedlichen Stellen des Substrates bestimmt. Die daraus berechneten Mittelwerte sind in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte des jeweiligen Substrates, die über UV/Vis-Messung an zwei unterschiedlichen Stellen gemittelt wurde, in Tabelle 7.5 dargestellt.

Der Unterschied zwischen den Säure- und den Aktivester-funktionalisierten Monolayer erwies sich als sehr gering, obwohl die freie Säuregruppe zu einer deutlich hydrophileren

Tabelle 7.5: Kontaktwinkel der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** auf Glas in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte.

<b>COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	66.5 ±4.79	72.7 ±1.68		
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	5.90 ±0.690	8.40 ±0.459		
<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	52.6 ±2.26	66.4 ±1.71	72.9 ±2.16	76.8 ±1.23
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	0.43 ±0.055	3.52 ±0.003	0.71 ±0.035	1.08 ±0.098
<b>COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	57.4 ±4.55	72.3 ±3.58		
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	1.63 ±0.030	1.70 ±0.183		
<b>NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]</b>					
Kontaktwinkel	$\pm\sigma_x^a$	75.2 ±1.57	76.1 ±3.61		
Besetzungsdichte	$\pm\sigma_x^b$	1.38 ±0.055	1.82 ±0.609		

<sup>a</sup>In °.<sup>b</sup>In Moleküle/nm<sup>2</sup>.

Oberfläche führen sollte. Erklären lassen könnte sich dieser geringe Unterschied dadurch, dass die Säureazobenzole zum Teil als Carbonsäureanhydride auf der Oberfläche vorliegen, wodurch die Polarität im Bereich des Aktivesters liegen würde. Weiter konnte keine allgemein gültige Korrelation zwischen dem Kontaktwinkel und der Besetzungsdichte gefunden werden.

### 7.3.6 *trans/cis*-Isomerisierung auf der Oberfläche

Nach dem Belichten der Oberflächen mit Licht der Wellenlänge von 365 nm konnte im UV/Vis-Spektrum das photochemische Schalten zum *cis*-Isomer der Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** nachgewiesen werden. Eine Belichtungszeit von 20 s ist ausreichend, um das photostationäre Gleichgewicht zu erreichen. Das Zurückschalten zum *trans*-Isomer gelang reversibel durch die Belichtung mit 470 nm für 20 s, welches für den **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer in Abbildung 7.14 dargestellt ist<sup>11</sup>. Bisher konnte auch nach mehrmaligem Schalten keine Veränderung auf den Monolayern beobachtet werden. Die Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** zeichnen sich somit durch ein hohe Stabilität gegenüber der Belichtung aus.

Weiterhin wurde die Halbwertszeit des Monolayers **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** bei einer Temperatur von 21 °C und zwei unterschiedlichen Besetzungsdichten, wie in Tabelle 7.6 dargestellt,

<sup>11</sup>Für die *trans/cis*-Isomerisierung des Monolayers **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** vergleiche Abschnitt 7.4.4, Seite 119.

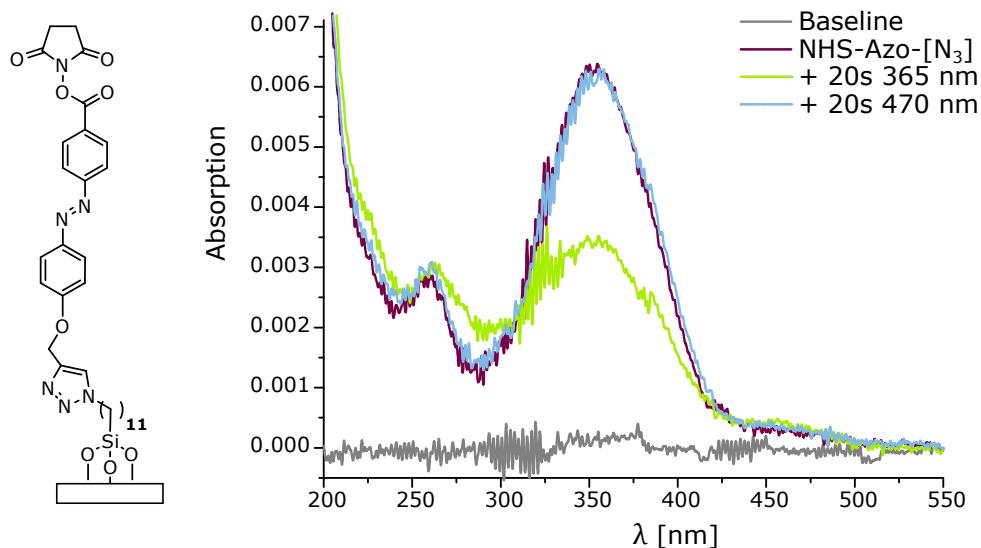


Abbildung 7.14: Reversible *trans/cis*-Isomerisierung von Monolayer **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** auf Quarz.

bestimmt. In beiden Fällen folgte die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Isomeres dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die gefundenen Halbwertszeiten lagen mit 2.6 h und 6.2 h über und unterhalb der zuvor bestimmten Halbwertszeit des Azobenzols **69** in Lösung mit  $4.7\text{ h}^{12}$ . Es ist ungeklärt, weshalb die Halbwertszeit bei einer Besetzungsdichte von  $1\text{ Moleküle/nm}^2$  doppelt so hoch war wie bei der Besetzungsdichte von  $3.7\text{ Moleküle/nm}^2$ . Eine höhere Besetzungsdichte sollte eher zu einer Verlängerung der Halbwertszeit aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Azobenzolen führen als zu einer Verkürzung.

Tabelle 7.6: Thermischen Halbwertszeit ermittelt über die UV/Vis-Spektroskopie des *cis*-Isomers von Monolayer **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** gemessen bei  $21\text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>				
	Besetzungsdichte	$k \pm \sigma_x$	$\tau_{\frac{1}{2}}$	$\tau_{\frac{1}{2}}$
	[Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	[min <sup>-1</sup> ]	[min]	[h]
T= $21\text{ }^\circ\text{C}$	3.68 <sup>a</sup>	$4.52 \cdot 10^{-3} \pm 1.74 \cdot 10^{-4}$	153	$\approx 2.6$
	0.99 <sup>b</sup>	$1.86 \cdot 10^{-3} \pm 1.21 \cdot 10^{-4}$	373	$\approx 6.2$

<sup>a</sup>Monolayer auf Quarz.

<sup>b</sup>Monolayer auf Glas.

<sup>12</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 7.2, Seite 103.

## 7.4 Gemischte Monolayer

Es wurden mit PEG2000 **10** gemischte Azobenzolmonolayer dargestellt<sup>13</sup>. Dazu wurde bei der Klick-Reaktion der Azidcouplinglayer in eine ethanolische Lösung eingelegt in der das jeweilige Azobenzol und PEG2000 **10** in einem definierten Molverhältnis zueinander vorlagen.

### 7.4.1 UV/Vis-Spektren

In Abbildung 7.15 sind exemplarisch die gemessenen UV/Vis-Spektren eines Ansatzes gezeigt, bei dem die prozentualen Molkonzentrationen an Azobenzol **69** und PEG2000 **10** bei der Klick-Reaktion variiert wurden. Entsprechend der Abnahme an Molprozent des Azobenzols **69** in Lösung nahm auch die Absorption im UV/Vis-Spektrum ab.

Durch die Verdünnung des Azobenzol Monolayers mit PEG2000 **10** kam es zu einer leich-

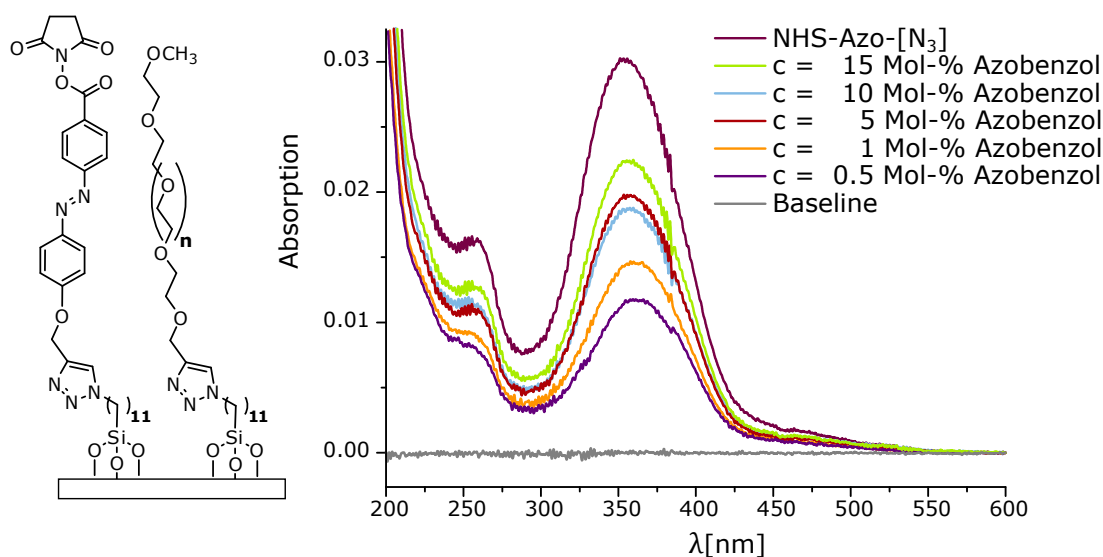


Abbildung 7.15: UV/Vis-Spektren des Monolayers **COOH-Azo- $[N_3]$**  in Abhängigkeit von der prozentuale Molkonzentration an Azobenzol **69** und PEG2000 **10** bei der Klick-Reaktion.

ten Rotverschiebung des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auf dem Monolayer. In Abbildung 7.16 ist die gefundene Besetzungsdichte an Azobenzol gegen die Wellenlänge des Absorptionsmaximums aufgetragen. Dargestellt sind die Ergebnisse von drei unterschiedlichen Versuchsdurchführungen. Das Absorptionsmaximum des reinen Azobenzolmonolayers war nahezu unabhängig von der Besetzungsdichte (100 % Azobenzol, graue Quadrate). Die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, der mit PEG2000

<sup>13</sup>Siehe auch Kapitel 4, Seite 35.

**10** gemischten Monolayer war dagegen abhängig von der Besetzungsdichte des Azobenzols. Der Effekt wurde umso größer, je geringer die Besetzungsdichte des reinen Azobenzolmonolayers **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** bei der Versuchsdurchführung war (100 % Azobenzol, graue Quadrate). Eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs durch das Mischen mit PEG2000 **10** konnte in ersten Experimenten auch bei den Monolayern **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, aber nicht bei dem Monolayer **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** gefunden werden.

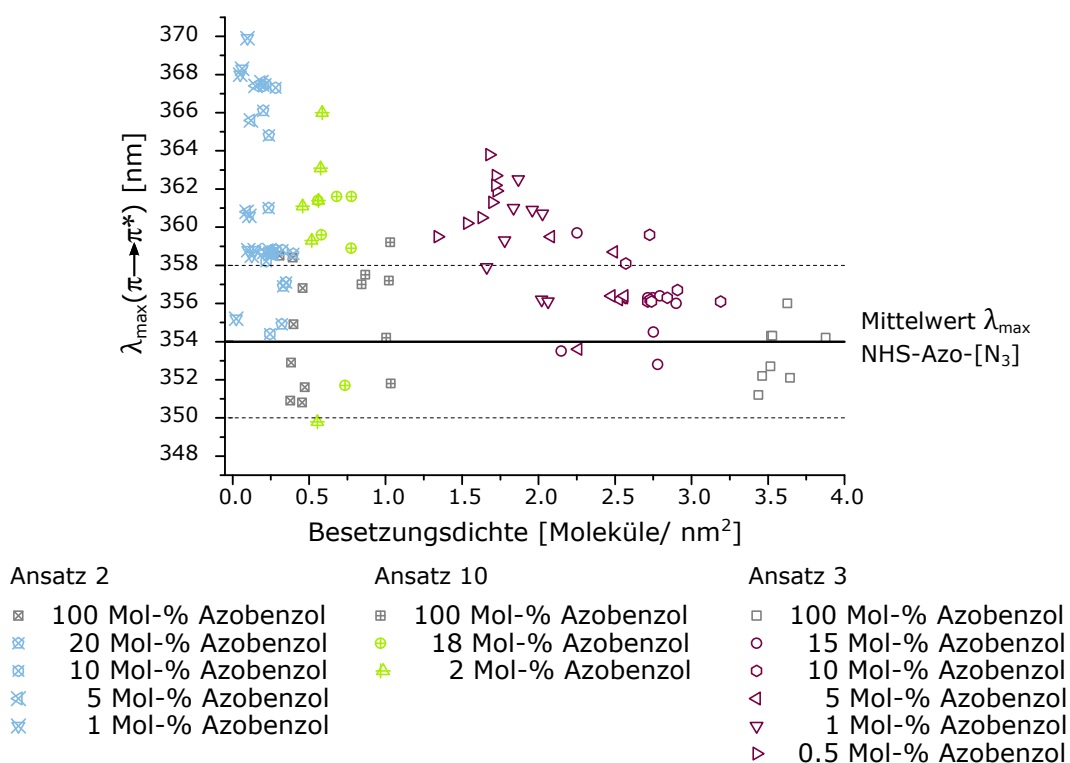


Abbildung 7.16: Lage des Absorptionsmaximums des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** in Abhängigkeit von dem Mischungsgrad mit PEG2000 **10**.

## 7.4.2 Besetzungsdichte

In Abbildung 7.17 sind die Besetzungsdichten der Ansätze, die innerhalb von zwei Jahren durchgeführt wurden, gegen die jeweilige Molkonzentration bei der Klick-Reaktion aufgetragen. Die angegebene Wochenanzahl bezieht sich auf den zeitlichen Abstand relativ zu Ansatz 1. Wenn nicht anders angegeben wurde nach dem Standardverfahren dieser Arbeit gearbeitet.

Die gefundenen Besetzungsdichten unterscheiden sich dabei umso stärker, je größer der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Versuchsdurchführungen war. Ursächlich hier-



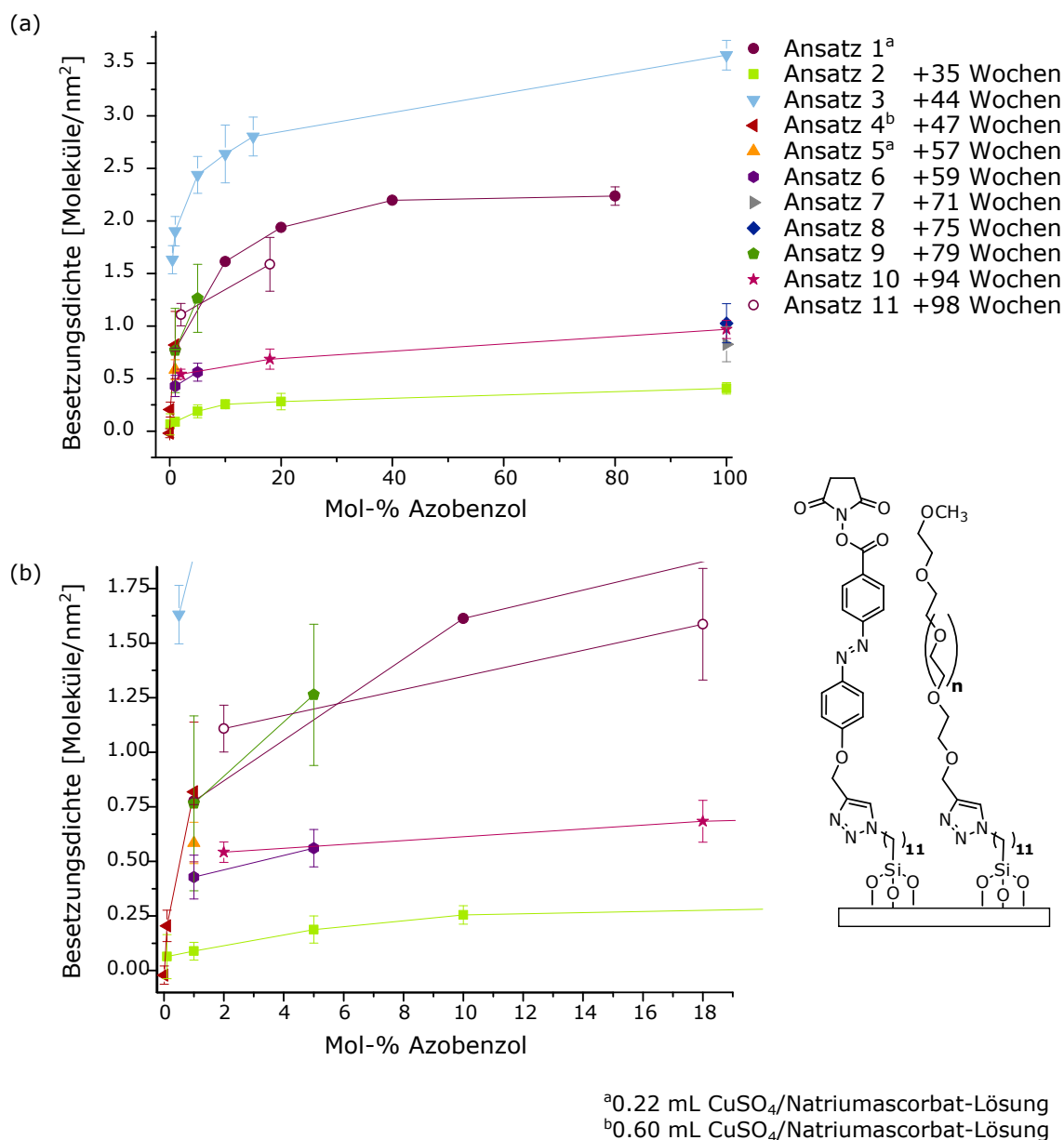


Abbildung 7.17: Mittlere Besetzungsdichte und Standardabweichung des Monolayers **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** in Abhängigkeit von der Molkonzentration des Azobenzols **69** bei der Klick-Reaktion: (a) Übersicht; (b) Vergrößerung des Bereiches von 1-18 Mol-% Azobenzol **69**.

für war, wie in den vorangegangenen Kapiteln 5 und 6<sup>14</sup> bereits diskutiert, die Qualität der verwendeten Azidcouplinglayer **[N<sub>3</sub>]**. Gute Übereinstimmungen in den Besetzungsdichten können dann gefunden werden, wenn der zeitliche Abstand zwischen den Ansätzen nicht länger als vier Wochen war und mit der gleichen Silanlösung und mit Toluol gleichen

<sup>14</sup>Abschnitt 5.3.3 Seite 55, Abschnitt 5.3.7 Seite 64 und Abschnitt 6.4.3, Seite 86.

Wassergehaltes gearbeitet wurde. Diese Bedingungen waren bei Ansatz 7 und 8 gegeben, die bei einer Molkonzentration von 100 % Azobenzol eine gute Übereinstimmung in den Besetzungsdichten mit  $0.8 \pm 0.2$  und  $1.0 \pm 0.2$  Moleküle/nm<sup>2</sup> aufwiesen.

Um die Abhängigkeit der Besetzungsdichte des Monolayers von der prozentualen Molkon-

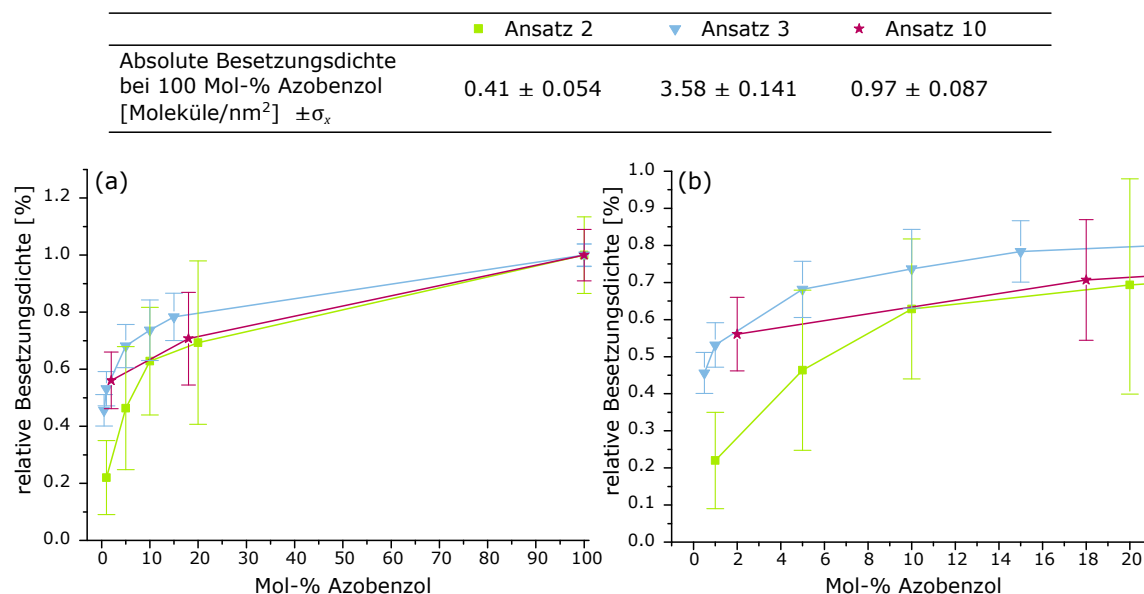


Abbildung 7.18: Relative Besetzungsdichte des Monolayer **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** in Abhängigkeit von der Molkonzentration des Azobenzols **69** bei der Klick-Reaktion: (a) Übersicht; (b) Vergrößerung des Bereiches von 1-20 Mol-% Azobenzol **69**.

zentration bei der Klick-Reaktion zu untersuchen, wurde deshalb anstatt der absoluten Besetzungsdichte, die relative Besetzungsdichte gegen die eingesetzte Molkonzentration an Azobenzol in Abbildung 7.18 aufgetragen. Dabei wurden bei den jeweiligen Ansätzen die erhaltenen Besetzungsdichten relativ zu der mittleren maximalen Besetzungsdichte gesetzt, die bei dem jeweiligen Ansatz erhalten wurde, wenn 100 Mol-% Azobenzol in der Klick-Reaktionslösung vorhanden war. Der Verlauf der Kurven bestätigt, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der verwendeten Molkonzentration bei der Klick-Reaktion und der resultierenden Besetzungsdichte des Monolayers bestand. Beispielsweise lag die relative Besetzungsdichte des Azobenzols immer noch bei 60-70 %, auch wenn die Molkonzentration des Azobenzols **69** in der Klick-Reaktionslösung nur noch 10 % betrug und die entsprechende Molkonzentration von PEG2000 **10** somit um den Faktor neun höher war. Folglich muss das Azobenzol **69** schneller kovalent an die Oberfläche binden als das PEG2000 **10**.

Die relativen Besetzungsdichten lagen größtenteils in dem Fehlerbalken der jeweils anderen Versuchsdurchführungen. Somit war das Adsorptionsverhalten zu großen Teilen unabhängig von der Qualität der verwendeten Couplinglayercharge.

### 7.4.3 Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel wurde mit einem 10  $\mu\text{L}$  großen Wassertropfen an mindestens fünf unterschiedlichen Stellen des jeweiligen Substrates gemessen und der Mittelwert gebildet. In Abbildung 7.19 ist die prozentuale Molkonzentration bei der Klick-Reaktion gegen den Kontaktwinkel aufgetragen.

Die gefundenen Kontaktwinkel der mit PEG2000 **10** gemischten **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer unterschieden sich deutlich von dem des entsprechenden reinen Azobenzolmonolayers, der in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte zwischen 53-77° lag<sup>15</sup>.

Der Kontaktwinkel der mit PEG2000 **10** gemischten Monolayer wurde, wie erwartet,

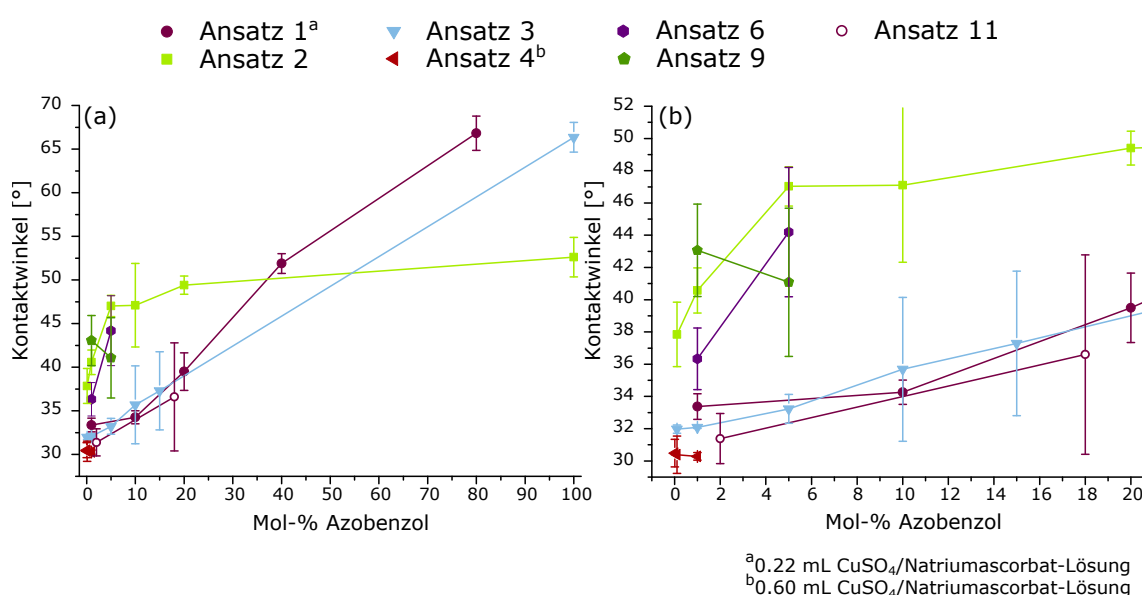


Abbildung 7.19: Mittlerer Kontaktwinkel der mit PEG2000 **10** gemischten **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer in Abhängigkeit von der Molkonzentration des Azobenzols **69** bei der Klick-Reaktion: (a) Übersicht; (b) Vergrößerung des Bereiches von 1-20 Mol-% Azobenzol **69**.

umso kleiner, je kleiner die prozentuale Molkonzentration des Azobenzols **69** bei der Monolayerpräparation war<sup>16</sup>. Er lag unterhalb einer Molkonzentration von 2% zwischen 30° und 40°. Dies entspricht dem gefundenen Kontaktwinkel des reinen **PEG2000-[N<sub>3</sub>]** Monolayers<sup>17</sup>.

Analog verhielt es sich bei dem Monolayer **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**: Auch hier wurde ein gemischter Monolayer mit PEG2000 **10** hergestellt. Die verwendete prozentuale Molkonzentration an Azobenzol **86** betrug 1 Mol-%. Der der Kontaktwinkel verringerte sich von

<sup>15</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 7.5, Seite 111.

<sup>16</sup>Die Ursache für die Ausnahme bei Ansatz 9 begründet sich aus der Messungenauigkeit des Kontaktwinkels.

<sup>17</sup>Vergleiche hierzu Abbildung 4.6, Seite 41 und Tabelle 4.1, Seite 41.

76° beim reinen Azobenzolmonolayer drastisch auf 40° bei einer Besetzungsdichte von 0.6 Azobenzolmoleküle pro nm<sup>2</sup>.

Wie Abbildung 7.19 zeigt, lag kein allgemeiner linearer Zusammenhang zwischen dem

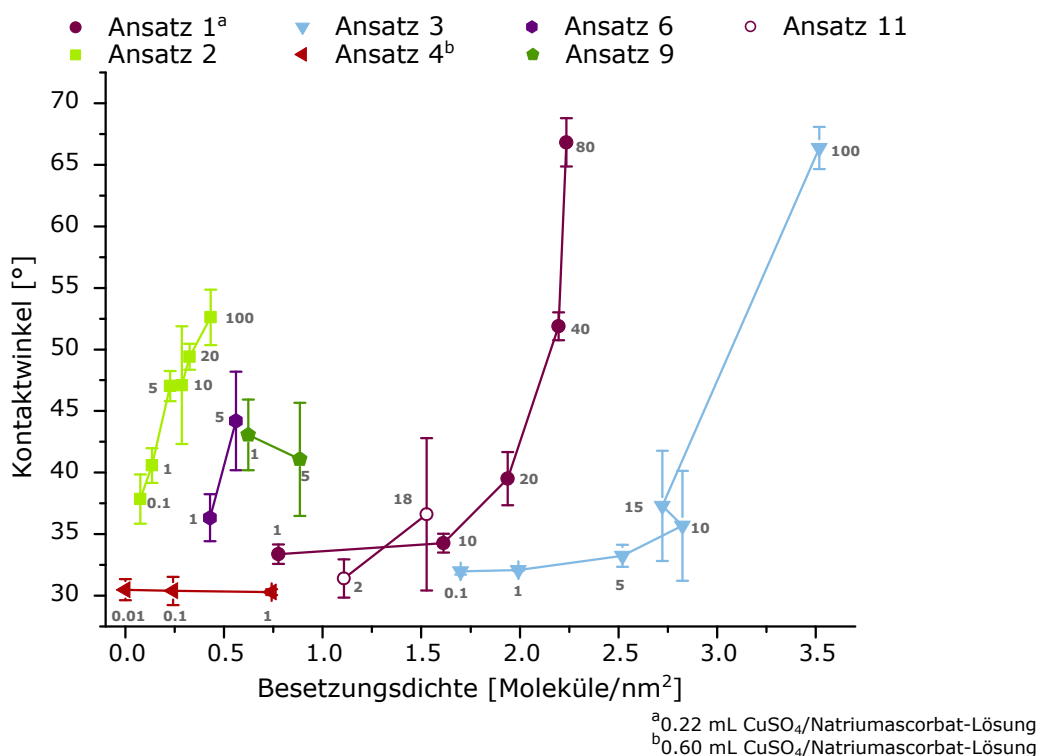


Abbildung 7.20: Mittlerer Kontaktwinkel der mit PEG2000 **10** gemischten **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte des Azobenzols **69** auf dem Monolayer. Die grauen Zahlen in dem Graphen geben die prozentuale Molkonzentration des Azobenzols **69** bei der Klick-Reaktion an.

Kontaktwinkel und der Konzentration des Azobenzols vor. Zwar zeigten Ansatz 1 und 3 eine lineare Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der prozentualen Molkonzentration des Azobenzols, dagegen war bei Ansatz 2 eher eine logarithmische Abhängigkeit zu erkennen. Einen Erklärungsansatz für diese unterschiedlichen Abhängigkeiten bietet Abbildung 7.20, in der die Besetzungsdichte gegen den Kontaktwinkel aufgetragen wurde. Es zeigte sich, dass die Änderung des Kontaktwinkels zwischen höheren Molkonzentrationen bei Besetzungsdichten größer als 0.7 Azobenzolmolekülen pro nm<sup>2</sup> stärker war als bei niedrigen Molkonzentrationen. Betrachtet man den Ansatz 1 so betrug die Änderung des Kontaktwinkels von 80 Mol-% auf 40 Mol-% etwa 15° und von 40 Mol-% auf 20 Mol-% etwa 12°. Danach wurde die Änderung im Kontaktwinkel immer kleiner und lag von 20 Mol-% auf 10 Mol-% nur noch bei etwa 5° und bei 10 Mol-% auf 1 Mol-% sogar nur noch bei 1°. Analog verhielt es sich bei Ansatz 3.

Bei den Besetzungsdichten unterhalb von 0.7 Azobenzolmolekülen pro nm<sup>2</sup>, wie es bei-

spielsweise bei Ansatz 2 und 6 gegeben war, war die Änderung des Kontaktwinkels zwischen 100 Mol-%, 20 Mol-%, 10 Mol-% und 5 Mol-% nur sehr gering. Erst bei 5 Mol-% auf 1 Mol-% wurde eine größere Änderung im Kontaktwinkel gemessen. Unterhalb von 5 Mol-% Azobenzol war die Änderung des Kontaktwinkels wieder marginal (Vergleiche hierzu Ansatz 2 und 4).

Ob die gefundenen Tendenzen Allgemeingültigkeit besitzen, oder ob noch andere Faktoren als eine geringere Besetzungsdichte zu diesem Verhalten führten, sollte durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Zusammenfassend konnte keine allgemein gültige Korrelation zwischen der Besetzungsdichte, dem Kontaktwinkel und der Molkonzentration an Azobenzol bei der Klick-Reaktion gefunden werden.

#### 7.4.4 *trans/cis*-Isomerisierung auf der Oberfläche

Es wurden Belichtungsexperimente mit den gemischten Monolayern durchgeführt. Wie zuvor reichte eine Belichtungszeit von 20 s mit Licht der Wellenlänge von 365 nm aus, um das photostationäre Gleichgewicht zu erreichen. Durch Belichtung mit 470 nm für 20 s gelang es nahezu reversibel zum *trans*-Isomer zurückzuschalten. In Abbildung 7.21 ist exemplarisch das reversible Schalten der mit PEG2000 **10** gemischten Monolayer **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** gezeigt. Die Monolayer wurden jeweils mit einer 1 Mol-% Azobenzollösung hergestellt.

Weiter wurden die Halbwertszeiten dieser gemischten **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **COOH-Azo-**

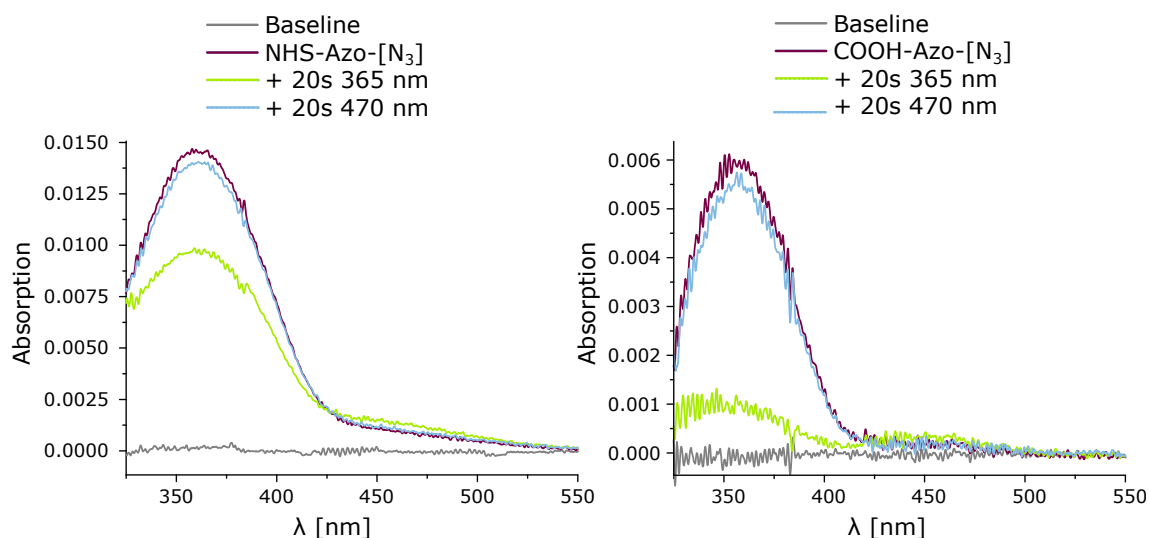


Abbildung 7.21: Reversibles photochemisches Schalten der mit PEG2000 **10** gemischten **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer auf Quarz und **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer auf Glas (jeweils 1 Mol-% Azobenzol bei der Klick-Reaktion).

**[N<sub>3</sub>]** Monolayer bei einer Raumtemperatur von 21 °C bestimmt. Bedingt durch das hohe Signal zu Rausch Verhältnis, kommt es zu einer größeren Streuung der Messwerte. Die erhaltenen Halbwertszeiten in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte sind in Tabelle 7.7 zusammengestellt.

Die Werte bestätigen die Abhängigkeit der thermischen Halbwertszeit von der Be-

Tabelle 7.7: Thermische Halbwertszeiten ermittelt über die UV/Vis-Spektroskopie der *cis*-Isomere. Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** gemischt mit PEG2000 **10**. Gemessen bei 21 °C.

Monolayer	Mol-%	Besetzungsdichte [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	T [°C]	$k \pm \sigma_x$ [min <sup>-1</sup> 10 <sup>-3</sup> ]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [min]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [h]
<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	1	1.23 <sup>a</sup>	21	17.4 ± 2.00	39.8	≈ 0.7
<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	1	0.68 <sup>b</sup>	21	9.78 ± 2.04	71.9	≈ 1.2
<b>COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>	1	0.64 <sup>b</sup>	21	74.9 ± 0.022	926	≈ 15.4

<sup>a</sup>Monolayer auf Quarz

<sup>b</sup>Monolayer auf Glas

setzungsdichte, welche auch bei dem reinen **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer vorlag. Die Halbwertszeit betrug beim **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer, mit einer Besetzungsdichte von 1.2 Azobenzolmolekülen pro nm<sup>2</sup>, 0.7 h und verdoppelte sich fast auf 1.2 h bei der geringeren Besetzungsdichte von 0.7 Azobenzolmolekülen pro nm<sup>2</sup>. Im Vergleich zu den gefundenen Halbwertszeiten beim reinen **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer reduzierte sich durch das Mischen mit PEG2000 **10** die Halbwertszeit. Abhängig von der Besetzungsdichte verringerte sich die Halbwertszeit um den Faktor 5 bis 9<sup>18</sup>.

Der Vergleich zwischen den **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayern, welche beide mit der gleichen Couplinglayercharge präpariert worden waren und vergleichbare Besetzungsdichten mit 0.7 und 0.6 Azobenzolmoleküle pro nm<sup>2</sup> aufwiesen, zeigt, dass die freie Säuregruppe am Azobenzol, wie zuvor in Lösung, auf dem Monolayer zu einer Verdreizehnfachung der Halbwertszeit führte.

Da bei klassischen Zelladhäsionsexperimenten die Zellen in einer wässrigen Lösung bei 37 °C inkubiert werden ist es sinnvoll die Halbwertszeit auch unter diesen Bedingungen zu bestimmen. Daher wurden Glasplatten so zugeschnitten (5×45×1 mm), dass sie durch die Öffnung einer handelsüblichen Quarzküvette passten. Die Küvette wurde mit einer phosphatgepufferten Salzlösung (PBS) befüllt und durch den angeschlossenen Thermostat am UV/Vis-Spektrometer erwärmt. Die erhaltenen Halbwertszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Besetzungsdichte sind in Tabelle 7.9 zusammengestellt. Wie erwartet, führte die Erhöhung der Temperatur zu einer Abnahme der

<sup>18</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 7.6, Seite 112.

Halbwertszeit auf unter eine Stunde bei den gegebenen Besetzungsdichten von 0.8 und 0.9 Azobenzolmolekülen pro nm<sup>2</sup>.

Tabelle 7.8: Thermische Halbwertszeiten ermittelt über die UV/Vis-Spektroskopie der *cis*-Isomere. Monolayer **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** auf Glas gemischt mit PEG2000 **10**. Gemessen in phosphatgepufferter Salzlösung bei 38 °C und 38.5 °C.

NHS-Azo-[N <sub>3</sub> ] gemischt mit PEG2000					
Mol-%	Besetzungsdichte [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	T [°C]	$k \pm \sigma_x$ [min <sup>-1</sup> 10 <sup>-3</sup> ]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [min]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [h]
1	0.83	38	22.7 ± 2.67	30.5	≈ 0.51
1	0.95	38.5	32.2 ± 3.69	21.6	≈ 0.36

## 7.5 Peptidkupplung auf Monolayern

Um das cyclische c(RGDfK) Peptid **68** an die Oberfläche zu koppeln wurde auf die Methode von PETERSEN et al.<sup>[497]</sup> und OZANAM et al.<sup>[496]</sup> zurückgegriffen, die in Abbildung 7.22 gezeigt ist.

Da nicht sicher ist, ob es durch die Reaktionsbedingungen bei der Klick-Reaktion und der anschließenden Aufarbeitung zu einer teilweisen Hydrolyse der *N*-Hydroxysuccinimid-estergruppe am Azobenzol kam, wurden die **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer vor der Umsetzung mit dem Peptid erneut mit *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) (**74**) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid hydrochlorid (EDC) (**88**) aktiviert. Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von OZANAM et al.<sup>[496]</sup> durchgeführt. Die anschließende Umsetzung mit dem c(RGDfK) Peptid **68** erfolgte in wässriger PBS Lösung mit pH = 7.2 um zu verhindern, dass neben der primären Aminogruppe der Lysinseitenkette auch die Guanidinogruppe des Arginins mit dem Aktivester reagiert<sup>[497]</sup>.

### 7.5.1 UV/Vis-Spektren

In Abbildung 7.23 sind die UV/Vis-Spektren der **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer vor und nach der Umsetzung mit c(RGDfK) **68** zu sehen (**c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**). In beiden Fällen verschob sich das Absorptionsmaximum des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu kleineren Wellenlängen. Das neue Absorptionsmaximum des c(RGDfK) gekuppelten Monolayers lag nahe dem der entsprechenden Säureazobenzolmonolayer.

Gegen eine, durch Hydrolyse des Aktivesters verursachte, Verschiebung spricht die geringe

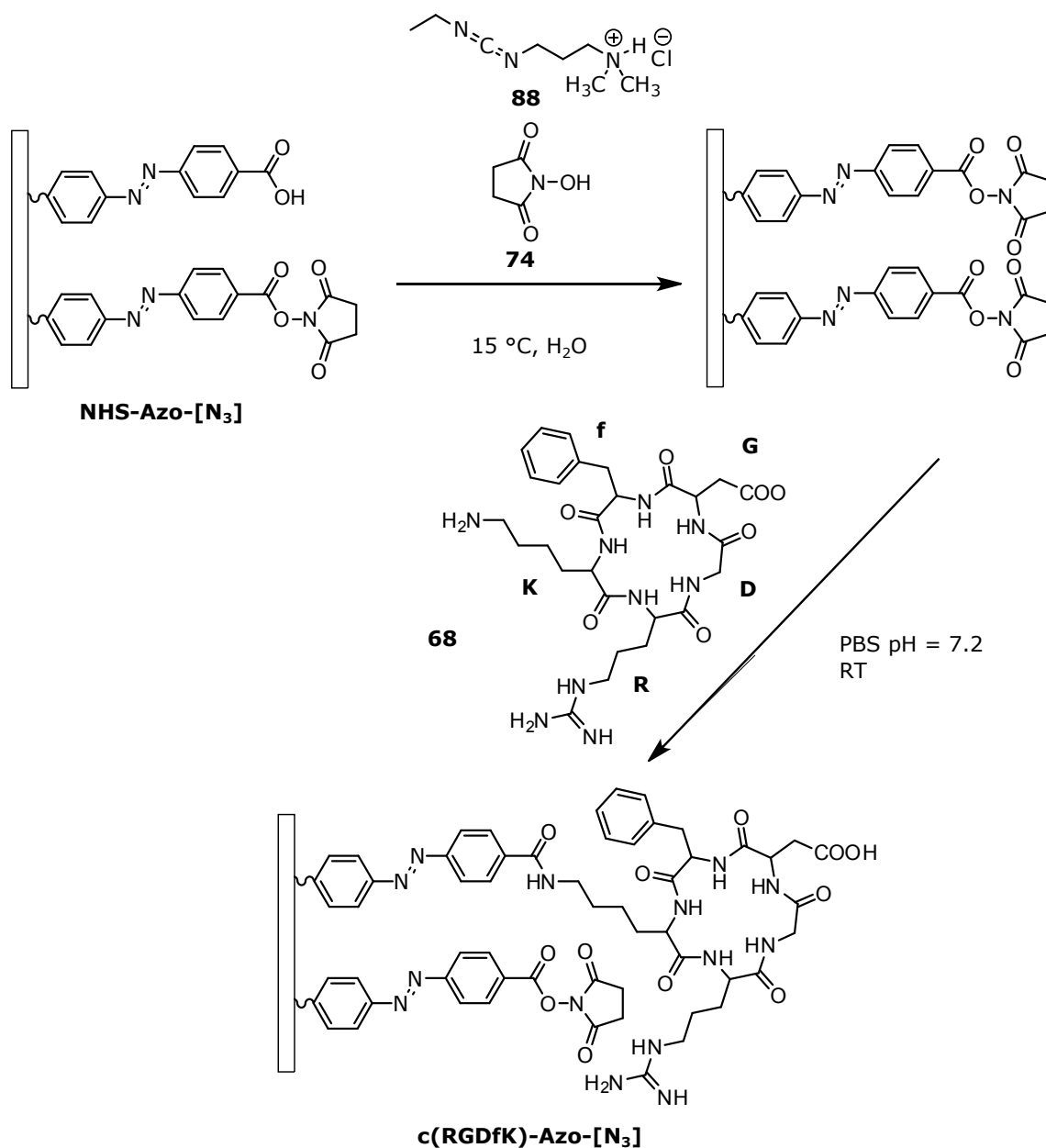


Abbildung 7.22: Darstellung des Peptid-funktionalisierten **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayers.

Einlegzeit im wässrigen Medium und die dazu gewonnenen Ergebnisse des zuvor durchgeführten Hydrolyse-UV/Vis-Experiments des *N*-Hydroxysuccinimidesterazobenzols in Lösung **69**<sup>19</sup>. Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass es auch nach über 10h Einlegzeit in Wasser und PBS zu keiner Hydrolyse des Aktivesters kam, da keine Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden konnte. Erst bei Anwesenheit des Lysinmethylesters in der PBS Lösung konnte eine Verschiebung des Absorp-

<sup>19</sup>Vergleiche hierzu Abschnitt 7.2.3, Seite 103.



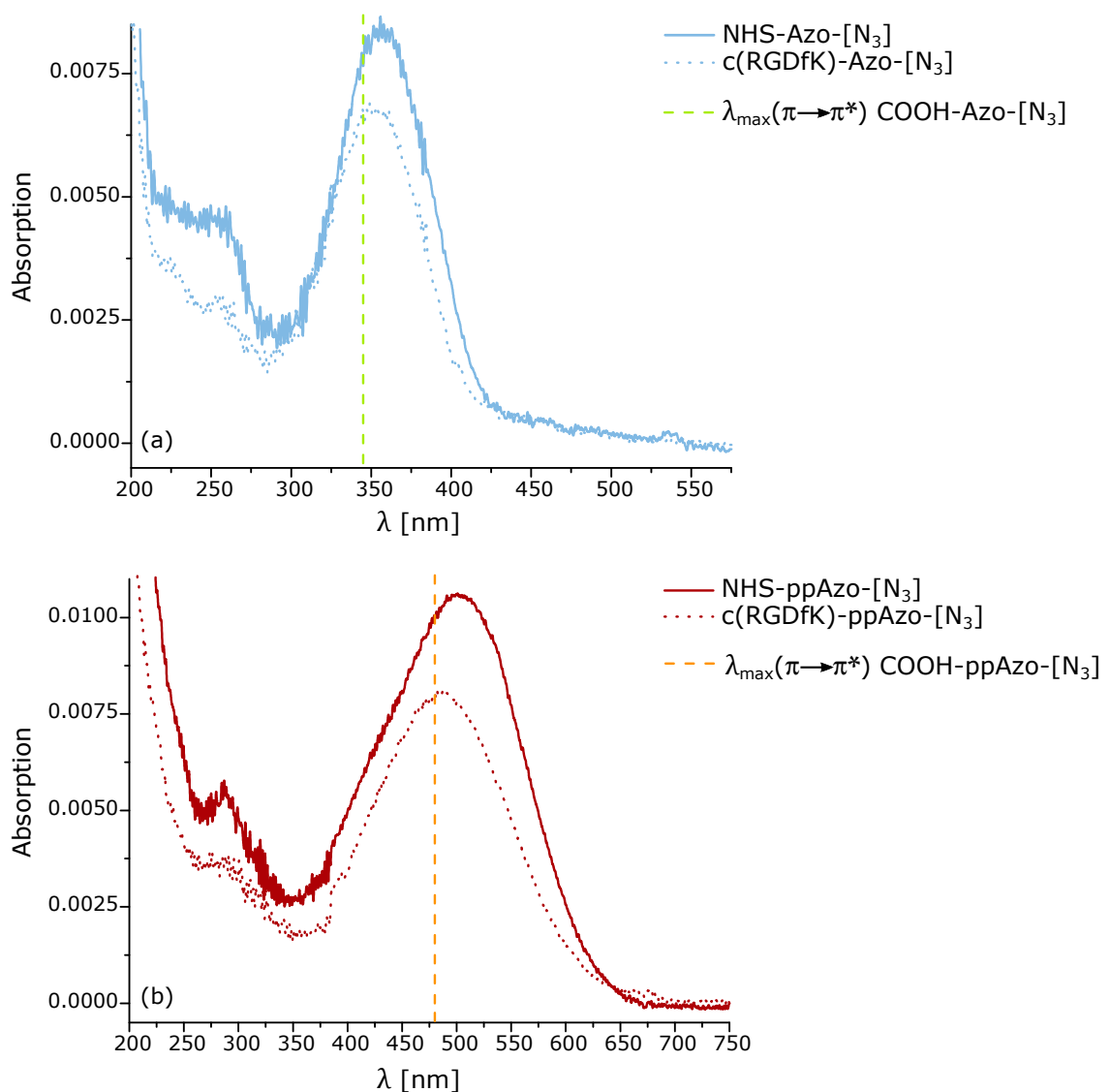
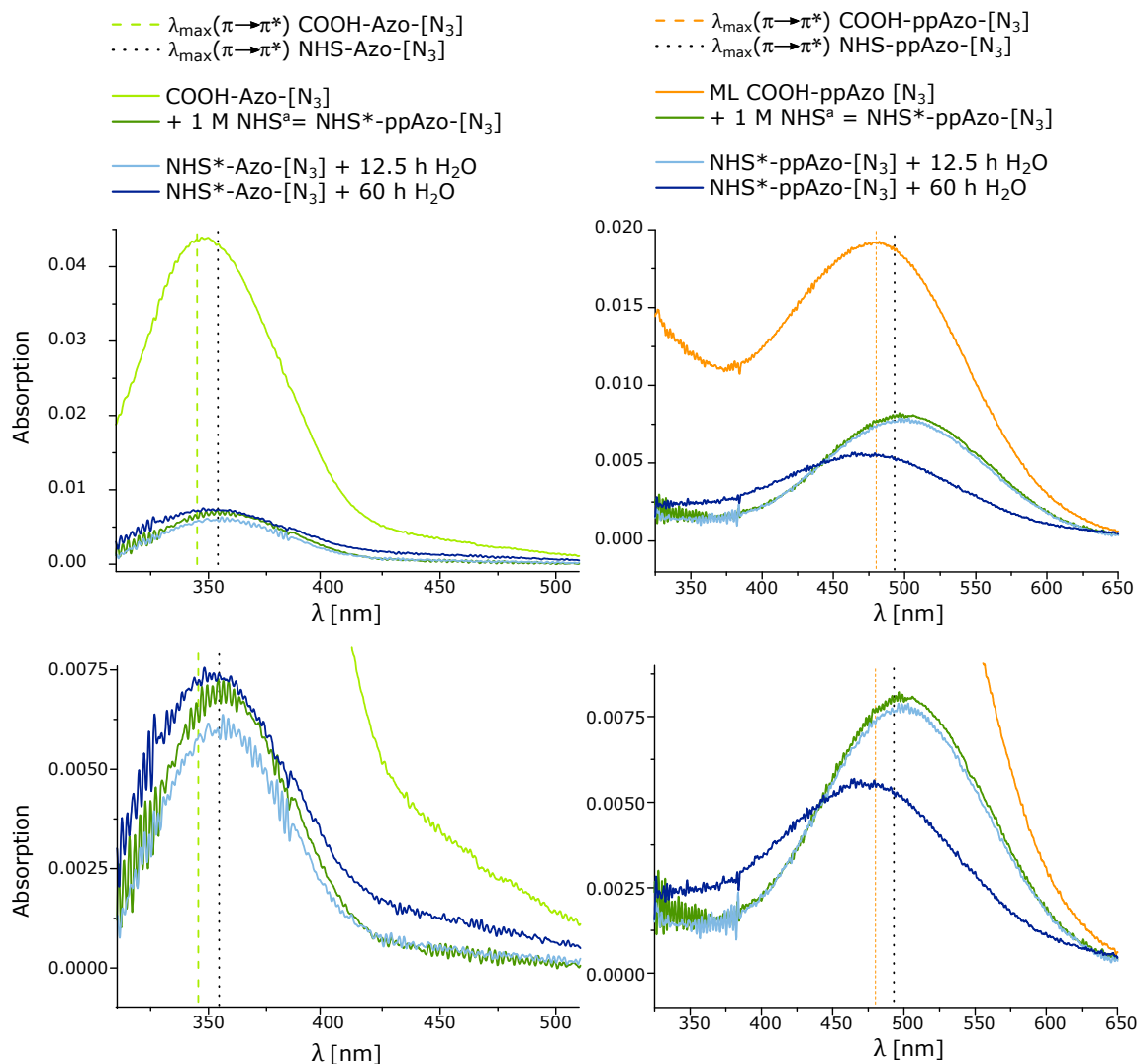


Abbildung 7.23: Vergleich zwischen den UV/Vis-Spektren vor (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**) und nach der Umsetzung mit c(RGDfK) **68** auf Quarz (**c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **c(RGDfK)-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**).

tionsmaximums zu kleineren Wellenlängen beobachtet werden. Darüber hinaus wurden auch die Aktivester-funktionalisierten Monolayer in Wasser eingelegt. Nach 12.5 h konnte auch hier keine Verschiebung des Absorptionsmaximums, verursacht durch Hydrolyse, festgestellt werden. Erst nach einer Verlängerung der Einlegzeit auf 60 h konnte eine Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zur freien Säure beobachtet werden. Dieser Hydrolyseversuch wurde mit den nachträglich zum Aktivester umgesetzten Säureazobenzolmonolayer (**COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**) durchgeführt und ist in Abbildung 7.24 gezeigt. Im ersten Schritt wurden die Säuregruppe der Monolayer durch das Einlegen in eine NHS-Lösung **74** zum *N*-Hydroxysuccinimidester umgesetzt (**NHS\***-



<sup>a</sup>Nach 30 min Einlegzeit in eine 1 M NHS Lösung (1 eq NHS, 1 eq DCC, 0.1 eq DMAP gelöst in DMF).

Abbildung 7.24: Reversible Umsetzung der **COOH-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **COOH-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer zum Aktivester mit NHS **74**. Die Hydrolyse erfolgte durch das Einlegen in Wasser für 60 h.

**Azo-[N<sub>3</sub>]**, **NHS\*-ppAzo-[N<sub>3</sub>]**). Die erfolgreiche Aktivierung konnte anhand der Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen, die dem der **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **NHS-ppAzo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer entsprechen, nachgewiesen werden.

## 7.5.2 Besetzungsdichte

Die Besetzungsdichte auf dem Monolayer veränderte sich nicht durch die erneute Aktivierung mit NHS **74** und EDC **88**, sowie durch die Reaktion mit dem c(RGDfK) Peptid **68**. Eine Änderung in der Absorptionsstärke lässt sich vielmehr darauf zurückführen, dass

bei der erneuten Messung im UV/Vis-Spektrometer nicht wieder an der gleichen Stelle des Substrates gemessen wurde. Bestätigt werden konnte diese Annahme durch eine statistische Auswertung der Besetzungsdichten vor und nach der Umsetzung mit  $c(\text{RGDfK})$  **68**, die in Abbildung 7.25 dargestellt ist. Die Stichprobengröße der mit PEG2000 **10** gemischten Monolayer (1 und 0.1 Mol-% Azobenzol bei der Klick-Reaktion) betrug jeweils zwölf Messungen.

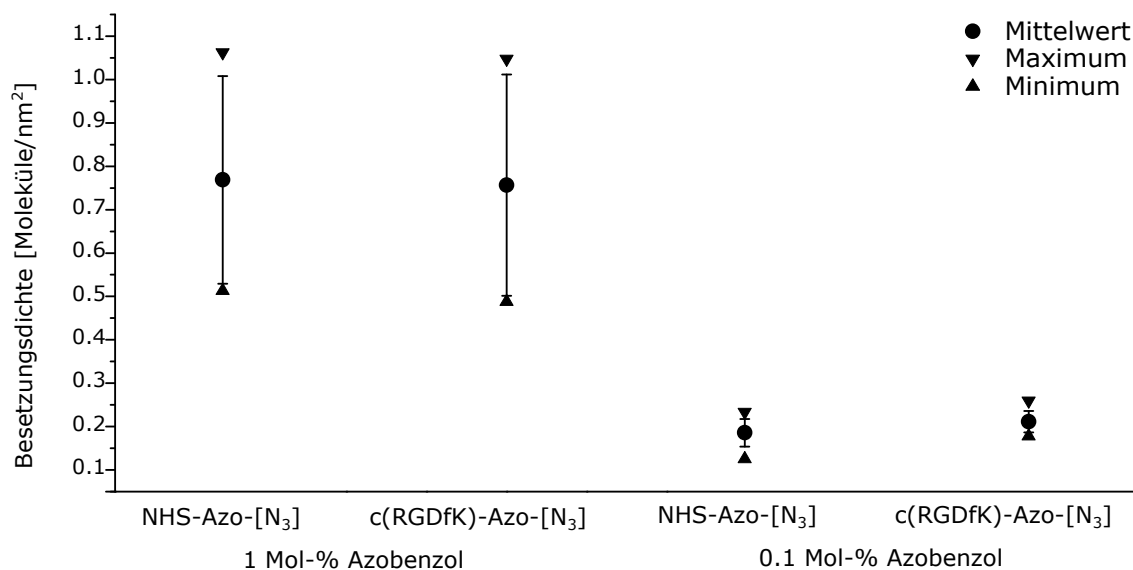


Abbildung 7.25: Vergleich der Besetzungsdichten vor (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**) und nach der erneuten Aktivierung mit NHS **74** sowie der Peptidkupplung mit  $c(\text{RGDfK})$  **68** (**c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**).

### 7.5.3 Kontaktwinkel

Eine signifikante Änderung des Kontaktwinkels durch die Umsetzung mit  $c(\text{RGDfK})$  **68** oder die erneute Aktivierung mit NHS **74** und EDC **88** konnte auf keinem der getesteten Monolayer beobachtet werden.

### 7.5.4 *trans/cis*-Isomerisierung auf der Oberfläche

Die durchgeführten Belichtungsexperimente mit den Peptid gekuppelten Monolayern **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]** zeigten, dass eine Belichtungszeit von 40 s statt 20 s notwendig war um das photostationäre Gleichgewicht zu erreichen, wie in Abbildung 7.26 exemplarisch für einen mit PEG2000 **10** gemischten **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer gezeigt ist (1 Mol-% Azobenzol). Das Zurückschalten zum *trans*-Isomer gelang durch die Belichtung mit 470 nm für 20 s. Das Absorptionsmaximum des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs konnte auch

nach Verlängerung der Belichtungszeit nicht wieder vollständig erreicht werden. Somit war der Schaltprozess nur teilweise reversibel.

Weiter wurde die Halbwertszeit der Peptid-funktionalisierten Monolayer bestimmt. In

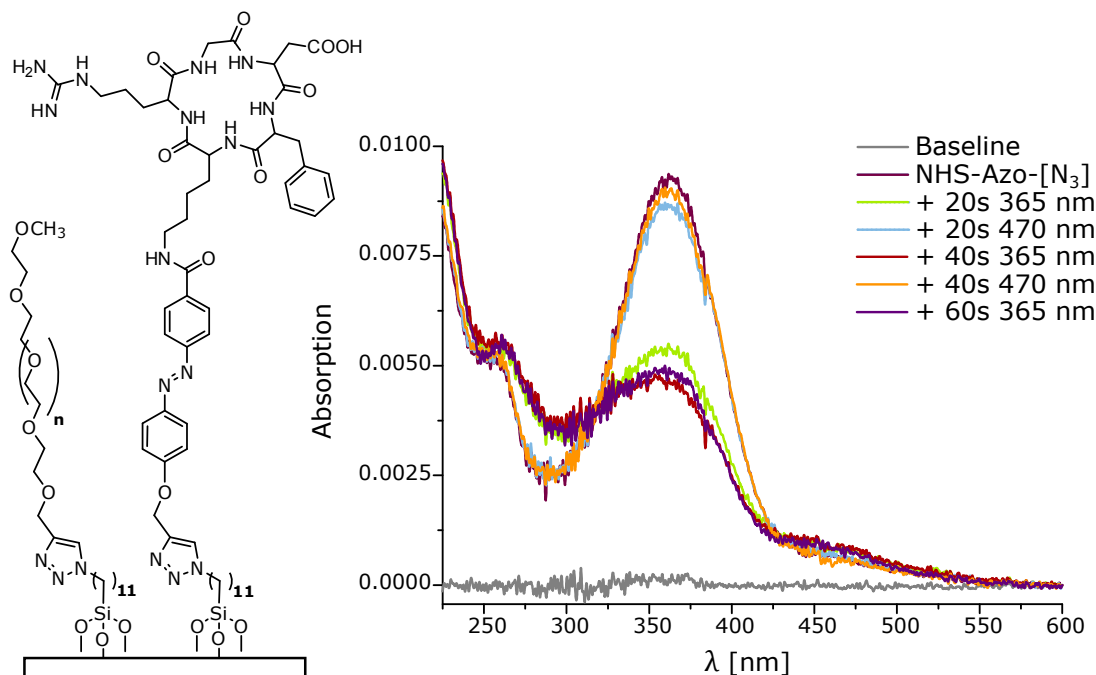


Abbildung 7.26: Reversibles photochemisches Schalten von dem mit PEG2000 **10** gemischten und Peptid-funktionalisierten **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer auf Quarz (1 Mol-% Azobenzol bei der Klick-Reaktion).

Tabelle 7.9 sind die ermittelten Halbwertszeiten in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte, der prozentualen Molkonzentration vom Azobenzol bei der Klick-Reaktion sowie der Temperatur angegeben. Aufgrund des hohen Signal zu Rausch Verhältnis im UV/Vis-Spektrum, kommt es zu einer größeren Streuung der Messwerte.

Ein Vergleich mit den zuvor bestimmten Halbwertszeiten der nicht mit dem Peptid umgesetzten Aktivestermonolayer (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**) ist problematisch, da die Halbwertszeit bei unterschiedlichen Besetzungsdichten bestimmt wurden und die Halbwertszeit von dieser abzuhängen scheint. Eine in etwa gleich große Besetzungsdichte von 1 Azobenzolmolekül pro nm<sup>2</sup> der mit mit PEG2000 **10** gemischten Monolayer (jeweils 1 Mol-% Azobenzol bei der Klick-Reaktion) war jedoch bei der Messung bei 38.5 °C gegeben, sodass hier ein Vergleich gezogen werden kann<sup>20</sup>. Bei dem nicht gekuppelten Monolayer betrug die Halbwertszeit 0.4 h wohingegen sich bei dem mit **c(RGDfK) 68** gekuppelten Monolayer die Halbwertszeit auf 3 h verdreifachte. Somit kann als erste Tendenz festgehalten werden, dass es wahrscheinlich durch die Peptidkupplung auf der Oberfläche zu einer Verlängerung der Halbwertszeit kam. Dieses Ergebnis würde den

<sup>20</sup>Vergleiche hierzu Tabelle 7.9, Seite 127.

Tabelle 7.9: Thermischen Halbwertszeit ermittelt über die UV/Vis-Spektroskopie der *cis*-Isomere der mit c(RGDfK) **68** umgesetzten Monolayer **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**.

<b>c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]</b>					
Mol-%	Besetzungsdichte [Moleküle/nm <sup>2</sup> ]	T [°C]	$k \pm \sigma_x$ [min <sup>-1</sup> 10 <sup>-3</sup> ]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [min]	$\tau_{\frac{1}{2}}$ [h]
1 <sup>a</sup>	1.03	21	7.91 ± 0.969	87.6	≈ 1.46
1 <sup>b, c</sup>	0.50	38	6.40 ± 0.384	108.3	≈ 1.81
1 <sup>b, c</sup>	1.14	38.5	3.69 ± 0.310	187.8	≈ 3.13
100 <sup>b</sup>	0.52	21	1.48 ± 0.203	468.3	≈ 7.81

<sup>a</sup>Monolayer auf Quarz.<sup>b</sup>Monolayer auf Glas.<sup>c</sup>Messung erfolgte in PBS-Lösung.

Erwartungen entsprechen, da es durch das Peptid zu verstärkten sterischen Wechselwirkungen kommen sollte und somit der Isomerisierungsprozess des Azobenzols verlangsamt würde.

Für ein abschließendes Ergebnis müssten aber weitere Untersuchungen durchgeführt werden, bei denen die gleiche Besetzungsdichte gegeben ist. Ferner sollte geklärt werden, in welchem Umfang die Halbwertszeit von der Besetzungsdichte abhängt und ob nicht noch andere, bisher unberücksichtigte Faktoren, einen Einfluss auf die Halbwertszeit haben.

## 7.6 Zelladhäsionstest

In Abbildung 7.27 sind die Ergebnisse eines ersten Zelladhäsionstests auf einem c(RGDfK)-funktionalisiertem Azobenzolmonolayer dargestellt, welcher von Qian Li (Arbeitskreis Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel, Technische Fakultät, Kiel) durchgeführt wurde. Es wurden jeweils 6 **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer auf Glas mit einer molaren Azobenzolkonzentration von 2 % und 18 % bei der Klick-Reaktion getestet. Die Besetzungsdichten betragen bei 2 Mol-% etwa 0.5 Azobenzolmoleküle/nm<sup>2</sup> und bei 18 Mol-% 0.7 Azobenzolmoleküle/nm<sup>2</sup>. Die genauen Werte der Besetzungsdichten des **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayers, der zur Darstellung des peptidgekuppelten **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayers genutzt wurde, sind in Tabelle 7.10 zusammengefasst. Die Hälfte der Substrate wurde vor dem Einlegen in die Zelllösung für 20 s mit 365 nm belichtet. Als Vergleichsproben wurden der **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** Monolayer mit gleicher Molkonzentration an Azobenzol bei der Klick-Reaktion, der **PEG-[N<sub>3</sub>]** Monolayer (reiner mit PEG2000-funktionalisierter Monolayer<sup>21</sup>) und Glas (mit dem Sauerstoffplasma-Protokoll gereinigte Glassubstrate)

<sup>21</sup>Vergleiche hierzu Kapitel 4, Abschnitt 4.3, Seite 4.3.

verwendet. Die mittlere Zellanzahl auf allen Substraten wurde relativ zu der gefundenen Zellanzahl auf den reinen Glassubstraten bestimmt.

Die Zellanzahl war wie erwartet auf dem biorepulsiven **PEG-[N<sub>3</sub>]** Monolayer am ge-

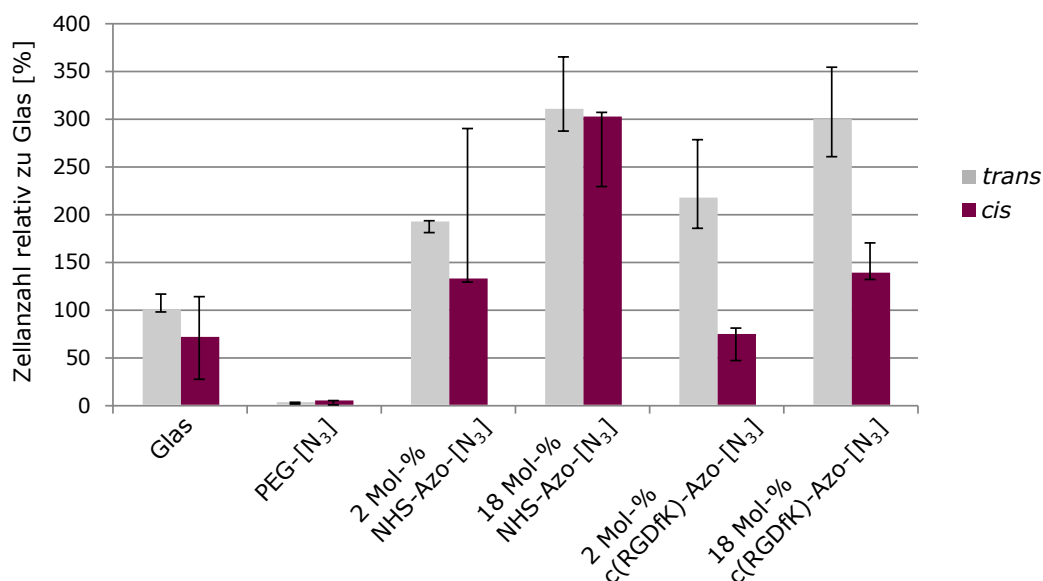


Abbildung 7.27: Zellanzahl in Relation zu gereinigtem Glas in Prozent auf den Monolayern **PEG-[N<sub>3</sub>]** sowie auf mit und ohne c(RGDfK)-funktionalisierten Azobenzolmonolayern **NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]** und **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**. *cis*: Die Substrate wurden vor dem Einlegen in die Zelllösung für 20 s mit 365 nm belichtet, *trans*: Substrate wurden ohne weitere Behandlung in die Zelllösung gelegt. Es wurden embryonale Ratten-Fibroblasten (REF 52 wt) in *Hank's Buffered Salt Solution* ausgesät und für 15 min bei Raumtemperatur inkubiert.

Tabelle 7.10: Besetzungsdichten der Monolayer (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**), die für den Zelladhäsionstest präpariert wurden.

<b>NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]</b> gemischt mit PEG2000			
Mol-%	Mittelwert $\pm \sigma_x$	Minimum	Maximum
	[Moleküle/nm <sup>2</sup> ]		
2	0.54 $\pm$ 0.05	0.46	0.59
18	0.68 $\pm$ 0.10	0.56	0.78
100	0.97 $\pm$ 0.09	0.84	1.03

ringsten und nahm mit steigendem Mol-% an Azobenzol auf allen getesteten Substraten zu. Ein grundsätzlicher Unterschied bei den unbelichteten *trans*-Oberflächen war bei den ohne und mit c(RGDfK) (**68**) gekoppelten Monolayern in der Zellanzahl nicht zu finden.

Auf allen durch Belichtung mit 365 nm hergestellten *cis*-Oberflächen nahm die Zellanzahl im Vergleich zu den *trans*-Oberflächen ab. Der Unterschied war bei den Monolayern ohne c(RGDfK) (**68**) nicht signifikant, aber dafür umso eindeutiger bei den Monolayern mit c(RGDfK) (**68**). Damit entspricht das durchgeführte Experiment den Erwartungen und zeigt, dass durch die Funktionalisierung des Azobenzolmonolayers mit c(RGDfK) (**68**) erstmals ein großer Effekt auf die Zelladhäsion durch die *trans/cis*-Isomerisierung erreicht werden kann.

In weiteren Untersuchungen soll nun geklärt werden, ob sich die guten Ergebnisse reproduzieren lassen und ob die Zelladhäsion direkt geschaltet werden kann. Dazu sollen die Zellen auf den *trans*-Oberflächen aufgebracht, und getestet werden, ob sie sich direkt durch das Schalten der Azobenzole zum *cis*-Isomer wieder von der Oberfläche ablösen lassen.





---

### Zusammenfassung

---

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Herstellung von Oberflächen, die das Potential besitzen die Adhäsion von Zellen photochemisch zu Schalten. Die Photoschaltbarkeit der Oberflächen wurde durch die Verankerung unterschiedlicher Azobenzolderivate auf Alkylsiloxan-Couplinglayern erreicht. Je nach Art der Monolayer, Benzylchlorid- oder Azidsiloxan-Monolayer (**[BzCl]** bzw. **[N<sub>3</sub>]**), gelang diese Verankerung durch eine nukleophile Substitution oder eine Huisgen-Klick-Reaktion. Die Zelladhäsionsstudien wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel durchgeführt.

Mit dem Ziel eine unspezifische Zelladhäsion auf den Azobenzolmonolayern effektiv zu unterbinden, wurden die, in Abbildung 8.1 gezeigten, biorepulsiven Monolayer hergestellt. Die Herstellung erfolgte durch die kovalente Fixierung einiger literaturbekannter, stark biorepulsiver Verbindungen auf dem Azid-Couplinglayer: Triglycerol (**8**), Hexa(ethylenglycol) (**9**) und Poly(ethylenglycol) (PEG2000) (**10**). Die erhaltenen biorepulsiven Monolayer unterschieden sich signifikant sowohl bezüglich der gemessenen Kontaktwinkel als auch in der Anzahl adhärierter Zellen. So ließen die durchgeführten Zelladhäsionstests einen klaren Trend erkennen: Der mit PEG2000 (**10**) funktionalisierte Monolayer (**PEG-[N<sub>3</sub>]**) zeigte mit großem Abstand die stärkste biorepulsive Wirkung, gefolgt von dem mit Hexa(ethylenglycol) (**9**) funktionalisiertem Monolayer (**HEG-[N<sub>3</sub>]**) und letztlich dem mit Triglycerol (**8**) funktionalisiertem Monolayer (**TG-[N<sub>3</sub>]**). Die biorepulsive Wirkung des mit PEG2000 (**10**) funktionalisierten Monolayers hob sich hierbei selbst nach einer Zeitspanne von 5 d deutlich von den anderen beiden Monolayern ab. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde zur Darstellung von gemischten Azobenzolmo-

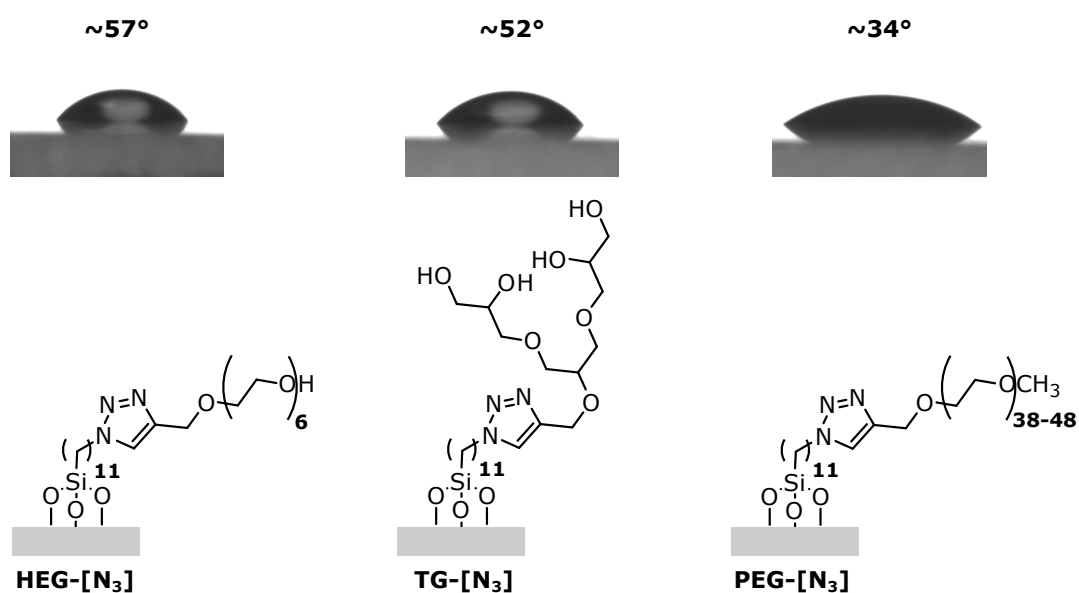


Abbildung 8.1: Synthetisierte biorepulsive Monolayer **HEG-[N<sub>3</sub>]**, **TG-[N<sub>3</sub>]**, **PEG-[N<sub>3</sub>]** mit mittlerem Kontaktwinkeln eines Wassertropfens.

nolayern fortan PEG2000 **10** als Standardverbindung verwendet. Insgesamt wurden drei Hauptstrategien verfolgt, um die Zelladhäsion auf den Oberflächen photochemisch zu beeinflussen:

### 1. Kontrolle der Zelladhäsion durch Veränderung der Oberflächenbenetzung:

Um die Oberflächenbenetzung gezielt schalten zu können wurden Azobenzole mit hydrophober bzw. hydrophiler Kopfgruppe synthetisiert und mittels des Benzylchlorid- oder Azid-Couplinglayer, auf Quarz- und Glasoberflächen fixiert (Abbildung 8.2). Jeder einzelne der Monolayer zeigte eine gute Photoschaltbarkeit. So wurden durchgehend nicht nur kurze Belichtungszeiten ( $< 1$  min) und reversibles Schalten, sondern auch eine geringe Photoermüdung gefunden. Ersteres ist, insbesondere in Hinblick auf die anstehenden Studien mit lebenden Zellen, eine entscheidende Eigenschaft, da irreversible Photoschäden an den Zellen so minimiert werden<sup>[16]</sup>.

Die ermittelten Halbwertszeiten für die thermische Rückisomerisierung bei 21 °C lagen zwischen 8 h für den Pentafluorazobenzol-Monolayer (**F-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **24**) und 103 h für den (Perfluordecyloxy)pentafluorazobenzol-Monolayer (**CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **28**) und somit deutlich unter den Halbwertszeiten der entsprechenden Azobenzole in Lösung (192-2215 h). Folglich führt die Fixierung auf der Oberfläche in diesem Fall zu einer signifikanten Verringerung der thermischen Halbwertszeiten.

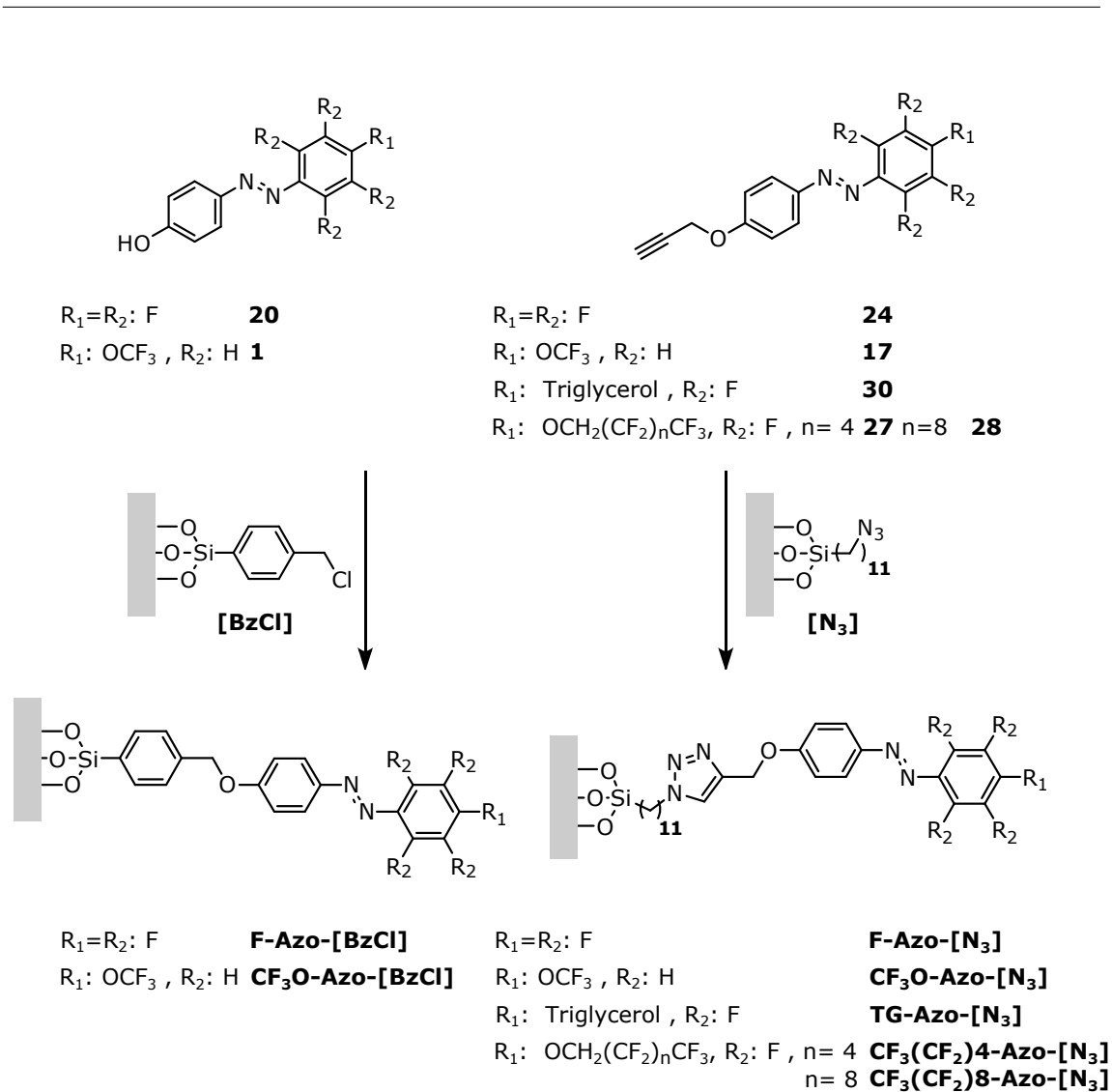


Abbildung 8.2: Synthetisierte Azobenzole und Monolayer mit hydrophiler und hydrophober terminaler Gruppe.

Die Messungen des mittleren statischen Kontaktwinkels ergaben einen Bereich von  $\approx 62^\circ$  (hydrophil, Triglycerol-Kopfgruppe) bis  $\approx 109^\circ$  (hydrophob, Perfluordecyl-Kopfgruppe) und entsprechen somit den Erwartungen. Bisher konnte keine reproduzierbare Photoschaltbarkeit der Oberflächenbenetzbarkeit oder Zelladhäsion beobachtet werden. Ein möglicher Grund für diese Beobachtung könnte die mangelnde Reproduzierbarkeit der Besetzungsdichten der Monolayer sein. Ebenso könnte der Effekt aber auch schlicht zu gering zum Nachweis sein. Die Vermutung liegt jedoch nahe, dass ein signifikantes Schalten der Zelladhäsion bei Verwendung eines gemischten Monolayers, bestehend aus den oben aufgeführten Perfluoralkylazobenzolen mit Triglycerol (**8**), Hexa(ethylenglycol) (**9**) oder PEG2000 (**10**), erreicht werden kann. Gestützt wird diese Vermutung durch die vor kurzem publizierte Arbeit von LI et al. [361]. Nach LI sind (statische) Monolayer,

bestehend aus einem Mix von Perfluoralkyl- und Oligo(ethylenglycol)ketten in einem bestimmten und nur in genau diesem Verhältnis, in der Lage, äußerst effizient die Bioadhäsion zu unterbinden und sie sind sogar Poly(ethylenglycol)-beschichteten Oberflächen in dieser Hinsicht überlegen. Da, bedingt durch die Photoisomerisierung, die terminale Gruppe der Azobenzole vor der Zelle verborgen werden kann, ergäbe sich eine schaltbare Biorepulsivität durch die gezielte lokale Erzeugung eben dieses Mischverhältnisses.

### **2. Kontrolle der Zelladhäsion durch schnell oszillierende Bewegungen auf der Oberfläche:**

Zum Erzeugen einer schnell oszillierenden Bewegung auf Quarz- und Glasoberflächen wurden die in Abbildung 8.3 gezeigten Push-Pull-Azobenzole synthetisiert und mittels des Benzylchlorid- oder Azid-Couplinglayers erfolgreich auf den Oberflächen fixiert. Alle gemessenen Kontaktwinkel der Push-Pull-Azobenzolmonolayer lagen zwischen  $60^\circ$  und  $75^\circ$ . Ab einer Besetzungsdichte von  $1.0 \text{ Azobenzol/nm}^2$  wurden Kontaktwinkel um oder über  $70^\circ$  gefunden, unabhängig vom verwendeten Spacer. Daher liegt der Schluss nahe, dass bei einer hohen Azobenzoldichte der hydrophobe oder hydrophile Charakter der Spacer kaum Einfluss auf die Benetzbarkeit der Oberflächen hatte. Lediglich unterhalb einer Besetzungsdichte von  $1.0 \text{ Azobenzol/nm}^2$  führen hydrophile Spacer wie Tri(ethylenglycol) zu einem geringeren Kontaktwinkel der Oberfläche als Azobenzolmonolayer mit Alkylspacern.

Die kraftmikroskopische Studien zur Beeinflussung der Zelladhäsion durch die permanente *trans/cis*-Isomerisierung sind Bestandteil aktueller Forschungstätigkeit. Ein abschließendes Ergebnis dieser Untersuchungen steht noch aus.

### **3. Kontrolle der Zelladhäsion durch Zelladhäsionsliganden:**

Als Zelladhäsionsligand wurde das cyclische Pentapeptid c(RGDfK) **68** ausgewählt, welches sich als Integrinligand in einem besonderen Grad durch seine hohe Aktivität und Selektivität für die  $\alpha v \beta 3$  und  $\alpha v \beta 5$  Integrine auszeichnet<sup>[478-482]</sup>.

Die Verankerung des c(RGDfK)-Peptids **68** am Azobenzolmonolayer erfolgte über die Ausbildung einer Amidbindung zwischen der  $\epsilon$ -Aminogruppe der Lysin-Seitenkette des c(RGDfK)-Peptids **68** und dem Succinimidyl-Aktivester des Azobenzolmonolayers wie in Abbildung 8.4 gezeigt. Ob die Kupplung zwischen dem Azobenzolmonolayer und c(RGDfK) **68** gelang konnte nicht abschließend geklärt werden. Für eine erfolgreiche Fixierung des Peptids am Azobenzolmonolayer sprechen sowohl die Verschiebung

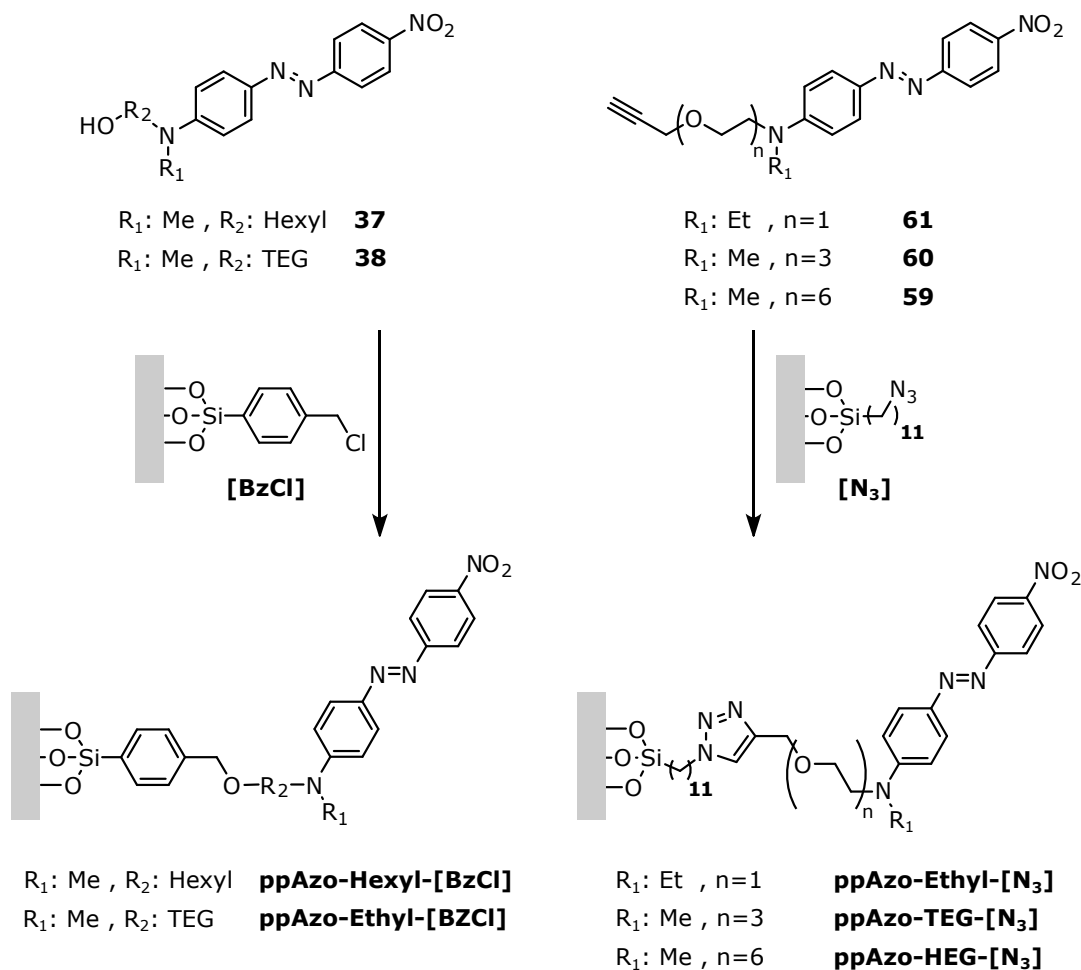


Abbildung 8.3: Synthetisierte Push-Pull-Azobenzole und Push-Pull-Azobenzolmonolayer.

des Absorptionsmaximums im UV/Vis-Spektrum als auch die Verlängerung der thermischen Halbwertszeit. Zusätzlich konnten in bisher einem Zelladhäsionsexperiment deutliche Unterschiede in der Zelladhäsion zwischen c(RGDfK)-funktionalisierten und Aktivester-funktionalisierten Azobenzolmonolayern beobachtet werden (**NHS-Azo-[N<sub>3</sub>]**, **c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**). In diesem ersten Versuch zeigte der c(RGDfK)-funktionalisierte Monolayer (**c(RGDfK)-Azo-[N<sub>3</sub>]**) den gewünschten Unterschied der Zelladhäsion nach dem Schalten. Das durchgeführte Experiment lässt somit vermuten, dass durch die Funktionalisierung des Azobenzolmonolayers mit c(RGDfK) (**68**) ein Effekt auf die Zelladhäsion durch die *trans/cis*-Isomerisierung erreicht werden kann. In weiteren Untersuchungen muss nun geklärt werden, ob sich diese Ergebnisse reproduzieren lassen bzw. ob ein direktes Schalten der Zelladhäsion erreicht werden kann. Sowohl

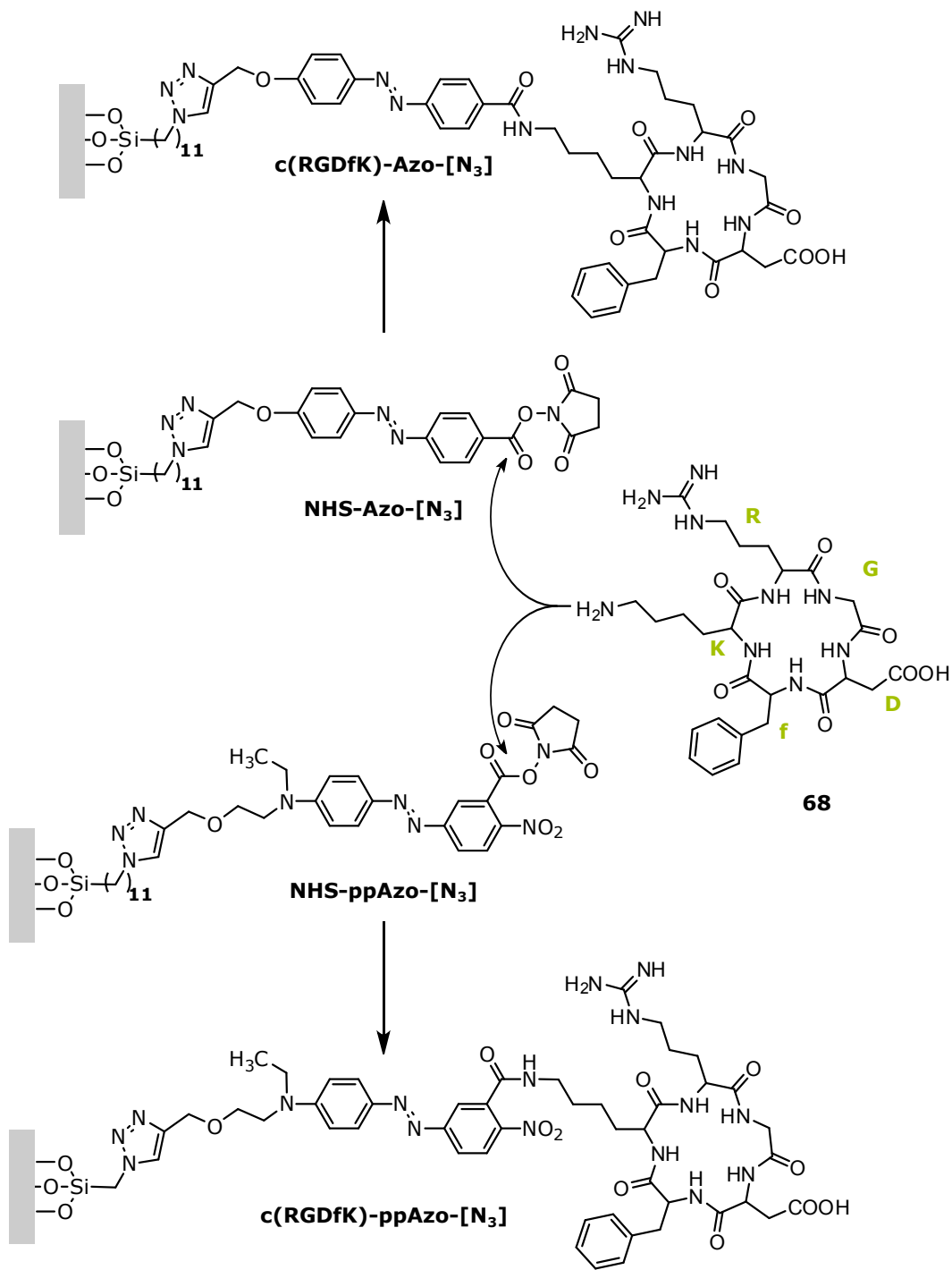


Abbildung 8.4: Darstellung der Peptid-funktionalisierten *c*(RGDfK)-Azobenzolmonolayer.

das Lösen von auf der *trans*-Oberfläche gezüchteten Zellen durch Photoschaltung, als auch kraftmikroskopische Untersuchungen zur Beeinflussung der Zelladhäsion durch die permanente *trans/cis*-Isomerisierung von *c*(RGDfK) (68) gekuppelten

---

Push-Pull-Azobenzolmonolayern sind Bestandteil aktueller Forschungsarbeit.





## 9.1 Hinweise zum experimentellen Teil

### 9.1.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tabelle 9.1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Firma	Reinheit
4-Aminobenzoesäureethylester	Aldrich	HPLC $\geq 99.0\%$
5-Amino-2-nitrobenzoesäure	Alfa Aesar	95 %
Ammoniaklösung	Merck	25 %
Ammoniumchlorid	Fluka	purum p.a. $\geq 99.0\%$
Anilin	Acros	ReagentPlus™99 %
S-(11-Bromundecyl)thioacetat	Aldrich	95 %
11-Bromundecyltrichlorosilan	Abcr	95 %
Calciumhydrid	Acros	90-95 %
2-(2-(2-Chlorethoxy)ethoxy)ethanol	Aldrich	97 %
6-Chlorhexanol	Alfa Aesar	96 %
1,3-Dibrompropan	Sigma	ReagentPlus™99 %
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	Fluka	$\geq 99\%$

## KAPITEL 9. EXPERIMENTELLER TEIL

---

Chemikalie	Firma	Reinheit
2,2-Dimethoxypropan	Alfa Aesar	98 %
4-(Dimethylamino)-pyridin	Fluka	≥99 %
Dowex®50WX2 200-400 (H)	AlfaAesar	
2-( <i>N</i> -Ethylanilino)ethanol	Aldrich	99 %
1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid hydrochlorid	Aldrich	≥99.0 %
2-(Ethyl(4-(2-(4-Nitrophenyl)diazenyl)-phenyl)amino)ethanol (Disperse-Red1)	Aldrich	95 %
Essigsäure	Merck	wasserfrei 99.8 %
Hexaethylenglycol	Alfa Aesar	97 %
Hexamethyldisilathian	Aldrich	synthesis grade
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid	Alfa Aesar	98 %
Kaliumcarbonat	Grüssing	99 %
Kaliumhydrogensulfat	Merck	≥99.0 %
Kaliumhydroxid	Grüssing	85%
Kaliumjodid	Merck	p.a. 99.0 %
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Merck	≥97.0 %
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	Acros	99.995 %
Lithiumhydroxid Monohydrat	Riedel-de Haën	p.a. 99.0 %
Magnesiumsulfat	Grüssing	reinst DAC 99 %
Methansulfonsäurechlorid	ABCR	≥98 %
2-(Methylphenylamino)ethanol	Aldrich	98 %
<i>N</i> -Methylanilin	Alfa Aesar	98 %
Natrium	Merck	Dispersion in Paraffin 30-35 wt %
Natriumacetat	Riedel-de Haën	≥99 % wasserfrei
Natriumascorbat	Acros	BioChemika ≥99.0 %
Natriumazid	Fisher Scientific	LRG
Natriumcarbonat	Merck	wasserfrei ≥99.0
Natriumchlorid	Laborbestand	
Natriumhydrogencarbonat	Grüssing	purum p.a. ≥99.0 %
Natriumhydrid	Merck	in Mineralöl w/w 60 %
Natriumhydroxid	Grüssing	98 %
Natriumnitrit	Riedel-de Haën	99.5 %

---

Chemikalie	Firma	Reinheit
Natriumsulfat	Merck	purum p.a. wasserfrei 99.0 %
4-Nitroanilin	Acros	≥99.0 %
4-Nitrobenzendiazonium- tetrafluoroborat	Aldrich	97 %
4-Nitrophenol	Aldrich	98 %
Nitrosonium-tetrafluoroborat	Alfa Aesar	≥98 %
α-Methoxy-ω-alkyne PEG 2000	Rapp Polymere	
phosphatgepufferte Salzlösung	Aldrich	pH = 7.2
	Aldrich	pH = 7.4
Pentafluoranilin	Alfa Aesar	99 %
1H,1H-Perfluor-1-decanol	ABCR	98 %
1H,1H-Perfluor-1-hexanol	ABCR	98 %
Phenol	Alfa Aesar	≥ 99.0 %
Propargylbromid	Acros	in Toluol w/w 80 %
Pyridin	Acros	ACS reagent ≥99.0 %
Salzsäure	Merck	AR grade 37 %
Schwefelsäure	Grüssing	95-97 %
Tetrabutylammoniumfluorid	Aldrich	in THF 1.0 M
Tetraethylglycolmonomethylether	Alfa Aesar	98 %
4-Toluolsulfonsäure Monohydrat	Acros	≥98.5 %
4-Toluolsulfonylchlorid	Merck	zur Synthese
Trichlor(4-(chlormethyl)phenyl)silan	Alfa Aesar	97 %
Triethylamin	Acros	99.5%
Triethylenglykol	Grüssing	≥ 97.0 %
Triethylenglykolmonomethylether	Merck	95 %
4-(Trifluoromethoxy)anilin	Alfa Aesar	98 %
Triglycerol	Aldrich	≥80 %
Wasserstoffperoxid Lösung	Acros	in Wasser 35 wt. %

### 9.1.2 Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel aus dem Laborbestand wurden für die jeweiligen Synthesen destillativ bei vermindertem Druck gereinigt. Waren wasserfreie Lösungsmittel erforderlich so wurden sie, wie angegeben (Tabelle 9.2), mehrere Stunden zum Rückfluss erhitzt und durch anschließende Destillation gereinigt.

Tabelle 9.2: Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Firma	Reinheit
Aceton	Phosphorpentoxid	Laborbestand	
Acetonitril	Calciumhydrid	Laborbestand	
1-Butanol		Acros	≥98.0%
Chloroform		Laborbestand	
Diethylether		Laborbestand	
Dichlormethan	Calciumhydrid	Laborbestand	
Essigsäureethylester		Laborbestand	
Ethanol		Laborbestand	
<i>n</i> -Hexan		Laborbestand	
Isopropanol		Laborbestand	
Methanol		Laborbestand	
Methanol wasserfrei		Aldrich	99.8%
<i>n</i> -Pentan	Calciumhydrid	Laborbestand	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		Laborbestand	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid wasserfrei		Alfa Aesar	99.8%
Tetrahydrofuran	Natrium	Fischer Scientific	≥98.5%
Triethylamin	Kaliumhydroxid	Acros	99.5%
Toluol	Natrium	Laborbestand	

### 9.1.3 Verwendete Oberflächen

Das verwendete Quarzglas wurde von der Firma Chemglass Life Science bezogen (1 mm) und wurde auf das Maß 2.5 x 1.0 cm zugeschnitten. Als Glassubstrate wurden Objektträger der Firma Menzel verwendet (ISO Norm 8037/I (26 x 76 mm x 1 mm)) und auf das Maß 26 x 10 mm zugeschnitten.

### 9.1.4 Chromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde Kieselgel der Firma Merck (Korngröße 0.04-0.063 nm) eingesetzt. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit den DC-Plastikfolien Polygram®SIL G/UV254 der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Weiter wurde das Flash-Aufreinigungssystem Isolera der Firma Biotage verwendet.

### **9.1.5 Ultraschallbad**

Zur Erzeugung von Ultraschall wurde ein Sononex Ultraschallbad der Firma Bandelin benutzt.

### **9.1.6 Mikrowelle**

Zur Erzeugung von Mikrowellen wurde das Mikrowellensystem Explorer SP 12 XS-1354 der Firma CEM verwendet.

### **9.1.7 Plasmareiniger**

Zur Reinigung und Aktivierung von Oberflächen wurde der Expanded Plasma Cleaner PDC-002 der Firma Harrick Plasma verwendet.

### **9.1.8 Glovebox**

Es wurde die LABmaster 130 Glove Box der Firma MBRAUN verwendet.

### **9.1.9 Verwendete Geräte zur Analytik**

#### **Elementaranalyse**

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden quantitativ mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel bestimmt.

#### **IR-Spektren**

Unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit A531-G wurden die Infrarot-Spektren mit dem 1600 Series FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Signalintensitäten wurden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet: w (schwach), m (mittel), s (stark), b (breit).

#### **Kontaktwinkelmessung**

Der statische Kontaktwinkel wurde mit dem Easy Drop Tropfenkonturanalyse-System der Krüss GmbH bestimmt und über die Kreismethode der dazugehörigen Drop Shape Analysis Software DSA2 2.6 ausgewertet. Als Medium wurde ein 10  $\mu\text{L}$  bidest. Wassertropfen verwendet und die Raumtemperatur betrug 20 °C.

## Massenspektren

### EI- und CI-Massenspektren

Für die Massenspektren durch Elektronenstoßionisation (EI) und die chemische Ionisation (CI), wurden das Massenspektrometer MAT 8200 (EI, 70 eV) / MAT 8230 (CI, Isobutan) der Firma Finnigan verwendet.

### ESI-Massenspektren

ESI Massenspektren wurden am ESI-Massenspektrometer Mariner<sup>TM</sup> 5280, Firma Applied Biosystems aufgenommen.

### MALDI-TOF-Massenspektren

Die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren erfolgte an dem MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III der Firma Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm). Als Matrix wurde 4-Chlor-a-cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

### NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden bei 300 K durchgeführt. Als interner Standard wurde das jeweilige Lösungsmittelsignal (Tabelle 9.3) verwendet. Die Signalform in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde mit s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett und m für Multipllett abgekürzt. Wohingegen sich die Abkürzungen bei den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren auf den Bindungstyp des jeweiligen Kohlenstoffs beziehen mit p für primäres, s für sekundäres, t für tertiäres und q quartäres Kohlenstoffatom. Die Zuordnung der Signale anhand einer Nummerierung orientierte sich an den IUPAC-Namen soweit dies möglich war, oder erfolgt durch die Angabe einer eindeutigen Teilsummenformel des Moleküls bei der die signalgebenden Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome kursiv dargestellt sind. Die Nummerierung der Azobenzole orientiert sich grundsätzlich an dem in Abbildung 9.1 dargestellten Grundschemata:

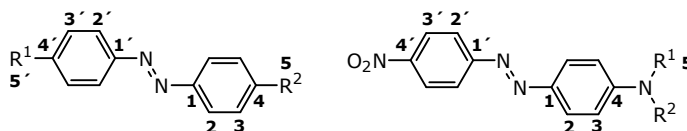


Abbildung 9.1: Grundschemata der NMR-Signalzuordnung bei Azobenzolen

Ausgehend von der Azogruppe werden beide Phenylringe aufsteigend durchnummeriert und die Phenylringe durch den einseitigen Einsatz von Apostrophen unterschieden. Beim

Push-Pull-Stammsystem erfolgt der Zusatz von Apostrophen immer beim Phenylring der die Nitrogruppe trägt.

Die Spektren wurden mit folgenden Spektrometern gemessen:

Bruker AC 200:	$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz)
Bruker ARX 300:	$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (75.3 MHz)
Bruker DRX 500:	$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz)
Bruker AV 600:	$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz)

Tabelle 9.3: Referenzierung der NMR-Spektren

Deuterierte Lösungsmittel	Kalibrierungspeak [ppm]	
	$^1\text{H-Spektren}$	$^{13}\text{C-Spektren}$
$\text{CDCl}_3$	7.26	77.00
$\text{CD}_3\text{OD}$	3.31	49.00
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.05	29.84
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2.50	39.52

### Schmelzpunkt

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 Firma Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

### UV-Vis-Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer Lambda 14 der Firma Perkin-Elmer mit angeschlossenem Thermostat der Firma Lauda Ecoline Staredition 003 aufgenommen. Es wurden Quarzglas-Küvetten mit dem Durchmesser 1 cm verwendet. Die Quarz- und Glasplatten wurden in einer Teflonhalterung in das UV-Vis-Spektrometer gestellt.

### UV Lampen

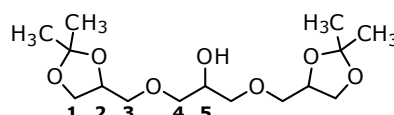
Die Belichtungsexperimente wurden mit LEDs durchgeführt. Folgende Modelle wurden verwendet: 365 nm NC44133E NICHIA 3×1000 mW, 470 nm NS6BO83 NICHIA 3×260 mW.

## 9.2 Synthesen

### 9.2.1 Triglycerolderivate

#### Synthese von Diacetaltriglycerol (**12**)<sup>[409]</sup>

130 g (541 mmol) Triglycerol (**11**) wurden durch Erwärmen verflüssigt und 225 g (2.16 mmol) 2,2-Dimethoxypropan (**13**) sowie 10.3 g (54.1 mmol) 4-Toluolsulfonsäure Monohydrat hinzugegeben. Nachdem



die Reaktionslösung für 39 h auf

35 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemp. abgekühlt worden war, wurden 7.50 mL (54.1 mmol) Triethylamin hinzugegeben und für weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Essigsäureethylester:*n*-Hexan, 2:1  $R_f = 0.35$ ) aufgereinigt. Es wurde ein blass gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 142 g (444 mmol, 82%)      Lit.:<sup>[409]</sup> 70-78%

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta = 4.24-4.17$  (m, 2H, *H*-2), 4.01 (dd,  $^2J_{1-1} = 8.1$  Hz,  $^3J_{1-2} = 6.5$  Hz, 2H, *H*-1), 3.87-3.81 (m, 1H, *H*-5), 3.70 (dd,  $^2J_{1-1} = 8.1$  Hz,  $^3J_{1-2} = 6.4$  Hz, 2H, *H*-1), 3.61-3.42 (m, 8H, *H*-3, *H*-4), 1.33 (s, 6H, *CH*3), 1.28 (s, 6H, *CH*3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta = 109.6$  (C<sub>q</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 75.6 (C<sub>t</sub>, C-2), 73.9 (C<sub>s</sub>, C-4), 73.1 (C<sub>s</sub>, C-3), 70.2 (C<sub>t</sub>, C-5), 67.4 (C<sub>s</sub>, C-1), 27.1 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 25.7 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3467 (wb, O-H Valenz.), 2985, 2873 (w, C-H Valenz.), 1456, 1370 (m, C-H Deform.), 1211 (m, alicy. C-O-C Valenz.), 1048 (s, C-O-C Valenz.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 305 (18) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 321.2 (30) [M+H]<sup>+</sup>.

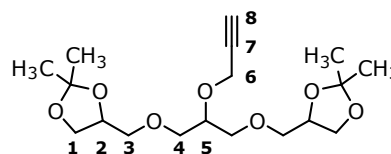
**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{15}H_{28}O_7) = 320.18$  g mol<sup>-1</sup>



ber.(%) C 56.23; H 8.81; gef.(%) C 56.67, H 9.64 .

### Synthese von (Propargyloxy)diacetaltriglycerol (**15**)<sup>[498]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 12.4 mg (310 mmol) Natriumhydrid (w/w 60 % in Mineralöl) vorgelegt und 76.5 g (239 mmol) Diacetaltriglycerol (**12**) gelöst in 180 mL trockenem Tetrahydrofuran



hinzugegeben. Nach 45 min wurden 21.3 mL (239 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) hinzugegeben und für weitere 2 h im Kältebad gerührt. Im Anschluss wurde für 21 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 400 mL Wasser hinzugegeben und jeweils dreimal mit 400 mL Dichlormethan und Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Essigsäure-ethylester:*n*-Hexan, 2:1) aufgereinigt. Es wurde ein blass gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 49.1 g (137 mmol, 57%)      Lit.:<sup>[498]</sup> 95%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 4.32 (d, <sup>4</sup>J<sub>6-8</sub> = 2.4 Hz, 2H, H-6), 4.23-4.16 (m, 2H, H-2), 4.05-3.99 (m, 2H, H-1), 3.84-3.79 (m, 1H, H-5), 3.74-3.64 (m, 2H, H-1), 3.63-3.44 (m, 8H, H-3, H-4), 2.95-2.90 (m, 1H, H-8), 1.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 109.8 (C<sub>q</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 81.6 (C<sub>q</sub>, C-7), 77.7 (C<sub>t</sub>, C-5), 75.8 (C<sub>t</sub>, C-2), 75.6 (C<sub>t</sub>, C-8), 73.3 (C<sub>s</sub>, C-3), 72.3 (C<sub>s</sub>, C-4), 67.5 (C<sub>s</sub>, C-1), 58.1 (C<sub>s</sub>, C-6), 27.3 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 25.9 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3297 (w, C≡H Valenz.), 2986, 2874 (w, C-H Valenz.), 1456, 1371 (m, C-H Deform.), 1212 (m, alicy. C-O-C Valenz.), 1050 (s, C-O-C Valenz.).

**MS(EI):** m/z (%) = 343 (32) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

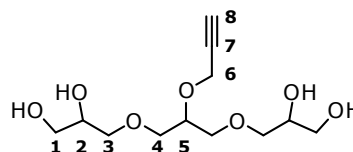
**MS(CI):** m/z (%) = 359 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** M<sub>w</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>) = 358.20 g mol<sup>-1</sup>

ber.(%) C 60.32, H 8.44; gef.(%) C 57.17, H 8.09.

### Synthese von (Propargyloxy)triglycerol (**8**)<sup>[498]</sup>

Es wurden 4.00 g (11.2 mmol) (Propargyloxy)diacetaltriglycerol (**15**) in 75.0 mL Methanol gelöst, ein Teelöffel Dowex® (50WX2 200-400, H) hinzugegeben und für 23 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein blass gelbes Öl erhalten.



Ausbeute: 2.92 g (10.5 mmol, 94%) Lit.:<sup>[498]</sup> 99%

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta = 4.32$  (d,  $^4J_{6-8} = 2.4$  Hz, 2H, *H*-6), 4.24-4.15 (m, 2H, *H*-2), 4.01 (dd,  $^2J_{1-1} = 12.7$  Hz,  $^3J_{1-2} = 6.2$  Hz, 2H, *H*-1), 3.85-3.78 (m, 1H, *H*-5), 3.73-3.66 (m, 2H, *H*-1), 3.63-3.45 (m, 8H, *H*-3, *H*-4), 2.92 (t,  $^4J_{6-8} = 2.4$  Hz, 1H, *H*-8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta = 81.4$  (C<sub>q</sub>, C-7), 77.5 (C<sub>t</sub>, C-5), 76.0 (C<sub>t</sub>, C-8), 75.6 (C<sub>t</sub>, C-2), 73.2 (C<sub>s</sub>, C-3), 72.2 (C<sub>s</sub>, C-4), 67.4 (C<sub>s</sub>, C-1), 58.0 (C<sub>s</sub>, C-6) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3362 (mb, O-H Valenz.), 3297 (m, C≡H Valenz.), 2873 (w, C-H Valenz.), 1340 (m, C-H Deform.), 1035 (m, C-O-C Valenz.).

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 279 (71) [M+H]<sup>+</sup>.

**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) = 301 [M+Na]<sup>+</sup>, 279 [M+H]<sup>+</sup>, 277 [M-H]<sup>+</sup>.

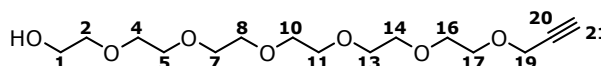
**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_7) = 278.14 \text{ g mol}^{-1}$

ber.(%) C 51.79, H 7.97; gef.(%) C 49.93, H 8.08.

## 9.2.2 Oligo(ethylenglycol)

### Synthese von (Propargyloxy)hexa(ethylenglycol) (9)

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 460 mg (11.5 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) vorgelegt und 5.00 g (17.7 mmol)



Hexa(ethylenglycol) (**16**) gelöst in 15.0 mL trockenem Tetrahydrofuran hinzugegeben. Nach 30 min Rühren wurden langsam 950  $\mu$ L (8.86 mmol) Propargylbromid (w/w 80% in Toluol) (**14**) hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 2 h im Kältebad gerührt. Im Anschluss wurde für 4 d bei Raumtemp. gerührt. Darauf folgend wurden 100 mL Wasser hinzugegeben und viermal mit 60.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol 21:1  $R_f = 0.18$ ) aufgereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.03 g (6.34 mmol, 72%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.18$  (d,  $^4J_{19-21} = 2.4$  Hz, 2H,  $H-19$ ), 3.72-3.57 (m, 24H,  $H-1$ ,  $H-2$ ,  $H-4$ ,  $H-5$ ,  $H-7$ ,  $H-8$ ,  $H-10$ ,  $H-11$ ,  $H-13$ ,  $H-14$ ,  $H-16$ ,  $H-17$ ), 2.67 (s, 1H, OH), 2.42 (t,  $^4J_{19-21} = 2.4$  Hz, 1H,  $H-21$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 79.6$  ( $C_q, C-20$ ), 74.45 ( $C_t, C-21$ ), 72.5 ( $C_s, C-2$ ), 70.6; 70.5; 70.5; 70.5; 70.4; 70.4; 70.3; 70.3, 70.3 ( $C_s, C-4, C-5, C-7, C-8, C-10, C-11, C-13, C-14, C-16$ ), 69.1 ( $C_s, C-17$ ), 61.7 ( $C_s, C-1$ ), 58.3 ( $C_s, C-19$ ) ppm.

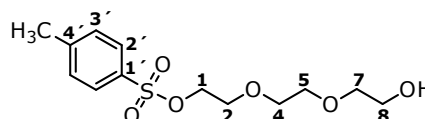
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3469 (wb, O-H Valenz.), 3244 (w,  $\text{C}\equiv\text{H}$  Valenz.), 2866 (m, aliph. C-H Valenz.), 2111 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1453 (m, C-H Deform.), 1349, 1291, 1248 (m, C-O-C Valenz), 1091 (s, C-OH Valenz.).

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 321 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_7) = 320.18 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C, 56.23, H 8.81; gef.(%) C 56.67, H 9.81.

**Synthese von Tri(ethylenglycol)monotosylat (45)<sup>[455]</sup>**

In 300 mL getrocknetem Dichlormethan wurden 48.0 g (320 mmol) Tri(ethylenglycol) (**43**) gelöst und 22.2 mL (160 mmol) trockenes Triethylamin hinzugegeben. Im Anschluss wurden 15.3 g (80.0 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid (**44**) hinzu-



gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung jeweils zweimal mit 120 mL 1 M Kaliumhydrogensulfatlösung und 5 % Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach entfernen des Lösungsmittel i. Vak wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 20.4 g (67.0 mmol, 84%) Lit.:<sup>[455]</sup> 92%

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.8$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.3$  Hz, 2H, *H*-2'), 7.38-7.30 (m, 2H, *H*-3'), 4.22-4.10 (m, 2H, *H*-1), 3.78-3.47 (m, 10H, *H*-2, *H*-4, *H*-5, *H*-7, *H*-8), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 1H, OH) ppm.

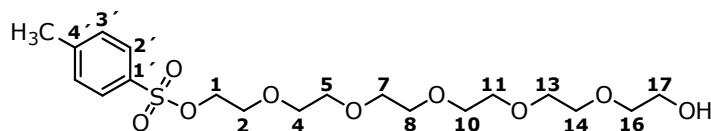
**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 144.8$  (C<sub>q</sub>, C-1'), 133.0 (C<sub>q</sub>, C-4'), 129.8 (C<sub>t</sub>, C-3'), 128.0 (C<sub>t</sub>, C-2'), 72.4; 70.8; 70.3; 69.1; 68.7; 61.8 (C<sub>s</sub>, C-1, C-2, C-4, C-5, C-7, C-8), 21.6 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3429 (wb, O-H Valenz.), 2878 (w, aliph. C-H Valenz.), 1598, 1495 (w, arom. Ring.), 1452, 1400 (w, aliph. C-H Deform.), 1351, 1173 (s, SO<sub>2</sub> Valenz.), 1096 (m, C-O-C Valenz.), 1011 (m, S=O Valenz.), 815 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 304 (0.3) [M]<sup>+</sup>.

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 305 (37) [M+H]<sup>+</sup>, 287 (31) [M-OH]<sup>+</sup>.

### Synthese von Hexa(ethylenglycol)monotosylat (**46**)



#### Variante 1 (1 eq pTsCl, 4 eq HEG)

In 50.0 mL trockenem Dichlormethan wurden 5.00 g (17.7 mmol) Hexa(ethylenglycol) (**16**) und 1.23 mL (8.85 mmol) trockenes Triethylamin gelöst. Im Anschluss wurden 844 mg (4.43 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid (**44**) hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung jeweils zweimal mit 60.0 mL 1 M Kaliumhydrogensulfatlösung und 5% Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol, 21:1,  $R_f = 0.41$ , Isolera) aufgereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.11 g (2.55 mmol, 57%)

#### Variante 2 (1 eq pTsCl, 3 eq HEG)

Unter Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 4.48 g (15.9 mmol) Hexa(ethylenglycol) (**16**) in 2.90 mL Pyridin gelöst, auf 0 °C heruntergekühlt und 1.01 g (5.29 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid (**44**) in 2.90 mL Pyridin gelöst hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde unter erneuter Kühlung durch die Zugabe von konz. Schwefelsäure ein pH Wert von 1 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser wieder in Lösung gebracht und dreimal mit 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol, 9:1,  $R_f = 0.41$ ) aufgereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.60 g (3.67 mmol, 70%)

#### Variante 3 (1 eq pTsCl, 2 eq HEG)

Unter Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 4.48 g (15.9 mmol) Hexa(ethylenglycol) (**16**) in 2.90 mL Pyridin gelöst, auf 0 °C heruntergekühlt und 1.51 g (7.93 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid (**44**) in 4.30 mL Pyridin gelöst hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde unter erneuter Kühlung durch die Zugabe von konz. Schwefelsäure ein pH Wert von 1 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser wieder in

Lösung gebracht und dreimal mit 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol, 9:1,  $R_f = 0.41$ ) aufgereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.84 g (4.22 mmol, 53%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.84\text{--}7.75$  (m, 2H,  $H\text{-}2'$ ),  $7.38\text{--}7.29$  (m, 2H,  $H\text{-}3'$ ),  $4.21\text{--}4.11$  (m, 2H,  $H\text{-}1$ ),  $3.78\text{--}3.49$  (m, 22H,  $H\text{-}2$ ,  $H\text{-}4$ ,  $H\text{-}5$ ,  $H\text{-}7$ ,  $H\text{-}8$ ,  $H\text{-}10$ ,  $H\text{-}11$ ,  $H\text{-}13$ ,  $H\text{-}14$ ,  $H\text{-}16$ ,  $H\text{-}17$ ),  $2.44$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 144.8$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1'$ ),  $133.1$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4'$ ),  $129.8$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3'$ ),  $128.0$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2'$ ),  $72.5$ ;  $70.7$ ;  $70.6$ ;  $70.6$ ;  $70.6$ ;  $70.6$ ;  $70.5$ ;  $70.3$ ;  $69.3$ ;  $68.7$ ;  $61.8$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}1$ ,  $\text{C-}2$ ,  $\text{C-}4$ ,  $\text{C-}5$ ,  $\text{C-}7$ ,  $\text{C-}8$ ,  $\text{C-}10$ ,  $\text{C-}11$ ,  $\text{C-}13$ ,  $\text{C-}14$ ,  $\text{C-}16$ ,  $\text{C-}17$ ),  $21.6$  ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

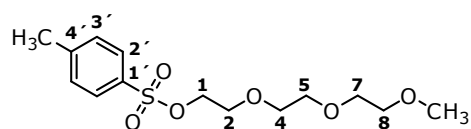
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 459 (2)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 475 (1)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 437 (82)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**MS(ESI):**  $m/z$  (%) = 475  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 459  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

### Synthese von Tri(ethylenglykol)methylethertosylat (50)

Unter Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 29.0 g (152 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid (**44**) in 83.0 mL Pyridin gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und 25.0 g (152 mmol) Tri(ethylenglykol)monomethylether (**52**) gelöst in 27.6 mL Pyridin hinzu-



gegeben. Im Anschluss wurde das Kältebad entfernt und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde unter erneuter Kühlung durch die Zugabe von konz. Schwefelsäure ein pH Wert von 1 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser wieder in Lösung gebracht und dreimal mit 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein blass gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 35.1 g (110 mmol, 71%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.79$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.5$  Hz, 2H,  $H-2'$ ),  $7.33$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.5$  Hz, 2H,  $H-3'$ ),  $4.18-4.13$  (m, 2H,  $H-1$ ),  $3.70-3.50$  (m, 10H,  $H-2$ ,  $H-4$ ,  $H-5$ ,  $H-7$ ,  $H-8$ ),  $3.36$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ),  $2.44$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 144.7$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-4'$ ),  $133.0$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-1'$ ),  $129.8$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-3'$ ),  $128.0$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-2'$ ),  $71.9$ ;  $70.7$ ;  $70.6$ ;  $70.5$ ;  $68.7$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-2$ ,  $\text{C}-4$ ,  $\text{C}-5$ ,  $\text{C}-7$ ,  $\text{C}-8$ ),  $69.2$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-1$ ),  $59.0$  ( $\text{C}_p$ ,  $\text{OCH}_3$ ),  $21.6$  ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

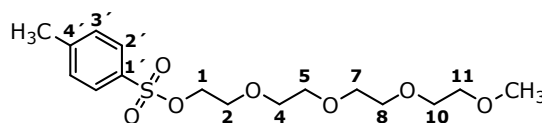
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $2878$  (w, aliph. C-H Valenz.),  $1598$ ,  $1495$  (w, arom. Ring.),  $1452$  (w, aliph. C-H Deform.),  $1354$ ,  $1175$  (s,  $\text{SO}_2$  Valenz.),  $1098$  (s, C-O-C Valenz.),  $1014$  (m, S=O Valenz.),  $816$  (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) =  $318$  (<1)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) =  $319$  (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### Synthese von Tetra(ethylen glycol)methylethertosylat (51)

Unter Kühlung durch ein Eiswasser-kältebad wurden 2.28 g (12.0 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid (**44**) in 6.50 mL Pyridin gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und 2.50 g (12.0 mmol) Tetra(ethylen glycol)monomethyl-ether (**53**) gelöst in 2.20 mL Pyridin



hinzugegeben. Im Anschluss wurde das Kältebad entfernt und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde unter erneuter Kühlung durch die Zugabe von konz. Schwefelsäure ein pH Wert von 1 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser wieder in Lösung gebracht und dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein blass gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 3.64 g (10.1 mmol, 84%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.82-7.75$  (m, 2H,  $H-2'$ ),  $7.37-7.29$  (m, 2H,  $H-3'$ ),  $4.19-4.11$  (m, 2H,  $H-1$ ),  $3.74-3.46$  (m, 14H,  $H-2$ ,  $H-4$ ,  $H-5$ ,  $H-7$ ,  $H-8$ ,  $H-10$ ,

$H-11)$ , 3.36 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.43 (s, 3H,  $CH_3$ ) ppm.

$^{13}C-NMR$  (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 144.9$  ( $C_q$ ,  $C-1'$ ), 133.2 ( $C_q$ ,  $C-4'$ ), 129.9 ( $C_t$ ,  $C-3'$ ), 128.1 ( $C_t$ ,  $C-2'$ ), 72.1 ( $C_s$ ,  $C-11$ ), 70.9; 70.7; 70.7; 70.7; 70.6; 69.4 ( $C_s$ ,  $C-2$ ,  $C-4$ ,  $C-5$ ,  $C-7$ ,  $C-8$ ,  $C-10$ ), 68.8 ( $C_s$ ,  $C-1$ ), 59.1 ( $C_p, OCH_3$ ), 21.7 ( $C_s$ ,  $CH_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2877 (w, aliph. C-H Valenz.), 1598 (w, arom. Ring.), 1452 (w, aliph. C-H Deform.), 1353, 1189 (s,  $SO_2$  Valenz.), 1097 (s, C-O-C Valenz.), 1014 (m, S=O Valenz), 816 (m, arom. C-H Deform.).

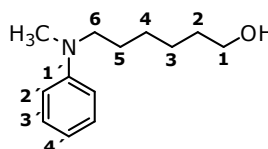
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 362 (0.4)  $[M]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 363 (34)  $[M+H]^+$ .

### 9.2.3 Anilinderivate

#### Synthese von 6-(Methylphenylamino)-1-hexanol (42)<sup>[453]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.08 g (15.1 mmol) Kaliumcarbonat und 74.3 mg (448  $\mu$ mol) Kaliumjodid vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung aus 1.60 mL (14.6 mmol) frisch destilliertem *N*-Methylanilin (**41**), 1.98 mL (14.9 mmol) 6-Chlorhexanol



(**40**) und 10.0 mL Buthanol gegeben. Nach 4 d Rühren bei 120 °C wurde auf Raumtemp. abgekühlt, die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester, 1:1,  $R_f = 0.35$ ) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.02 g (4.94 mmol, 33%) Lit.:<sup>[453]</sup> 65%

$^1H-NMR$  (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.23$  (dd,  $^3J_{2'-3'} = 8.7$  Hz,  $^3J_{3'-4'} = 7.3$  Hz, 2H,  $H-3'$ ), 6.77-6.64 (m, 3H,  $H-2'$ ,  $H-4'$ ), 3.64 (t,  $^3J_{1-2} = 6.6$  Hz, 2H,  $H-1$ ), 3.31 (t,  $^3J_{5-6} = 7.5$  Hz, 2H,  $H-6$ ), 2.92 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.64-1.53 (m, 4H,  $H-2$ ,  $H-5$ ), 1.45-1.31 (m, 4H,  $H-3$ ,  $H-4$ ), 1.26 (s, 1H,  $OH$ ) ppm.



**$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 149.4$  ( $\text{C}_q$ , C-1'), 129.2 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 115.9 ( $\text{C}_t$ , C-4'), 12.2 ( $\text{C}_t$ , C-2'), 62.9 ( $\text{C}_s$ , C-1), 52.8 ( $\text{C}_s$ , C-6), 38.3 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 32.8 ( $\text{C}_s$ , C-2), 27.0 ( $\text{C}_s$ , C-4), 26.9 ( $\text{C}_s$ , C-5), 25.7 ( $\text{C}_s$ , C-3) ppm.

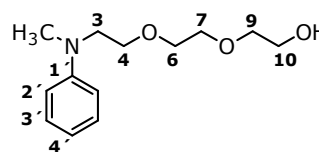
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 207.1 (19)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 208 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 207 (37)  $[\text{M}]^+$ .

### Synthese von *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin (**47**)

#### Variante 1 <sup>[457]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.29 g (16.6 mmol) Kaliumcarbonat und 57.7 mg (348  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumjodid vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung aus 1.44 mL (13.3 mmol) frisch destilliertem *N*-Methylanilin (**41**), 1.92 mL (13.3 mmol) 2-(2-(2-Chlor-ethoxy)ethoxy)ethanol (**49**) und



12.0 mL Butanol gegeben. Nach 3 d Rühren bei 145 °C wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemp. die Reaktionslösung filtriert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation ( $p = 0.2$  mbar,  $T = 150$  °C) aufgereinigt. Es wurde eine klare Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 957 mg (4.00 mmol, 30%) Lit.:<sup>[457]</sup> 63%

#### Variante 2

Zu einer Lösung aus 6.47 g (21.3 mmol) Tri(ethylenglycol)monotosylat (**45**), 6.90 mL (63.8 mmol) frisch destilliertem *N*-Methylanilin (**41**) und 32.0 mL Acetonitril wurden 354 mg (2.13 mmol) Kaliumjodid gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min auf 170 °C in der Mikrowelle erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 250 mL Dichlormethan hinzugegeben und jeweils dreimal mit 250 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan  $R_f = 0.02$ , 2. Dichlormethan:Methanol 21:1  $R_f = 0.56$ , Isolera) aufgereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 3.93 g (16.4 mmol, 77%)

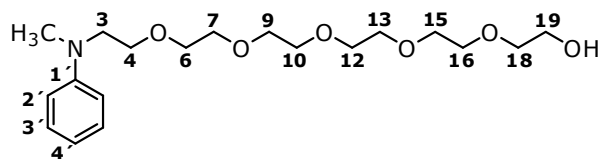
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.25\text{-}7.20$  (m, 2H,  $H\text{-}3'$ ),  $6.76\text{-}6.66$  (m, 3H,  $H\text{-}2'$ ,  $H\text{-}4'$ ),  $3.76\text{-}3.70$  (m, 2H,  $H\text{-}10$ ),  $3.70\text{-}3.57$  (m, 8H,  $H\text{-}4$ ,  $H\text{-}6$ ,  $H\text{-}7$ ,  $H\text{-}9$ ),  $3.57\text{-}3.50$  (m, 2H,  $H\text{-}3$ ),  $2.98$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $2.33$  (s, 1H,  $\text{OH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 149.2$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1'$ ),  $129.2$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3'$ ),  $116.3$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}4'$ ),  $112.1$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2'$ ),  $72.4$ ;  $70.7$ ;  $70.5$ ;  $68.6$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}4$ ,  $\text{C-}6$ ,  $\text{C-}7$ ,  $\text{C-}9$ ),  $61.8$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}10$ ),  $52.3$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}3$ ),  $38.9$  ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 239 (20)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 240 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 239 (34)  $[\text{M}]^+$ .

### Synthese von *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin (**48**)



Zu einer Lösung aus 2.00 g (4.58 mmol) Hexa(ethylenglycol)monotosylat (**46**), 1.49 mL (13.7 mmol) frisch destilliertem *N*-Methylanilin (**41**) und 14.0 mL Acetonitril wurden 76.0 mg (458  $\mu\text{mmol}$ ) Kaliumjodid gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min auf  $170^\circ\text{C}$  in der Mikrowelle erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 90.0 mL Dichlormethan hinzugegeben und jeweils dreimal mit 70.0 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan  $R_f = 0.01$ , 2. Dichlormethan:Methanol 21:1  $R_f = 0.36$ , Isolera) aufgereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.33 g (3.59 mmol, 78%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.25\text{-}7.17$  (m, 2H,  $H\text{-}3'$ ),  $6.77\text{-}6.60$  (m, 3H,  $H\text{-}2'$ ,  $H\text{-}4'$ ),  $3.74\text{-}3.69$  (m, 2H,  $H\text{-}19$ ),  $3.68\text{-}3.57$  (m, 20H,  $H\text{-}4$ ,  $H\text{-}6$ ,  $H\text{-}7$ ,  $H\text{-}9$ ,  $H\text{-}10$ ,  $H\text{-}12$ ,  $H\text{-}13$ ,  $H\text{-}15$ ,  $H\text{-}16$ ,  $H\text{-}18$ ),  $3.53$  (t,  $^3J_{3-4} = 6.2$  Hz, 2H,  $H\text{-}3$ ),  $2.97$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),

2.14 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 149.2$  ( $\text{C}_q$ , C-1'), 129.1 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 116.2 ( $\text{C}_t$ , C-4'), 112.1 ( $\text{C}_t$ , C-2'), 72.6; 70.6; 70.6; 70.6; 70.6; 70.6; 70.5; 70.5; 70.3; 68.5 ( $\text{C}_s$ , C-4, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13, C-15, C-16, C-18), 61.7 ( $\text{C}_s$ , C-19), 52.3 ( $\text{C}_s$ , C-3), 38.9 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

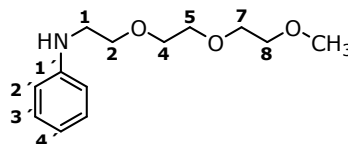
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3449 (wb, O-H Valenz), 3028 (w, arom. C-H Valenz.), 2869 (m, aliph. C-H), 1599, 1506 (m, arom. Ring.), 1451, 1349 (m, aliph. C-H Deform.), 1282 (w, C-N Valenz.), 1098 (s, C-O-C Valenz), 748, 693 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 371 (9)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 372 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 371 (25)  $[\text{M}]^+$ .

### Synthese von *N*-Tri(ethylenglycol)methyletheranilin (55)

Zu 2.11 g (6.67 mmol) Tri(ethylenglycol)methylethertosylat (**3**) und 1.83 mL (20.0 mmol) Anilin (**54**) wurden 16.0 mL Acetonitril und 111 mg (667  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumjodid gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min auf 170 °C in der Mikrowelle erhitzt. Nach



dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 160 mL Dichlormethan hinzugegeben und jeweils dreimal mit 160 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan, 2. Dichlormethan:Methanol 21:1) aufgereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde eine blass rote Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.50 g (6.27 mmol, 94%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.22$ -7.13 (m, 2H,  $H$ -3'), 6.81-6.59 (m, 3H,  $H$ -2',  $H$ -4'), 3.78-3.70 (m, 2H,  $H$ -2), 3.69-3.61 (m, 7H,  $H$ -4,  $H$ -5,  $H$ -7, NH), 3.59-3.53 (m, 2H,  $H$ -8), 3.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.31 (t,  $^3J_{1-2} = 5.3$  Hz, 2H,  $H$ -1) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 148.1$  ( $\text{C}_q$ , C-1'), 129.4 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 118.0 ( $\text{C}_t$ ,

C-4'), 113.5 (C<sub>t</sub>, C-2'), 72.1 (C<sub>s</sub>, C-8), 70.8; 70.7; 70.4 (C<sub>s</sub>, C-4, C-5, C-7), 69.6 (C<sub>s</sub>, C-2), 59.2 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 43.9 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

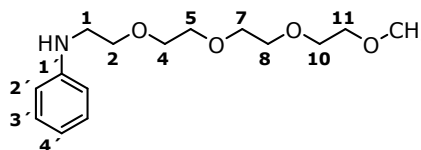
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3368 (w, N-H Valenz), 3025 (w, arom. C-H Valenz.), 2873 (m, aliph. C-H), 1602, 1503 (m, arom. Ring.), 1458, 1351, 1321 (w, aliph. C-H Deform.), 1282 (w, C-N Valenz.), 1099 (s, C-O-C Valenz), 1027 (m, S=O Valenz.), 748, 693 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):** m/z (%) = 239 (14) [M]<sup>+</sup>.

**MS(CI):** m/z (%) = 240 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### Synthese von *N*-Tetra(ethylenglycol)methyletheranilin (**56**)

Zu 1.50 g (4.13 mmol) Tetra(ethylenglycol)methylethertosylat (**51**) und 1.13 mL (12.5 mmol) Anilin (**54**) wurden 10.5 mL Acetonitril und 69.0 mg (414 μmmol) Kaliumjodid gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min auf 170 °C in der Mikrowelle erhitzt.



Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 90 mL Dichlormethan hinzugegeben und jeweils dreimal mit 90 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan, 2. Dichlormethan:Methanol 21:1) aufgereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde eine blass rote Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.14 g (4.03 mmol, 98%)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.23-7.11 (m, 2H, H-3'), 6.79-6.61 (m, 3H, H-2', H-4'), 3.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub> = 5.2 Hz, 2H, H-2), 3.69-3.60 (m, 11H, H-4, H-5, H-7, H-8, H-10, NH), 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub> = 5.2 Hz, 2H, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 148.4 (C<sub>q</sub>, C-1'), 129.3 (C<sub>t</sub>, C-3'), 117.6 (C<sub>t</sub>, C-4'), 113.24 (C<sub>t</sub>, C-2'), 72.1 (C<sub>s</sub>, C-11), 70.8; 70.8; 70.7; 70.6; 70.4 (C<sub>s</sub>, C-4, C-5, C-7, C-8, C-10), 69.7 (C<sub>s</sub>, C-2), 59.14 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 43.7 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

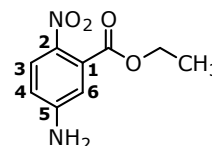
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3363 (w, N-H Valenz), 3025 (w, arom. C-H Valenz.), 2872 (m, aliph. C-H), 1602, 1501 (m, arom. Ring.), 1459, 1349, 1322 (w, aliph. C-H Deform.), 1282 (m, C-N Valenz.), 1097 (s, C-O-C Valenz), 1027 (m, S=O Valenz.), 748, 693 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 283 (8)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 284 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### Synthese von 5-Amino-2-nitro-benzoessäureethylester (80)

Zu einer Lösung bestehend aus 12.0 g (65.9 mmol) 5-Amino-2-nitrobenzoesäure (**79**) in 36.0 mL (616 mmol) Ethanol wurden 8.40 mL konz. Schwefelsäure hinzugegeben und die Reaktionslösung für 6.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung mit 25 % Ammoniaklösung neutralisiert, mit 300 mL ges. Natriumchloridlösung versetzt und viermal mit 200 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde ein brauner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 11.0 g (52.5 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 160 °C

Lit.:<sup>[499]</sup> 107.5 °C<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Anderes Herstellungsverfahren.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  = 7.91 (d, <sup>3</sup> $J_{3-4}$  = 9.1 Hz, 1H, *H*-3), 6.68 (dd, <sup>3</sup> $J_{3-4}$  = 9.1 Hz, <sup>4</sup> $J_{4-6}$  = 2.2 Hz, 1H, *H*-4), 6.61 (d, <sup>4</sup> $J_{4-6}$  = 2.2 Hz, 1H, *H*-6), 4.34 (q, <sup>3</sup> $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$  = 7.1 Hz, 2H, *CH*<sub>2</sub>), 1.34 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$  = 7.1 Hz, 3H, *CH*<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  = 169.3 (*C*<sub>q</sub>, C=O), 156.1 (*C*<sub>q</sub>, *C*-5), 135.4 (*C*<sub>q</sub>, *C*-2), 134.2 (*C*<sub>q</sub>, *C*-1), 128.3 (*C*<sub>t</sub>, *C*-3), 114.4 (*C*<sub>t</sub>, *C*-4), 112.9 (*C*<sub>t</sub>, *C*-6), 63.15 (*C*<sub>s</sub>, *CH*<sub>2</sub>), 14.2 (*C*<sub>p</sub>, *CH*<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3384 (m, N-H Valenz), 1723 (m, C=O Valenz.), 1621 (m,

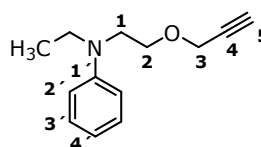
arom C=C Valenz), 1586 (m, N-H Deform.), 1516 (m, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1504, 1487 (m, arom. Ring.), 1470 (w, CH<sub>2</sub> Deform.), 1450, 1371 (m, CH<sub>3</sub> Deform.), 1310 (s, OC-O-C Valenz.), 1255 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 825 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 210 (100) [M]<sup>+</sup>.

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 211 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 210 (34) [M]<sup>+</sup>.

### Synthese von *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)anilin (**84**)

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 2.18 mg (90.8 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) vorgelegt und 10.0 g (60.5 mmol) 2-(*N*-Ethylanilino)ethanol (**83**) gelöst in 46.0 mL trockenem Tetrahydro-



furan hinzugegeben und für 30 min gerührt. Nach der Zugabe von 9.8 mL (88.0 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) wurde die Reaktionslösung für weitere 2 h im Kältebad gerührt. Nach weiteren 24 h Rühren bei Raumtemp. wurden 130 mL Wasser hinzugegeben und dreimal mit 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan  $R_f = 0.77$ ) aufgereinigt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 9.28 g (45.7 mmol, 76%)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.25-7.19 (m, 2H, *H*-3'), 6.71 (d, <sup>3</sup> $J_{2'-3'}$  = 8.1 Hz, 2H, *H*-2'), 6.67 (t, <sup>3</sup> $J_{3'-4'}$  = 7.2 Hz, 1H, *H*-4'), 4.17 (d, <sup>4</sup> $J_{3-5}$  = 2.4 Hz, 2H, *H*-3), 3.70 (t, <sup>3</sup> $J_{1-2}$  = 6.4 Hz, 2H, *H*-2), 3.53 (t, <sup>3</sup> $J_{1-2}$  = 6.4 Hz, 2H, *H*-1), 3.43 (q, <sup>3</sup> $J_{CH_2-CH_3}$  = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (t, <sup>4</sup> $J_{3-5}$  = 2.4 Hz, 1H, *H*-5), 1.17 (t, <sup>3</sup> $J_{CH_2-CH_3}$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 147.7 (C<sub>q</sub>, C-1'), 129.3 (C<sub>t</sub>, C-3'), 115.8 (C<sub>t</sub>, C-4'), 111.9 (C<sub>t</sub>, C-2'), 79.7 (C<sub>q</sub>, C-4), 74.5 (C<sub>t</sub>, C-5), 67.7 (C<sub>s</sub>, C-2), 58.5 (C<sub>t</sub>, C-3), 49.9 (C<sub>t</sub>, C-1), 45.4 (C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 12.1 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3285(m, C≡H Valenz.), 2969, 2868(m, aliph. C-H), 2117(w,

$\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1597, 1504(s, arom. Ring.), 1391, 1352(m, aliph. C-H Deform.), 1193(m, C-N Valenz.), 1098(s, C-O-C Valenz.), 745, 692(s, arom. C-H Deform.).

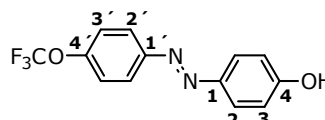
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 203 (11)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 204 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 203 (20)  $[\text{M}]^+$ .

## 9.2.4 Azobenzole mit hydrophiler oder hydrophober Kopfgruppe

### Synthese von 4-((4-(Trifluormethoxy)phenyl)azo)phenol (**17**)<sup>[432]</sup>

In einem Eiswasserkältebad wurden 2.17 g (12.3 mmol) 4-(Trifluormethoxy)anilin (**18**) in 6.80 mL halbkonz. Schwefelsäure auf 0 °C heruntergekühlt. Eine Lösung bestehend aus 6.80 mL Wasser und 1.18 g (17.1 mmol) Natriumnitrit (**22**)



wurde hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 10 min im Kältebad gerührt und im Anschluss 1.23 g (13.1 mmol) Phenol (**19**), 491 mg (12.3 mmol) Natriumhydroxid und 7.67 g (72.4 mmol) Natriumcarbonat gelöst in 44.3 mL Wasser zugegeben, sodass die Reaktionstemp. weiter unter 5 °C lag. Darauf folgend wurde das Kältebad entfernt und die Lösung für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 5.00 g (85.6 mmol) Natriumchlorid hinzugegeben, für weitere 10 min gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.57 g (9.11 mmol, 74%) Lit.:<sup>[432]</sup> 70%

Schmelzpunkt: 117 °C Lit.:<sup>[432]</sup> 116.5-117.5 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.86-7.90 (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 7.33 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>2-3</sub> = 8.4 Hz, 2H, *H*-3), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>2'-3'</sub> = 8.7 Hz, 2H, *H*-3'), 5.29 (s, 1H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 158.5 (C<sub>q</sub>, C-4'), 150.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 150.5 (C<sub>q</sub>, C-4), 147.0 (C<sub>q</sub>, C-1'), 125.2 (C<sub>t</sub>, C-2'), 121.3 (C<sub>t</sub>, C-3), 120.4 (C<sub>q</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>CF<sub>3</sub>-F</sub> = 8.7 Hz, CF<sub>3</sub>), 115.9 (C<sub>t</sub>, C-3') ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3387(b, O-H Valenz.), 3059(w, arom. C-H Valenz.),

1591, 1495 (m, arom. Ring.), 1197 (s, arom. C-O Valenz), 864, 841 (s, arom. C-H Deform.), 548 (s, aliph. C-F).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 282 (100)  $[M]^+$ , 161 (36)  $[M-C_6H_5OCF_3]^+$ .

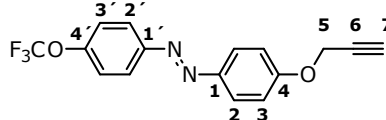
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 283 (100)  $[M+H]^+$ , 282 (13)  $[M]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{13}H_9F_3N_2O_2) = 282.06 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 55.33, H 3.21, N 9.93; gef.(%) C 55.95, H 3.02, N 9.99.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 348 nm}) = 19832.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethoxy)phenyl)diazen (1)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (3.55 mmol) 4-((4-(Trifluormethoxy)phenyl)azo)phenol (**17**) und 735 mg (5.32 mmol) Kaliumcarbonat in 10.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach



der Zugabe von 500  $\mu\text{L}$  (4.25 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) wurde die Reaktionslösung für 24 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. abgekühlt, 50.0 mL Essigsäureethylester hinzugegeben und die Reaktionslösung mit 10.0 mL Wasser gewaschen. Im Anschluss wurde die wäs. Phase dreimal mit 25.0 mL Essigsäureethylester, die vereinigten org. Phasen mit 30.0 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.09 g (3.42 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 99 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.95\text{-}7.90$  (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 7.34 (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.3$  Hz, 2H, *H*-3'), 7.10 (d,  $^3J_{2-3} = 9.0$  Hz, 2H, *H*-3), 4.78 (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H, *H*-5), 2.57 (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 1H, *H*-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 160.1$  (*C*<sub>q</sub>, *C*-4), 150.9 (*C*<sub>q</sub>, *C*-4'), 150.5 (*C*<sub>q</sub>, *C*-1'), 147.3 (*C*<sub>q</sub>, *C*-1), 124.8 (*C*<sub>t</sub>, *C*-2'), 124.0 (*C*<sub>t</sub>, *C*-2), 121.5 (*C*<sub>d</sub>,  $^1J_{CF_3-F} = 579.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), 121.3 (*C*<sub>t</sub>, *C*-8), 115.2 (*C*<sub>t</sub>, *C*-3), 77.9 (*C*<sub>q</sub>, *C*-6), 76.0 (*C*<sub>t</sub>, *C*-7), 56.0 (*C*<sub>s</sub>, *C*-5)



ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3279 (m,  $\equiv\text{C-H}$  Valenz.), 2133 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1666 (w, arom.  $\text{C}=\text{C}$  Valenz), 1596, 1494 (m, arom. Ring.), 1454 (w,  $\text{CH}_2$  Deform.) 1203, 1165 (s,  $\text{C-O-C}$  Valenz.), 841, 811 (s, arom.  $\text{C-H}$  Deform.), 552 (s, aliph.  $\text{C-F}$  Valenz.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 320 (97)  $[\text{M}]^+$ .

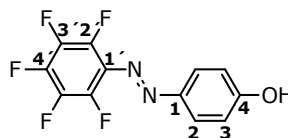
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 321 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 320 (15).  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2) = 320.08 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 60.00, H 3.46, N 8.75; gef.(%) C 59.8, H 3.60, N 8.65.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 343 nm}) = 21289.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von 4-(2-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)diazenyl)phenol (**20**)<sup>[434]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  mit einem Acetontrockeneiskältebad wurden 2.63 g (22.5 mmol) Nitrosonium-tetrafluorborat (**23**) in 60.0 mL trockenem Acetonitril gelöst. Es wurden 3.17 g (17.3 mmol) Pentafluoranilin (**21**) in



10 mL Acetonitril gelöst und über einen Zeitraum von 30 min hinzuge tropft, sodass die Reaktionstemp. nicht über  $-30^\circ\text{C}$  stieg. Nach beendeter Zugabe wurde für 1 h bei dieser Temp. gerührt. Im Anschluss wurde 6.52 g (69.3 mmol) Phenol (**19**), gelöst in 10.0 mL Acetonitril, innerhalb von 5 min hinzugegeben. Nach weiteren 30 min wurde das Kältebad entfernt und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde viermal mit 135 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus 2.00 mL eines Ethanol-Wassergemisch (Ethanol:Wasser, v:v; 1:1) umkristallisiert und der ausgefallene Feststoff mit 300 mL Wasser gewaschen. Es wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.90 g (17.0 mmol, 98%) Lit.:<sup>[434]</sup> 40%

Schmelzpunkt:  $140^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.93\text{-}7.85$  (m, 2H,  $H\text{-}2$ ),  $7.00\text{-}6.63$  (m, 2H,  $H\text{-}3$ ), 5.60 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 160.0$  ( $\text{C}_q$ , C-4), 147.7 ( $\text{C}_q$ , C-1), 125.8 ( $\text{C}_t$ , C-2), 116.1 ( $\text{C}_t$ , C-3) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3586, 3422 (w, O-H Valenz.), 1644 (w, arom. C=C Valenz.), 1588, 1509 (m, arom. Ring.), 1228 (m, arom. C-O Valenz.), 1210 (m, arom. C-F Valenz.), 842, 818 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 288 (100)  $[\text{M}]^+$ , 287.0 (3)  $[\text{M-H}]^+$ .

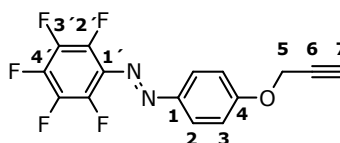
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 289 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 288 (25)  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_5\text{N}_2\text{O}) = 288.03 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 50.01, H 1.75, N 9.72; gef.(%) C 49.67, H 1.91, N 9.29.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 351 nm}) = 22026.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (24)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 535 mg (3.88 mmol) Kaliumcarbonat und 745 mg (2.59 mmol) 4-(2-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)-diazenyl)phenol (**20**) in 7.00 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Anschließend wurden 333  $\mu\text{L}$  (3.10 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) zugegeben und die Reaktionslösung für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 35.0 mL Essigsäureethylester hinzugegeben und die Reaktionslösung mit 7.00 mL Wasser gewaschen. Im Anschluss wurde die wäs. Phase dreimal mit 18.0 mL Essigsäureethylester und die vereinigten org. Phasen mit 21.0 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 801 mg (2.45 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: 108 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.97\text{-}7.93$  (m, 2H, H-2), 7.13-7.09 (m,

2H, *H*-3), 4.80 (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H, *H*-5), 2.58 (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H, *H*-7) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 161.4$  ( $\text{C}_q$ , *C*-4), 148.0 ( $\text{C}_q$ , *C*-1), 125.4 ( $\text{C}_t$ , *C*-2), 115.3 ( $\text{C}_t$ , *C*-3), 77.7 ( $\text{C}_q$ , *C*-6), 76.3 ( $\text{C}_t$ , *C*-7), 56.1 ( $\text{C}_s$ , *C*-5) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3293 (w,  $\equiv\text{C-H}$ ), 1644 (w, arom.  $\text{C}=\text{C}$  Valenz.), 1601, 1580 (m, arom. Ring.), 1447 (m,  $\text{CH}_2$  Deform.), 1298, 1242 (s,  $\text{C-O-C}$  Valenz.), 1146 (s, arom.  $\text{C-F}$  Valenz.), 845, 823 (s, arom.  $\text{C-H}$  Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 326 (84)  $[\text{M}]^+$ , 131 (100)  $[\text{M-N}_2\text{C}_6\text{F}_5]^+$ .

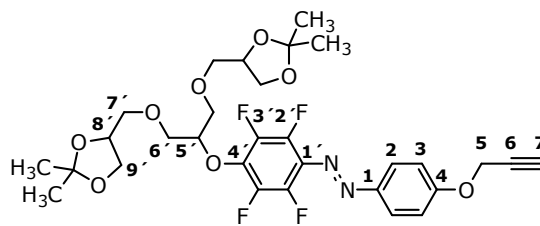
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 327 (100)  $[\text{M+H}]^+$ , 326 (18)  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_2\text{O}) = 326.05 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 55.23, H 2.16, N 8.59; gef.(%) C 56.1, H 0.013, N 8.36.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\varepsilon(\lambda_{\text{max}} 346 \text{ nm}) = 20357.9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von 1-(4-(Diisopropylidenketalacetal-triglyceroxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazen (29)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 65.2 mg (1.63 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) vorgelegt und eine Lösung aus 432 mg (1.35 mmol) acetalgeschütztes Triglycerol **12** und 400 mg (1.23 mmol) 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (**24**) in



30.0 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Nach 4 d Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit 85.0 mL Wasser versetzt, jeweils dreimal mit 200 mL Dichlormethan und 300 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Chloroform  $R_f = 0.07$ , 2. Diethylether  $R_f = 0.81$ ) aufgereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein ockerfarbenes Öl erhalten.

Ausbeute: 496 mg (792  $\mu\text{mol}$ , 64%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.97\text{-}7.89$  (m, 2H,  $H\text{-}2$ ),  $7.14\text{-}7.07$  (m, 2H,  $H\text{-}3$ ),  $4.79$  (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H,  $H\text{-}5$ ),  $4.65\text{-}4.56$  (m, 1H,  $H\text{-}5'$ ),  $4.28\text{-}4.16$  (m, 2H,  $H\text{-}8'$ ),  $4.10\text{-}3.98$  (m, 2H,  $H\text{-}9'$ ),  $3.91\text{-}3.77$  (m, 4H,  $H\text{-}6'$ ),  $3.74\text{-}3.65$  (m, 2H,  $H\text{-}9'$ ),  $3.64\text{-}3.47$  (m, 4H,  $H\text{-}7'$ ),  $2.57$  (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 1H,  $H\text{-}7$ ),  $1.44\text{-}1.38$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.37\text{-}1.31$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 161.2$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4$ ),  $148.3$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1$ ),  $125.3$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2$ ),  $115.4$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3$ ),  $109.6$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $83.2$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}5'$ ),  $77.9$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}6$ ),  $76.4$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}7$ ),  $74.7$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}8'$ ),  $72.8$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}7'$ ),  $71.4$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}6'$ ),  $66.7$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}9'$ ),  $56.2$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}5$ ),  $26.9$ ;  $25.5$  ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

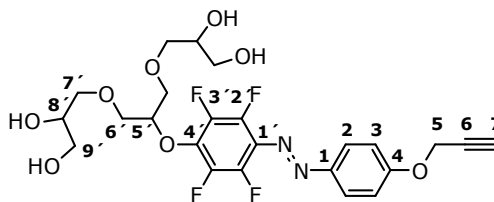
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3294$  (w,  $\equiv\text{C-H}$ ),  $2986$ ,  $2935$ ,  $2875$  (w, aliph. C-H Valenz.),  $2122$  (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.)  $1640$  (w, arom.  $\text{C}=\text{C}$  Valenz.),  $1598$ ,  $1418$  (m, arom. Ring.),  $1491$  (s,  $\text{CH}_2$  Deform.),  $1221$ ,  $1249$ ,  $1018$  (s, C-O-C Valenz.),  $838$  (s, arom. C-H Deform.),  $517$  (m, arom. C-F Valenz.).

**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) =  $649$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ ,  $627$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_8) = 626.23$  g mol $^{-1}$   
ber.(%) C 57.50, H 5.47, N 4.47; gef.(%) C 57.73, H 5.93, N 4.46.

### Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(triglyceroxy)phenyl)diazan (30)

Es wurden  $254$  mg ( $405$   $\mu\text{mol}$ ) des acetal-geschützten Azobenzols **29** in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus jeweils  $5.00$  mL konz. Essigsäure, Wasser und Methanol, für  $4$  d unter Rühren auf  $40$  °C erhitzt. Darauf folgend wurden  $75.0$  mL Wasser hinzugegeben und viermal mit



$150$  mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein ockerfarbener viskoser Feststoff erhalten.

Ausbeute:  $216$  mg ( $396$   $\mu\text{mol}$ ,  $98\%$ )

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 8.07\text{-}7.86$  (m, 2H,  $H\text{-}2$ ),  $7.31\text{-}7.17$  (m, 2H,  $H\text{-}3$ ),  $4.96$  (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H,  $H\text{-}5$ ),  $4.80\text{-}4.41$  (m, 1H,  $H\text{-}5'$ ),  $3.90\text{-}3.39$  (m, 14H,  $H\text{-}6'$ ,  $H\text{-}7'$ ,  $H\text{-}8'$ ,  $H\text{-}9'$ ),  $3.17$  (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 1H,  $H\text{-}7$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 162.5$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4$ ),  $149.0$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1$ ),  $125.9$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2$ ),  $116.6$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3$ ),  $84.4$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}5'$ ),  $79.2$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}6$ ),  $77.8$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}7$ ),  $74.1$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}7'$ ),  $72.0$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}6'$ ),  $71.9$  ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}8'$ ),  $64.4$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}9'$ ),  $56.9$  ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}5$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3303$  (wb, O-H Valenz.),  $2873$  (w, aliph. C-H Valenz.),  $2161$  (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.),  $1640$  (w, arom.  $\text{C}=\text{C}$  Valenz.),  $1597$  (m, arom. Ring.),  $1502$  (s,  $\text{CH}_2$  Deform.),  $1244$ ,  $1013$  (s, C-O-C Valenz.),  $838$  (s, arom. C-H Deform.),  $599$  (m, arom. C-F Valenz.).

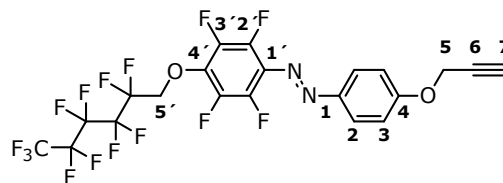
**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) =  $569$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $547$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_8) = 546.16 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 52.75, H 4.80, N 5.13; gef.(%) C 51.46, H 4.72, N 4.96.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 350 nm}) = 26543.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1H,1H-perfluorhexyloxy)phenyl)diazen) (27)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden  $301 \text{ mg}$  ( $920 \mu\text{mol}$ ) 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (**24**),  $304 \text{ mg}$  ( $1.01 \text{ mmol}$ ) 1H,1H-Perfluor-1-hexanol (**25**) und  $50.7 \text{ mg}$  ( $1.26 \text{ mmol}$ ) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) in  $10.0 \text{ mL}$  Tetrahydrofuran gelöst. Nach 5 d Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit  $30.0 \text{ mL}$  Wasser versetzt, mit Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 98.0 mg (162  $\mu$ mol, 18%)

Schmelzpunkt: 85 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.01-7.88 (m, 2H, H-2), 7.20-7.06 (m, 2H, H-3), 4.90 (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H, H-5), 4.72 (t,  $^3J_{5'-F} = 12.9$  Hz, 2H, H-5'), 2.58 (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 1H, H-7) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 161.3 ( $\text{C}_q$ , C-4), 148.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 125.3 ( $\text{C}_t$ , C-2), 115.3 ( $\text{C}_t$ , C-3), 77.7 ( $\text{C}_q$ , C-6), 76.2 ( $\text{C}_t$ , C-7), 70.0 ( $\text{C}_s$ , C-5'), 56.1 ( $\text{C}_s$ , C-5) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -80.76; -80.77; -80.79 ( $\text{CF}_3$ ), -120.64; -122.91; -123.33; -126.17 ( $\text{CF}_2$ ), -151.09; -151.13; -157.16; -157.20 ( $\text{CF}$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3275 (w,  $\equiv\text{C-H}$ ), 2134 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1597, 1450 (m, arom. Ring.), 1490 (s,  $\text{CH}_2$  Deform.), 1366 (w, aliph. C-F Valenz.), 1197, 1139 (s, C-O-C Valenz.), 1155 (s, arom. C-F Valenz.), 718 (s, arom. C-H Deform.).

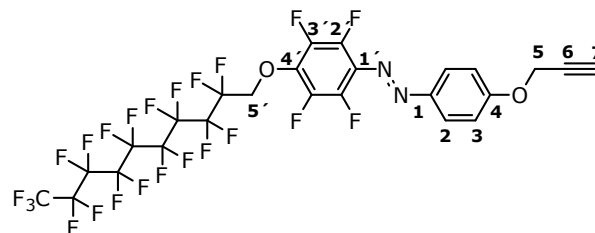
**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) = 607 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{21}\text{H}_9\text{F}_{15}\text{N}_2\text{O}_2) = 606.04 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 41.60, H 1.50, N 4.62; gef.(%) C 41.10, H 1.47, N 4.62.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 347 nm}) = 18996.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1H,1H-perfluordecyloxy)phenyl)diazenyl) (28)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 302 mg (927  $\mu$ mol) 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen (24), 508 mg (1.02 mmol) 1H,1H-Perfluor-1-decanol (26) und 48.0 mg (1.20 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) in 10.0 mL Tetrahydrofuran



gelöst. Nach 5 d Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit 30.0 mL Wasser versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 331 mg (411  $\mu\text{mol}$ , 45%)

Schmelzpunkt: 95 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.05-7.82 (m, 2H, H-2), 7.21-7.07 (m, 2H, H-3), 4.80 (d,  $^4J_{5-7}$  = 2.4 Hz, 2H, H-5), 4.72 (t,  $^3J_{5'-F}$  = 12.3 Hz, 2H, H-5'), 2.57 (t,  $^4J_{5-7}$  = 2.4 Hz, 1H, H-7) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 161.5 ( $\text{C}_q$ , C-4), 148.2 ( $\text{C}_q$ , C-1), 125.5 ( $\text{C}_t$ , C-2), 115.5 ( $\text{C}_t$ , C-3), 77.8 ( $\text{C}_q$ , C-6), 76.4 ( $\text{C}_t$ , C-7), 70.7 ( $\text{C}_s$ , C-5'), 56.2 ( $\text{C}_s$ , C-5) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -80.81; -80.83; -80.85 ( $\text{CF}_3$ ), -120.45; -120.63; -121.87; -121.81; -121.91; -122.74; -123.14; -126.16 ( $\text{CF}_2$ ), -151.14; -151.17; -157.22; -157.22 ( $\text{CF}$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3279 (w,  $\equiv\text{C-H}$ ), 1598, 1451 (m, arom. Ring.), 1492 (s,  $\text{CH}_2$  Deform.), 1340 (w, aliph. C-F Valenz.), 1199, 1149 (s, C-O-C Valenz.), 1059 (m, arom. C-F Valenz.), 835 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) = 807  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

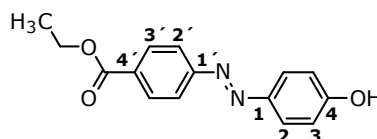
**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{25}\text{H}_9\text{F}_{23}\text{N}_2\text{O}_2)$  = 806.03  $\text{g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 37.24, H 1.13, N 3.47; gef.(%) C 35.45, H 1.04, N 3.24.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 344 nm})$  = 14527.8  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

## 9.2.5 Azobenzole für RGD Monolayer

### Synthese von 4-Hydroxyazobenzol-4-benzoesäureethylester (**71**)<sup>[491]</sup>

Es wurden 10.0 g (60.5 mmol) 4-Aminobenzoesäureethylester (**70**) gelöst in 90.0 mL verd. Salzsäure (v:v, konz. HCl:H<sub>2</sub>O, 1:3) vorgelegt und auf 0 °C mit einem Eiswasserkältebad heruntergekühlt. Eine Lösung bestehend aus 36.0 mL Wasser und 5.00 g (72.5 mmol) Natriumnitrit (**22**) wurde innerhalb von 30 min hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C blieb. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 30 min im Kältebad gerührt und im Anschluss 6.84 g (72.5 mmol) Phenol (**19**) gelöst in 15.0 mL Wasser zugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach 1 h Rühren im Kältebad wurde die Reaktionslösung auf einen pH-Wert von 8 mit 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung eingestellt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus 45.0 mL Ethanol umkristallisiert und der erhaltene rote Feststoff mit Wasser gewaschen.



Ausbeute: 13.6 g (50.3 mmol, 83%)      Lit.:<sup>[491]</sup> 65%

Schmelzpunkt: 161 °C                      Lit.:<sup>[491]</sup> 162 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.18 (d,  $^3J_{2'-3'}$  = 8.4 Hz, 2H, H-3'), 7.96-7.85 (m, 4H, H-2, H-2'), 6.98 (d,  $^3J_{2-3}$  = 8.7 Hz, 2H, H-3), 5.91 (s, 1H, OH), 4.43 (q,  $^3J_{CH_2-CH_3}$  = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43 (t,  $^3J_{CH_2-CH_3}$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 166.5 (C<sub>q</sub>, C=O), 159.3 (C<sub>q</sub>, C-4), 155.3 (C<sub>q</sub>, C-1'), 147.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 130.8 (C<sub>q</sub>, C-4'), 130.6 (C<sub>t</sub>, C-3'), 125.5 (C<sub>t</sub>, C-2), 122.3 (C<sub>t</sub>, C-2'), 116.0 (C<sub>t</sub>, C-3), 61.4 (C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 14.3 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3378 (bm, O-H Valenz.), 2978 (w, aliph. C-H Valenz.), 1694 (m, C=O valenz.), 1590, 1505 (m, arom. Ring), 1429 (m, CH<sub>2</sub> Deform.), 1402, 1369 (m, CH<sub>3</sub> Deform.), 1276 (s, OC-O-C Valenz.), 1224 (s, arom. C-OH Valenz.), 860, 845 (s, arom. C-H Deform).

**MS(EI):** m/z (%) = 270 (65) [M]<sup>+</sup>.



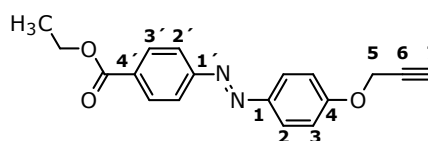
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 271 (100)  $[M+H]^+$ , 270 (2)  $[M]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{15}H_{14}N_2O_3) = 270.10 \text{ g mol}^{-1}$

ber.(%) C 66.66, H 5.22, N 10.36; gef.(%) C 66.40, H 5.22, N 10.38.

### Synthese von Ethylester-4-(2-(4-(Propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (72)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.00 g (18.5 mmol) Ethylester-4-(2-(4-hydroxyphenyl)diazenyl)benzoesäure (**71**) und 3.83 g (27.7 mmol) Kaliumcarbonat in 24.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Es wurden 2.40 mL (22.2 mmol)



Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 21 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 120 mL Essigsäureethylester hinzugegeben und die Reaktionslösung mit 48 mL Wasser gewaschen. Im Anschluss wurde die wäs. Phase dreimal mit 80.0 mL Essigsäureethylester und die vereinigten org. Phasen mit 80.0 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.75 g (18.5 mmol, quant.)

Schmelzpunkt: 106 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.17$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.8$  Hz, 2H, *H*-3'), 7.95 (d,  $^3J_{2-3} = 9.1$  Hz, 2H, *H*-2), 7.90 (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.8$  Hz, 2H, *H*-2'), 7.10 (d,  $^3J_{2-3} = 9.1$  Hz, 2H, *H*-3), 4.78 (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H, *H*-5), 4.41 (q,  $^3J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.1$  Hz, 2H, *CH*2), 2.57 (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 1H, *H*-7), 1.42 (t,  $^3J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.1$  Hz, 3H, *CH*3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 166.1$  ( $C_q$ , C=O), 160.4 ( $C_q$ , C-4), 155.2 ( $C_q$ , C-1'), 147.5 ( $C_q$ , C-1), 131.7 ( $C_q$ , C-4'), 130.5 ( $C_t$ , C-3'), 125.0 ( $C_t$ , C-2), 122.3 ( $C_t$ , C-2'), 115.2 ( $C_t$ , C-3), 77.9 ( $C_q$ , C-6), 77.1 ( $C_t$ , C-7), 61.2 ( $C_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $C_s$ , C-5), 14.3 ( $C_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3253 (m,  $\equiv\text{C-H}$  Valenz.), 2989, 2923 (w, aliph. C-H Valenz.), 2128 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1702 (s, C=O Valenz.), 1671 (m, arom. C=C), 1599, 1498 (m, arom. Ring), 1404, 1372 (m, C-H Deform.), 1271 (s, OC-O-C Valenz), 1097,

1009 (s, C-O-C Valenz.), 865, 823 (s, arom. C-H Valenz.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 308 (71)  $[M]^+$ .

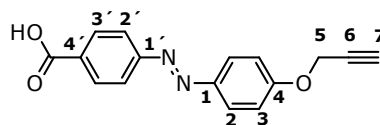
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 309 (100)  $[M+H]^+$ , 308 (18)  $[M]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{18}H_{16}N_2O_3) = 308.12 \text{ g mol}^{-1}$

ber.(%) C 70.12, H 5.23, N 9.09; gef.(%) C 68.96, H 5.19, N 9.06 .

### Synthese von 4-(2-(4-(Propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (73)

In 33.0 ml einer wäs. Acetonitrillösung (v:v, MeCN:H<sub>2</sub>O, 3:1) wurden 2.88 g (10.3 mmol) Ethylester-4-(2-(4-(Propargyloxy)phenyl)-



diazenyl)benzoesäure (**72**) und 6.46 g (154 mmol) Lithiumhydroxid Monohydrat gelöst. Die Lösung wurde für

2 d auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung mit 20.0 mL verd. Salzsäure (v:v, konz. HCl:H<sub>2</sub>O, 1:2) neutralisiert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 2.28 g (8.16 mmol, 79%)

Schmelzpunkt: > 320 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta = 8.09$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.7$  Hz, 2H, H-3'), 7.93 (d,  $^3J_{2-3} = 9.1$  Hz, 2H, H-2), 7.85 (d,  $^3J_{2'-3'} = 8.7$  Hz, 2H, H-2'), 7.15 (d,  $^3J_{2'-3'} = 9.1$  Hz, 2H, H-3'), 4.84 (d,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 2H, H-5), 3.01 (t,  $^4J_{5-7} = 2.4$  Hz, 1H, H-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta = 174.1$  (C<sub>q</sub>, C=O), 161.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 155.2 (C<sub>q</sub>, C-1'), 148.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 140.5 (C<sub>q</sub>, C-4'), 131.2 (C<sub>t</sub>, C-3'), 125.7 (C<sub>t</sub>, C-2), 122.9 (C<sub>t</sub>, C-2'), 116.4 (C<sub>t</sub>, C-3), 79.3 (C<sub>q</sub>, C-6), 77.2 (C<sub>q</sub>, C-7), 56.9 (C<sub>s</sub>, C-5) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3289 (m, ≡C-H Valenz.), 2962 (w, aliph. C-H Valenz.), 1686 (w, arom. C=C), 1597 (s, C=O Valenz.), 1552, 1498 (m, arom. Ring), 1401, 1236 (m, C-H Deform.), 1104, 1011 (s, C-O-C Valenz.), 840, 793 (s, arom. C-H Valenz.).

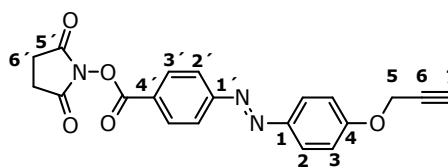
**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3) = 280.08 \text{ g mol}^{-1}$

ber.(%) C 68.56, H 4.32, N 9.99; gef.(%) C 66.94, H 3.87, N 9.85.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH):**  $\varepsilon(\lambda_{max} \text{ 350 nm}) = 25002.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von *N*-Hydroxysuccinimidester-4-(2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (69)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.00 g (10.7 mmol) 4-(2-(4-(Propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure (73), 1.48 g (12.9 mmol) *N*-Hydroxysuccinimidin (74), 131 mg (12.9 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin (76) und



2.66 g (12.9 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (75) in einem Eiswasserkältebad in 10.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluß wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol, 19:1,  $R_f = 0.76$ ) aufgereinigt. Die verbliebenen Verunreinigungen (Dicyclohexylurea, *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid) wurden durch anschließende Umkristallisation aus Essigsäureethylester abgetrennt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.84 g (4.89 mmol, 46%)

Schmelzpunkt: 171 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.29\text{-}8.26$  (m, 2H, *H*-3'), 8.00-7.94 (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 7.14-7.09 (m, 2H, *H*-3), 4.80 (d,  $^4J_{5-7} = 2.4 \text{ Hz}$ , 2H, *H*-5), 2.93 (s, 4H, *H*-6'), 2.58 (t,  $^4J_{5-7} = 2.4 \text{ Hz}$ , 1H, *H*-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 169.1$  ( $C_q$ , *C*-5'), 161.4 ( $C_q$ , OC=O), 160.8 ( $C_q$ , *C*-4), 156.4 ( $C_q$ , *C*-1'), 147.5 ( $C_q$ , *C*-1), 131.7 ( $C_t$ , *C*-3'), 126.0 ( $C_q$ , *C*-4'), 125.3 ( $C_t$ , *C*-2), 122.8 ( $C_t$ , *C*-2'), 115.3 ( $C_t$ , *C*-3), 77.8 ( $C_q$ , *C*-6), 76.2 ( $C_t$ , *C*-7), 56.1 ( $C_s$ , *C*-5), 25.7 ( $C_s$ , *C*-6') ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3282 (m, ≡C-H Valenz.), 1765, 1726 (s, (C=O)<sub>2</sub>N Valenz.), 1597 (m, C=O Valenz.), 1495 (m, arom. Ring), 1455, 1228 (m, C-H Deform.), 1200 (s, C-N Valenz.), 1067, 1018 (s, C-O-C Valenz.), 858, 838 (s, arom. C-H Valenz.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 377 (46)  $[M]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 378 (40)  $[M+H]^+$ , 377 (14)  $[M]^+$ .

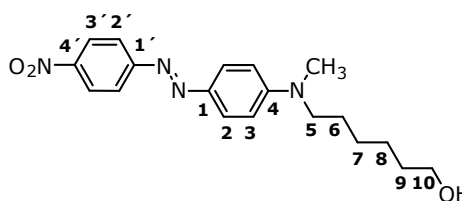
**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{20}H_{15}N_3O_5) = 377.10 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 63.66, H 4.01, N 11.14; gef.(%) C 64.54, H 4.18, N 11.35.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 357 nm}) = 26213.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

## 9.2.6 Push-Pull-Azobenzole

### Synthese von *N*-6-(Hydroxyhexyl)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol (37)

In einem Eiswasserkältebad wurden 266 mg (1.93 mmol) 4-Nitroanilin in 1.00  $\mu\text{L}$  halbkonz. Schwefelsäure auf 0 °C herunter gekühlt. Eine Lösung bestehend aus 1.00 mL Wasser und 180 mg (2.61 mmol) Natriumnitrit (**22**) wurde hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach



beendeter Zugabe wurde für weitere 10 min im Kältebad gerührt. Im Anschluss wurden 332 mg (1.60 mmol) 6-(Methylphenylamino)-1-hexanol (**42**), 77.2 mg (1.93 mmol) Natriumhydroxid und 1.21 g (11.4 mmol) Natriumcarbonat gelöst in 7.00 mL Wasser zugegeben, sodass die Reaktionstemp. weiter unter 5 °C lag. Darauf folgend wurde das Kältebad entfernt und die Lösung für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, in 250 mL Dichlormethan gelöst und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester, 1:1,  $R_f = 0.22$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 207 mg (581  $\mu\text{mol}$ , 36%)

Schmelzpunkt: 139 °C

Lit.:<sup>[453]</sup> 141-143 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.32$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 9.0$  Hz, 2H, *H*-3'), 7.90 (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 6.74 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2$  Hz, 2H, *H*-3), 3.66 (t,  $^3J_{9-10} = 6.5$  Hz, 2H, *H*-10), 3.45 (t,  $^3J_{5-6} = 7.5$  Hz, 2H, *H*-5), 3.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.63-1.72 (m, 2H,

$H-6$ ), 1.54-1.62 (m, 2H,  $H-9$ ), 1.34-1.48 (m, 4H,  $H-7$ ,  $H-8$ ), 1.29 (s, 1H,  $OH$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.9$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-1}'$ ), 152.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}$ ), 147.3 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}'$ ), 143.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-1}$ ), 126.2 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-2}$ ), 124.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3}'$ ), 122.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-2}'$ ), 111.3 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3}$ ), 62.8 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-10}$ ), 52.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-5}$ ), 38.70 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 32.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-9}$ ), 27.1 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-8}$ ), 26.9 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-6}$ ), 25.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-7}$ ) ppm.

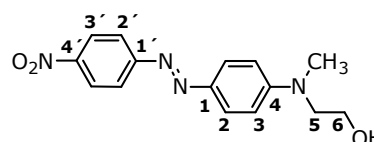
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3403 (wb, O-H Valenz.), 3101 (w, arom. C-H Valenz.), 1599, 1985 (m, arom. Ring.), 1509 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.) 1467, 1374 (m aliph. C-H Valenz.), 1326 (s, C-N Valenz), 1257 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1100 (s, C-OH Valenz), 858, 821 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 356 (42)  $[\text{M}]^+$ , 269 (100)  $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{OH}]^+$ .

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 488 nm}) = 27553.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von *N*-(2-Hydroxyethyl)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol (**34**)

In einem Eiswasserkältebad wurden 3.00 g (12.7 mmol) 4-Nitrobenzen-diazonium-tetrafluorborat (**36**), gelöst in 44.0 mL halbkonz. Essigsäure, auf 0 °C herunter gekühlt. Eine Lösung bestehend aus 8.00 mL halbkonz. Essigsäure und 1.64 mL



(11.5 mmol) 2-(Methylphenylamino)ethanol (**35**) wurde hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach beendeter Zugabe wurde für 1 h im Kältebad gerührt, das Kältebad entfernt und die Lösung für weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 75.0 mL ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.74 g (12.5 mmol, 98%)

Schmelzpunkt: 171 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.33$ -8.29 (m, 2H,  $H-3'$ ), 7.95-7.86 (m, 4H,  $H-2$ ,  $H-2'$ ), 6.86-6.80 (m, 2H,  $H-3$ ), 3.91 (t,  $^3J_{5-6} = 5.7$  Hz, 2H,  $H-6$ ), 3.66 (t,  $^3J_{5-6} = 5.7$  Hz, 2H,  $H-5$ ), 3.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 1H,  $OH$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.8$  ( $\text{C}_q$ , C-1), 153.0 ( $\text{C}_q$ , C-4), 147.6 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 144.1 ( $\text{C}_q$ , C-1), 126.3 ( $\text{C}_t$ , C-2), 124.8 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 122.8 ( $\text{C}_t$ , C-2'), 111.9 ( $\text{C}_t$ , C-3), 60.5 ( $\text{C}_s$ , C-6), 54.8 ( $\text{C}_s$ , C-5), 39.5 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3323 (wb, O-H Valenz), 1599 (w, arom. Ring.), 1506 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1370 (w, alip. C-H Deform.), 1327 (m, C-N Valenz), 1037 (s, C-OH Valenz.), 854, 817 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 300 (32)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 301 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 300 (9)  $[\text{M}]^+$ .

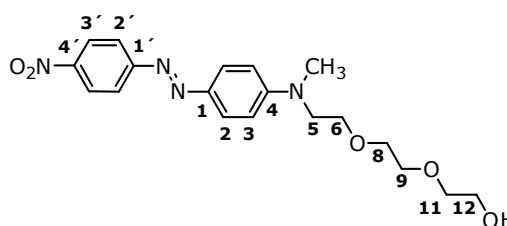
**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3) = 300.12 \text{ g mol}^{-1}$ .  
ber.(%) C 59.99, H 5.37, N 18.66; gef.(%) C 59.50, H 5.23, N 18.41.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 482 nm}) = 32140.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von *N*-Methyl-*N*-Tri(ethylenglycol)-Push-Pull-Azobenzol (**38**)

#### Variante 1

In einem Eiswasserkältebad wurden 173 mg (1.25 mmol) 4-Nitroanilin (**31**) in 900  $\mu\text{L}$  halbkonz. Schwefelsäure auf 0 °C herunter gekühlt. Eine Lösung bestehend aus 700  $\mu\text{L}$  Wasser und 116 mg (1.69 mmol) Natriumnitrit (**22**) wurde hinzugegeben,



so dass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 10 min im Kältebad gerührt und im Anschluss 309 mg (1.25 mmol) *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin (**47**), 50.0 mg (1.25 mmol) Natriumhydroxid und 768 mg (7.52 mmol) Natriumcarbonat gelöst in 4.50 mL Wasser zugegeben, sodass die Reaktionstemp. weiter unter 5 °C lag. Darauf folgend wurde das Kältebad entfernt und die Lösung für 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 150 ml Wasser gewaschen und säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Essigsäureethylester:*n*-Hexan, 4:1,  $R_f = 0.06$ , 2. Essigsäureethylester  $R_f = 0.09$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 141 mg (363  $\mu$ mol, 30%)

Schmelzpunkt: 130 °C

### Variante 2

In einem Eiswasserkältebad wurden 469 mg (1.96 mmol) 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluoroborat (**36**), gelöst in 7.00 mL halbkonz. Essigsäure, auf 0 °C herunter gekühlt. Eine Lösung bestehend aus 1.30 mL halbkonz. Essigsäure und 435 mg (1.80 mmol) *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin (**47**) wurde hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach beendeter Zugabe wurde für 1 h im Kältebad gerührt, anschließend das Kältebad entfernt und die Lösung für weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit je 10.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde der Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Aceton:Cyclohexan, 4:1) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 620 mg (1.60 mmol, 88%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.32 (d,  $J_{2'-3'} = 9.0$  Hz, 2H, *H*-3'), 7.95-7.87 (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 6.79 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2$  Hz, 2H, *H*-3), 3.76-3.57 (m, 13H, *H*-5, *H*-6, *H*-8, *H*-9, *H*-10, *H*-11, OH), 3.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 156.8 ( $\text{C}_q$ , *C*-1'), 152.5 ( $\text{C}_q$ , *C*-4'), 147.4 ( $\text{C}_q$ , *C*-4'), 143.8 ( $\text{C}_q$ , *C*-1), 126.1 ( $\text{C}_t$ , *C*-2), 124.7 ( $\text{C}_t$ , *C*-3'), 122.6 ( $\text{C}_t$ , *C*-2'), 11.5 ( $\text{C}_t$ , *C*-3), 72.4; 70.9; 70.5; 68.6; 61.8 ( $\text{C}_s$ , *C*-6, *C*-8, *C*-9, *C*-10, *C*-11), 52.2 ( $\text{C}_s$ , *C*-5), 39.4 ( $\text{C}_p$ , CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3457 (m, O-H Valenz.), 3101 (w, arom. C-H Valenz.), 2928, 2875 (m, aliph. C-H), 1587 (m, arom. Ring.), 1506 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1433, 1374 (m, aliph. C-H Deform.), 1259 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1081 (s, C-O-C Valenz.), 857, 823 (s, arom. C-H Deform.).

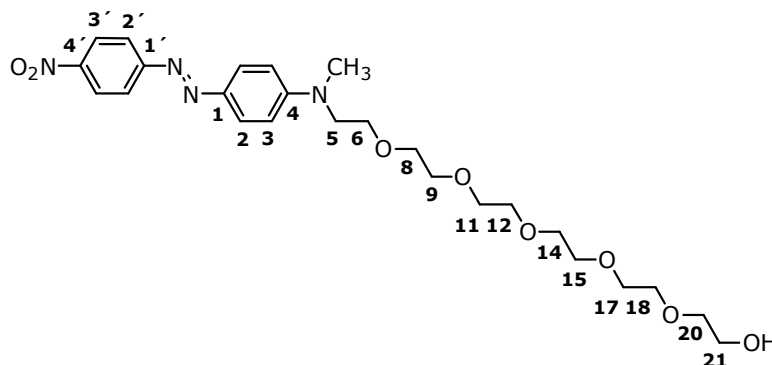
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 388 (23) [M]<sup>+</sup>.

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 389 (12) [M+H]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5) = 388.17 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 58.75, H 6.23, N 14.42; gef.(%) C 57.33, H 6.67, N 11.84.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**  $\varepsilon(\lambda_{max} 480 \text{ nm}) = 25428.8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**Synthese von *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol (39)<sup>[500], [501]</sup>**



In einem Eiswasserkältebad wurden 936 mg (3.95 mmol) 4-Nitrobenzondiazonium-tetrafluoroborat (**36**), gelöst in 14.0 mL halbkonz. Essigsäure, auf 0 °C herunter gekühlt. Eine Lösung bestehend aus 5.00 mL halbkonz. Essigsäure und 1.33 g (3.59 mmol) *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin (**48**) wurde hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach beendeter Zugabe wurde für 1 h im Kältebad gerührt, bevor das Kältebad entfernt und die Lösung für weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde mit 30.0 mL ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.72 g (3.29 mmol, 91%)      Lit.:<sup>[501]</sup> 90%

Schmelzpunkt: 49 °C      Lit.:<sup>[500]</sup> 50.9 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.34\text{-}8.28$  (m, 2H, *H*-3'), 7.94-7.87 (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 6.81-6.77 (m, 2H, *H*-3), 3.75-3.56 (m, 25H, *H*-5, *H*-6, *H*-8, *H*-9, *H*-11, *H*-12, *H*-14, *H*-15, *H*-17, *H*-18, *H*-20, *H*-21, OH), 3.15 (s, 3H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 156.8$  (C<sub>q</sub>, C-1'), 152.6 (C<sub>q</sub>, C-4), 147.4 (C<sub>q</sub>, C-4'), 143.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 126.1 (C<sub>t</sub>, C-2), 124.7 (C<sub>t</sub>, C-3'), 122.6 (C<sub>t</sub>, C-2'), 111.5 (C<sub>t</sub>, C-3), 72.6; 70.8; 70.7; 70.6; 70.6; 70.6; 70.5; 70.3; 70.3; 68.5; 61.7 (C<sub>s</sub>, C-6, C-8, C-9, C-11, C-12, C-14, C-15, C-17, C-18, C-20, C-21), 52.2 (C<sub>s</sub>, 5), 39.4 (C<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.



**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3425 (wb, O-H Valenz), 3105 (w, arom. C-H Valenz.), 2917, 2855 (m, aliph. C-H), 1601 (m, arom. Ring.), 1512 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1444, 1376 (m, aliph. C-H Deform.), 1311 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1256 (m, C-N Valenz.), 1085 (s, C-O-C Valenz), 857, 826 (s, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 520 (22)  $[\text{M}]^+$ .

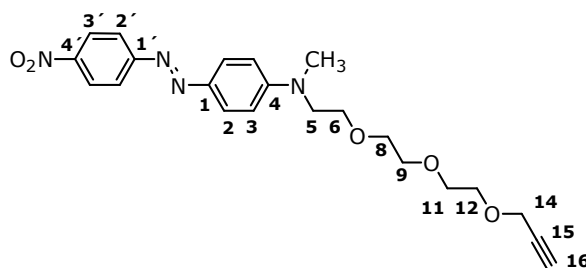
**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8) = 520.25 \text{ g mol}^{-1}$ .

ber.(%) C 57.68, H 6.97, N 10.76; gef.(%) C 55.89, H 6.70, N 10.74.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{\text{max}} 478 \text{ nm}) = 27050.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von *N*-Methyl-*N*-((Propargyloxy)tri(ethylenglycol))-Push-Pull-Azobenzol (**60**)

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 40.2 mg (1.67 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) vorgelegt und 500 mg (1.29 mmol) des Push-Pull-Azobenzols **38** in 40.0 mL trockenem Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden 140  $\mu\text{L}$  (1.29 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) zugegeben und für weitere 2 h im Kältebad gerührt. Nach weiteren 72 h Rühren bei Raumtemp. wurden 100 mL Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert, bis die wäs. Phase farblos war. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol 21:1  $R_f = 0.72$ ) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 159 mg (372  $\mu\text{mol}$ , 29%)

Schmelzpunkt: 77 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.34-8.30 (m, 2H,  $H-3'$ ), 7.94-7.87 (m, 4H,  $H-2$ ,  $H-2'$ ), 6.81-6.76 (m, 2H,  $H-3$ ), 4.19 (d,  $^4J_{14-16} = 2.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $H-14$ ), 3.74-3.62 (m, 12H,  $H-5$ ,  $H-6$ ,  $H-8$ ,  $H-9$ ,  $H-11$ ,  $H-12$ ), 3.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (t,  $^4J_{14-16} = 2.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $H-16$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.8$  ( $\text{C}_q$ , C-1'), 152.6 ( $\text{C}_q$ , C-4), 147.4 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 143.7 ( $\text{C}_q$ , C-1), 126.1 ( $\text{C}_t$ , C-2), 124.7 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 122.6 ( $\text{C}_t$ , C-2'), 111.5 ( $\text{C}_t$ , C-3), 79.6 ( $\text{C}_q$ , C-15), 74.5 ( $\text{C}_t$ , C-16), 70.8; 70.7; 70.5; 69.1; 68.6 ( $\text{C}_s$ , C-6, C-8, C-9, C-11, C-12), 58.4 ( $\text{C}_s$ , C-14), 52.2 ( $\text{C}_s$ , C-5), 39.4 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3265 (m,  $\text{C}\equiv\text{H}$  Valenz.), 2868 (m, aliph. C-H), 2116 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1600, 1513 (m, arom. Ring.), 1506(s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1373 (m, aliph. C-H Deform.), 1330 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1099 (s, C-O-C Valenz.), 857, 825 (s, arom. C-H Deform.).

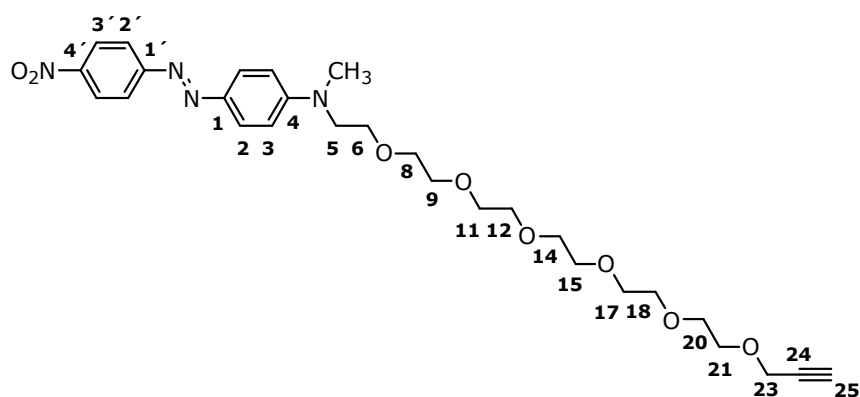
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 426 (17)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 427 (1.3)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5) = 426.19 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 61.96, H 6.15, N 13.14; gef.(%) C .

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 480 nm}) = 30418.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von *N*-Methyl-*N*-((Propargyloxy)hexa(ethylenglycol))-Push-Pull-Azobenzol (**59**)



Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 99.9 mg (2.50 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) vorgelegt und 1.00 g (1.92 mmol) *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol (**39**) gelöst in 30.0 mL trockenem Tetrahydrofuran hinzugegeben und für 30 min gerührt. Nach der Zugabe von 210  $\mu\text{L}$  (1.92 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) wurde die Reaktionslösung

für 2 h im Kältebad und im Anschluss für 66 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 150 mL Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert, bis die wäs. Phase farblos war. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol 21:1  $R_f = 0.64$ ) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde ein hochviskoses dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute: 328 g (588  $\mu\text{mol}$ , 31%)

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.33$  (d,  $^3J_{2'-3'} = 9.0$  Hz, 2H,  $H-3'$ ), 7.95-7.86 (m, 4H,  $H-2$ ,  $H-2'$ ), 6.78 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2$  Hz, 2H,  $H-3$ ), 4.19 (d,  $^4J_{23-25} = 2.4$  Hz, 2H,  $H-23$ ), 3.77-3.59 (m, 24H,  $H-5$ ,  $H-6$ ,  $H-8$ ,  $H-9$ ,  $H-11$ ,  $H-12$ ,  $H-14$ ,  $H-15$ ,  $H-17$ ,  $H-18$ ,  $H-20$ ,  $H-21$ ), 3.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (t,  $^4J_{23-25} = 2.4$  Hz, 1H,  $H-25$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.8$  ( $\text{C}_q$ ,  $C-1'$ ), 152.5 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4$ ), 147.4 ( $\text{C}_q$ ,  $C-4'$ ), 143.8 ( $\text{C}_q$ ,  $C-1$ ), 126.1 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2$ ), 124.7 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3'$ ), 122.6 ( $\text{C}_t$ ,  $C-2'$ ), 111.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C-3$ ), 79.7 ( $\text{C}_q$ ,  $C-24$ ), 74.5 ( $\text{C}_t$ ,  $C-25$ ), 70.8; 70.8; 70.7; 70.7; 70.6; 70.6; 70.6; 70.5; 70.4 ( $\text{C}_s$ ,  $C-8$ ,  $C-9$ ,  $C-11$ ,  $C-12$ ,  $C-14$ ,  $C-15$ ,  $C-17$ ,  $C-18$ ,  $C-20$ ), 69.1 ( $\text{C}_s$ ,  $C-21$ ), 68.5 ( $\text{C}_s$ ,  $C-6$ ), 58.4 ( $\text{C}_s$ ,  $C-23$ ), 52.2 ( $\text{C}_s$ ,  $C-5$ ), 39.4 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3247 (m,  $\text{C}\equiv\text{H}$  Valenz.), 2869 (m, aliph. C-H), 1600 (m, arom. Ring.), 1587(s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1512 (s, arom. Ring.), 1455, 1376 (m, aliph. C-H Deform.), 1335 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.) 1310 (s, C-N Valenz.), 1084 (s, C-O-C Valenz), 857, 826 (s, arom. C-H Deform.).

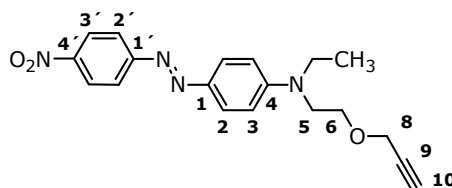
**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 558 (34)  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8) = 558.27 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 60.20, H 6.86, N 10.03; gef.(%) C 59.66, H 6.85, N 9.81.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} 481 \text{ nm}) = 30447.8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**Synthese von *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-Push-Pull-Azobenzol (61)**

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 496 mg (12.4 mmol) Natriumhydrid (w/w 60% in Mineralöl) vorgelegt. Es wurden 3.00 g (9.55 mmol) 2-(Ethyl(4-(2-(4-Nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethanol (Dispers-Red1) (**58**) in 260 mL



trockenem Tetrahydrofuran gelöst und zugegeben. Nach 30 min Rühren wurden 1.15 mL (10.5 mmol) Propargylbromid (**14**) (w/w 80% in Toluol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für weitere 2 h im Kältebad und anschließend für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 740 mL Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert, bis die wäs. Phase farblos war. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform  $R_f = 0.42$ ) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.43 g (4.07 mmol, 43%)

Schmelzpunkt: 98 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.33\text{--}8.30$  (m, H,  $H\text{-}3'$ ), 7.94–7.87 (m, 4H,  $H\text{-}2$ ,  $H\text{-}2'$ ), 6.80–6.75 (m, 2H,  $H\text{-}3$ ), 4.19 (d,  $^4J_{8\text{-}10} = 2.4$  Hz, 2H,  $H\text{-}8$ ), 3.76 (t,  $^3J_{5\text{-}6} = 6.0$  Hz, 2H,  $H\text{-}6$ ), 3.66 (t,  $^3J_{5\text{-}6} = 6.0$  Hz, 2H,  $H\text{-}5$ ), 3.56 (q,  $^3J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (t,  $^4J_{8\text{-}10} = 2.4$  Hz, 1H,  $H\text{-}10$ ), 1.25 (t,  $^3J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.9$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1'$ ), 151.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4$ ), 147.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4'$ ), 143.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1$ ), 126.3 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2$ ), 124.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3'$ ), 122.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2'$ ), 111.4 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3$ ), 79.3 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}9$ ), 74.8 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}10$ ), 67.4 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}6$ ), 58.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}8$ ), 50.2 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}5$ ), 46.0 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 12.2 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3246 (m,  $\text{C}\equiv\text{H}$  Valenz.), 2882 (wb, aliph. C-H Valenz), 2129 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1598 (m, arom.  $\text{C}=\text{C}$  Valenz), 1508 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1378, 1257 (m, aliph. C-H Deform.), 1331 (s, C-N Valenz.), 1096 (s, arom. C-O-C Valenz.), 858, 825 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 352 (27)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 353 (97)  $[M+H]^+$ , 352 (12)  $[M]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{19}H_{20}N_4O_3) = 352.15 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 64.76, H 5.72, N 15.90; gef.(%) C 64.47, H 5.73, N 16.24.

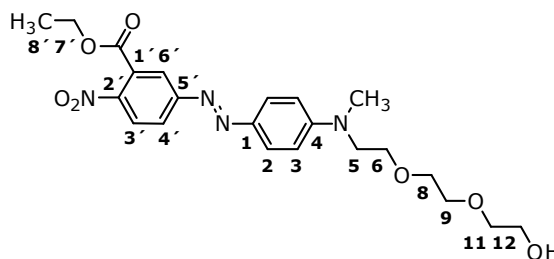
**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 482 nm}) = 34123.8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### 9.2.7 Push-Pull-Azobenzole für RGD Monolayer

#### Synthese von *N*-Methyl-*N*-Tri(ethylenglycol)-3-benzoesäureethylester-Push-Pull-Azobenzol (**81**)

##### Variante 1

In einem Eiswasserkältebad wurden 1.61 mg (7.65 mmol) 5-Amino-2-nitro-benzoesäureethylester (**80**) in 4.80 mL verd. Salzsäure (v:v, konz. HCl:H<sub>2</sub>O, 1:5) auf 0 °C heruntergekühlt. Eine Lösung bestehend aus 1.00 mL Wasser und 580 mg (8.41 mmol) Natriumnitrit (**22**)



wurde hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C lag. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 45 min im Kältebad gerührt. Im Anschluss wurden 1.83 mg (7.65 mmol) *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin (**47**), 1.59 mg (23.0 mmol) Natriumacetat gelöst in 8.6 mL verd. Salzsäure (v:v, konz. HCl:H<sub>2</sub>O, 1:5) zugegeben, sodass die Reaktionstemp. weiter unter 5 °C lag. Nach 5 h Rühren bei 0 °C wurde für weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden anschließend 10.0 mL ges. Natriumcarbonatlösung hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert, bis die wäs. Phase nahezu farblos war. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan  $R_f = 0.0$ , 2. Dichlormethan:Methanol, 21:5  $R_f = 0.3$ ) aufgereinigt. Da das Produkt durch das nicht umgesetzte Anilin **47** weiterhin verunreinigt war, wurde erneut säulenchromatographisch an Kieselgel (Essigsäureethylester,  $R_f = 0.20$ ) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel wurde ein dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute: 378 mg (821  $\mu\text{mol}$ , 11%)

**Variante 2**

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem Aceton-Trockeneis Kältebad wurden 1.92 g (16.4 mmol) Nitrosonium-tetrafluoroborat (**23**) in 30.0 mL trockenem Acetonitril gelöst. Über einen Zeitraum von 30 min wurden 3.45 g (16.4 mmol) 5-Amino-2-nitro-benzoesäureethylester (**80**), gelöst in 30.0 mL Acetonitril, hinzugegropft, sodass die Reaktionstemp. nicht über  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  stieg. Nach beendeter Zugabe wurde für 1 h bei dieser Temp. gerührt. Im Anschluss wurden 3.92 g (16.4 mmol) *N*-Triethylglycol-*N*-Methylanilin (**47**), gelöst in 20.0 mL Acetonitril, innerhalb von 10 min hinzugegeben und das Kältebad entfernt. Nach 22 h Rühren bei Raumtemp. wurden 140 mL Wasser zur Reaktionslösung gegeben, viermal mit 200 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Essigsäureethylester,  $R_f = 0.20$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute: 3.67 g (7.98 mmol, 49%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.08$  (d,  $^4J_{4'-6'} = 2.1$  Hz, 1H,  $H-6'$ ), 8.05 (d,  $^3J_{3'-4'} = 8.7$  Hz, 1H,  $H-3'$ ), 7.97 (dd,  $^3J_{3'-4'} = 8.7$  Hz,  $^4J_{4'-6'} = 2.1$  Hz, 1H,  $H-4'$ ), 7.89 (d,  $^3J_{2-3} = 9.3$  Hz, 2H,  $H-2$ ), 6.78 (d,  $^3J_{2-3} = 9.3$  Hz, 2H,  $H-3$ ), 4.43 (q,  $^3J_{7'-8'} = 7.1$  Hz, 2H,  $H-7'$ ), 3.78-3.55 (m, 12H,  $H-5$ ,  $H-6$ ,  $H-8$ ,  $H-9$ ,  $H-11$ ,  $H-12$ ), 3.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (t,  $^3J_{7'-8'} = 7.2$  Hz, 3H,  $H-8'$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 165.7$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ), 155.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-5'$ ), 152.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-4$ ), 146.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-1'$ ), 143.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-1$ ), 128.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-2'$ ), 126.3 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-2$ ), 125.2 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-3'$ ), 124.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-4'$ ), 122.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-6'$ ), 111.5 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-3$ ), 72.4; 70.8; 70.4; 68.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-6$ ,  $\text{C}-8$ ,  $\text{C}-9$ ,  $\text{C}-11$ ), 62.5 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-7'$ ), 61.7 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-12$ ), 52.2 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-5$ ), 39.4 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{C}-8'$ ) ppm.

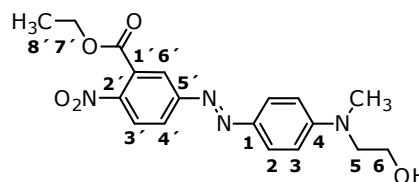
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3388 (wb, O-H Valenz), 2871 (w, aliph. C-H Valenz.), 1732 (m,  $\text{C}=\text{O}$  Valenz.), 1599 (s, arom. Ring.), 1519 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1515 (s, arom. Ring.), 1416, 1368 (m, alip. C-H Deform.), 1334 (m,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1308 (s, C-N Valenz), 1253 (m,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1133 (s, C-O-C Valenz.), 825 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 460 (34)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 461 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 460 (11)  $[\text{M}]^+$ .

### Synthese von *N*-(2-Hydroxyethyl)-*N*-Methyl-3-benzoessäureethylester-Push-Pull-Azobenzol (**82**)

In einem Eiswasserkältebad wurden 5.89 g (28.0 mmol) 5-Amino-2-nitro-benzoessäureethylester (**80**) in 52.0 mL verd. Salzsäure (v:v, konz. HCl:H<sub>2</sub>O, 1:2) auf 0 °C heruntergekühlt. Eine Lösung bestehend aus 9.40 mL Wasser und 2.32 mg (33.7 mmol) Natriumnitrit (**22**) wur-



de hinzugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C blieb. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 20 min im Kältebad gerührt und anschließend 4.00 mL (28.0 mmol) 2-(Methylphenylamino)ethanol (**35**), gelöst in 69.0 mL Methanol, zugegeben, sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C blieb. Nach 2 h Rühren wurde das Kältebad entfernt und die Lösung für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde ges. Natriumacetat Lösung hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde mit jeweils 300 mL *n*-Hexan und 1 M Natriumcarbonatlösung gewaschen und säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol 21:1  $R_f = 0.30$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.95 g (13.3 mmol, 48%)

Schmelzpunkt: 68 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.08$  (d,  $^4J_{4'-6'} = 2.1$  Hz, 1H, *H*-6'), 8.05 (d,  $^3J_{3'-4'} = 8.7$  Hz, 1H, *H*-3'), 7.97 (dd,  $^3J_{3'-4'} = 8.7$  Hz,  $^4J_{4'-6'} = 2.1$  Hz, 1H, *H*-4'), 7.88 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2$  Hz, 2H, *H*-2), 6.81 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2$  Hz, 2H, *H*-3), 4.43 (q,  $^3J_{7'-8'} = 7.1$  Hz, 2H, *H*-7'), 3.90 (t,  $^3J_{5-6} = 5.7$  Hz, 2H, *H*-6), 3.65 (t,  $^3J_{5-6} = 5.7$  Hz, 2H, *H*-5), 3.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 1H, OH), 1.39 (t,  $^3J_{7'-8'} = 7.1$  Hz, 3H, *H*-8') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 165.7$  (C<sub>q</sub>, C=O), 155.4 (C<sub>q</sub>, C-1'), 153.0 (C<sub>q</sub>, C-4), 146.5 (C<sub>q</sub>, C-2'), 143.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 129.7 (C<sub>q</sub>, C-5'), 126.3 (C<sub>t</sub>, C-2), 125.3 (C<sub>t</sub>, C-3'), 124.6 (C<sub>t</sub>, C-4'), 122.6 (C<sub>t</sub>, C-6'), 111.9 (C<sub>t</sub>, C-3), 62.6 (C<sub>s</sub>, C-7'), 60.3 (C<sub>s</sub>, C-6), 54.5 (C<sub>s</sub>, C-5), 39.3 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 13.8 (C<sub>p</sub>, C-8') ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3544 (wb, O-H Valenz), 2904 (w, aliph. C-H Valenz.), 1715 (m, C=O Valenz.), 1597 (m, arom. Ring.), 1513 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1415, 1365 (m, alip. C-H Deform.), 1297 (s, C-N Valenz), 1250 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1123, 1046 (s, C-O-C Valenz.), 819 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 372 (24)  $[M]^+$ , 343 (5)  $[M-CH_2CH_3]^+$ , 341 (100)  $[M-CH_2OH]^+$ .

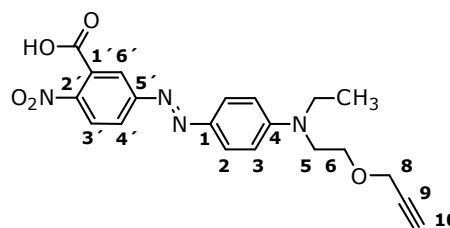
**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 373 (100)  $[M+H]^+$ , 372 (6)  $[M]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{18}H_{20}N_4O_5) = 372.14 \text{ g mol}^{-1}$

ber.(%) C 58.06, H 5.41, N 15.05; gef.(%) C 57.45, H 4.69, N 14.15.

### Synthese von *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-3-benzoesäure-Push-Pull-Azobenzol (**85**)

In einem Eiswasserkältebad wurden 901 mg (4.95 mmol) 5-Amino-2-nitrobenzoesäure (**79**) in 9.00 mL verd. Salzsäure (v:v, konz. HCl:H<sub>2</sub>O, 1:2) auf 0 °C herunter gekühlt. Eine Lösung bestehend aus 1.50 mL Wasser und 376 mg (5.44 mmol) Natriumnitrit (**22**) wurde hinzugegeben,



sodass die Reaktionstemp. unter 5 °C blieb. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 20 min im Kältebad gerührt und im Anschluss 1.01 mL (4.95 mmol) *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)anilin (**84**) gelöst in 12.0 mL Methanol zugegeben, sodass die Reaktionstemp. weiter unter 5 °C lag. Nach 2 h wurde das Kältebad entfernt und die Lösung für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurden 2.00 g Natriumacetat hinzugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 300 mL Wasser gewaschen. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.55 g (3.92 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 102 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**  $\delta$  = 8.14 (d,  $^3J_{3'-4'} = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H, *H*-3'), 8.03 (d,  $^4J_{4'-6'} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, *H*-6'), 8.02 (dd,  $^3J_{3'-4'} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{4'-6'} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, *H*-4'), 7.84 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2 \text{ Hz}$ , 2H, *H*-2), 6.89 (d,  $^3J_{2-3} = 9.2 \text{ Hz}$ , 2H, *H*-3), 4.18 (d,  $^4J_{8-10} = 2.4 \text{ Hz}$ , 2H, *H*-8), 3.67 (s, 4H, *H*-5, *H*-6), 3.54 (q,  $^3J_{CH_2-CH_3} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, *CH*<sub>2</sub>), 3.44 (t,  $^4J_{8-10} = 2.4 \text{ Hz}$ , 1H, *H*-10), 1.16 (t,  $^3J_{CH_2-CH_3} = 6.9 \text{ Hz}$ , 3H, *CH*<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**  $\delta$  = 165.9 (*C*<sub>q</sub>, C=O), 154.5 (*C*<sub>q</sub>, C-5')



151.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 146.7 (C<sub>q</sub>, C-2'), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-1), 129.5 (C<sub>q</sub>, C-1'), 126.3 (C<sub>t</sub>, C-2), 125.6 (C<sub>t</sub>, C-3'), 124.9 (C<sub>t</sub>, C-4'), 121.5 (C<sub>t</sub>, C-6'), 111.7 (C<sub>t</sub>, C-3), 80.2 (C<sub>q</sub>, C-9), 77.3 (C<sub>t</sub>, C-10), 67.1 (C<sub>s</sub>, C-6), 57.8 (C<sub>s</sub>, C-8), 49.4 (C<sub>s</sub>, C-5), 45.3 (C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 12.0 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3285 (w, O-H Valenz), 2875 (w, aliph. C-H Valenz.), 1721 (m, C=O Valenz.), 1597, 1433 (m, arom. Ring.), 1515 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1433, 1332 (m, alip. C-H Deform.), 1263 (s, C-N Valenz), 1232 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1130 (s, C-O-C Valenz.), 823, 751 (m, arom. C-H Deform.).

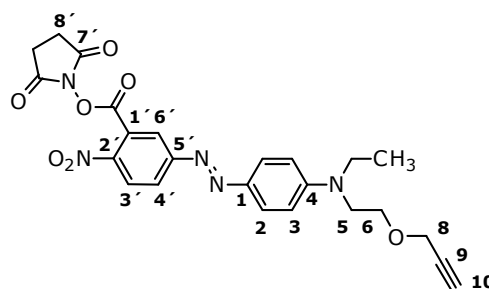
**MS(EI):** m/z (%) = 396 (18) [M]<sup>+</sup>, 327 (100) [M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CCH]<sup>+</sup>.

**MS(CI):** m/z (%) = 397 (67) [M+H]<sup>+</sup>, 396 (8) [M]<sup>+</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 481 nm}) = 29639.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthese von *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-3-benzoesäure-*N*-Hydroxy-succinimidester-Push-Pull-Azobenzol (**86**)

Unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung durch ein Eiswasserkältebad wurden 312 mg (1.51 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (**75**), 174 mg (1.51 mmol) *N*-Hydroxysuccinimidin (**74**), 15.4 mg (126 μmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin (**76**) und 500 mg (1.26 mmol) *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-3-benzoesäure-Push-Pull-Azobenzol (**85**) in 2.00 mL



trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan  $R_f = 0.10$ , 2. Essigsäureethylester  $R_f = 0.63$ ) aufgereinigt. Die verbleibenden Verunreinigungen (Dicyclohexylurea, *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid) konnten durch anschließende Umkristallisation aus Essigsäureethylester abgetrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein dunkelrotes, hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 471 mg (955 μmol, 76%)

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**  $\delta = 8.41$  (d,  $^3J_{3'-4'} = 8.7$  Hz, 1H,  $H-3'$ ), 8.21 (dd,  $^3J_{3'-4'} = 8.7$  Hz,  $^4J_{4'-6'} = 2.2$  Hz, 1H,  $H-4'$ ), 8.10 (d,  $^4J_{4'-6'} = 2.2$  Hz, 1H,  $H-6'$ ), 7.89-7.85 (m, 2H,  $H-2$ ), 6.94-6.89 (m, 2H,  $H-3$ ), 4.19 (d,  $^4J_{8-10} = 2.4$  Hz, 2H,  $H-8$ ), 3.68 (s, 4H,  $H-5$ ,  $H-6$ ), 3.56 (q,  $^3J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (t,  $^4J_{8-10} = 2.4$  Hz, 1H,  $H-10$ ), 2.91 (s, 4H,  $H-8'$ ), 1.17 (t,  $^3J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**  $\delta = 170.3$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-7'$ ), 161.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{OC}=\text{O}$ ), 155.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-5'$ ), 152.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-4$ ), 146.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-2'$ ), 143.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-1$ ), 127.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-4'$ ), 127.6 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-3'$ ), 127.1 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-2$ ), 124.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-1'$ ), 121.9 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-6'$ ), 112.3 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-3$ ), 80.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-9$ ), 77.8 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C}-10$ ), 67.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-6$ ), 58.3 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-8$ ), 49.9 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-5$ ), 45.8 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C}-8'$ ), 12.5 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3281 (m,  $\text{C}\equiv\text{H}$  Valenz.), 2965, 2932, 2869 (m, aliph. C-H Valenz.), 2165 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$  Valenz.), 1784, 1743 (m,  $\text{C}=\text{O}$  Valenz.), 1600 (m, arom. Ring.), 1517 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1335 (m, alip. C-H Deform.), 1228 (s, C-N Valenz.), 1133 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1095, 1062 (s, C-O-C Valenz.), 824, 634 (m, arom. C-H Deform.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 493 (15)  $[\text{M}]^+$ .

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 494 (2)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

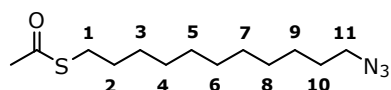
**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_7) = 493.16 \text{ g mol}^{-1}$   
ber.(%) C 58.41, H 4.70, N, 14.19; gef.(%) C 59.21, H 5.68, N 12.33.

**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**  $\epsilon(\lambda_{max} \text{ 500 nm}) = 27157.8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### 9.2.8 Azobenzolthiole

#### Synthese von *S*-(11-Azidoundecyl)thioacetat (**64**)<sup>[458]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu 600 mg (1.94 mmol) *S*-(11-Bromundecyl)thioacetat (**63**), gelöst in 32.0 mL *N,N*-Dimethylformamid, 1.13 g (17.4 mmol) Natriumazid (**5**)



gegeben. Die Reaktionslösung wurde

für 16 h auf 60 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Feststoff mit 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Es wurde dreimal mit 300 mL Wasser und einmal mit 300 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 432 g (1.59 mmol, 82%) Lit.:<sup>[458]</sup> 73%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.25 (t,  $^3J_{10-11}$  = 7.0 Hz, 2H, *H*-11), 2.88-2.83 (m, 2H, *H*-1), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.63-1.50 (m, 4H, *H*-2, *H*-10), 1.41-1.20 (m, 14H, *H*-3, *H*-4, *H*-5, *H*-6, *H*-7, *H*-8, *H*-9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 196.0 (C<sub>q</sub>, C=O), 51.5 (C<sub>s</sub>, C-11), 30.6 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>), 29.5; 29.4; 29.4; 29.2; 29.1; 29.1; 29.1; 28.8; 28.8 (C<sub>s</sub>, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-10), 26.7 (C<sub>s</sub>, C-9) ppm.

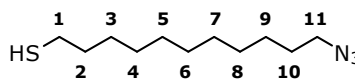
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2925, 2854 (m, aliph. C-H Valenz), 2092 (s, N<sub>3</sub> Valenz.), 1691 (s, C=O Valenz.), 1464, 1352 (w, aliph. C-H Deform.), 1252 (w, C-N Valenz.), 1133, 1107 (m, C-O-C Valenz.), 625 (s, C-S Valenz.).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 243 (6) [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**MS(CI):**  $m/z$  (%) = 272 (5) [M+H]<sup>+</sup>.

**Synthese von 11-Azido-1-undecanthiol (62)<sup>[459]</sup>**

Es wurden 600 mg (2.21 mmol) S-(11-Azidoundecyl)thioacetat (**64**) in 42 mL trockenem Methanol gelöst und die Lösung für 30 min mit Stickstoff entgast. Im Anschluss wurden unter Stickstoffatmosphäre



2.40 mL konz. Salzsäure hinzugegeben und für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 60.0 mL Wasser hinzugegeben, zweimal mit 60.0 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 505 mg (2.21 mmol, 100%) Lit.:<sup>[459]</sup> 100%

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.25 (t,  $^3J_{10-11}$  = 7.0 Hz, 2H, H-11), 2.56-2.47 (m, 2H, H-1), 1.66-1.52 (m, 4H, H-2, H-10), 1.43-1.21 (m, 14H, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9) ppm.

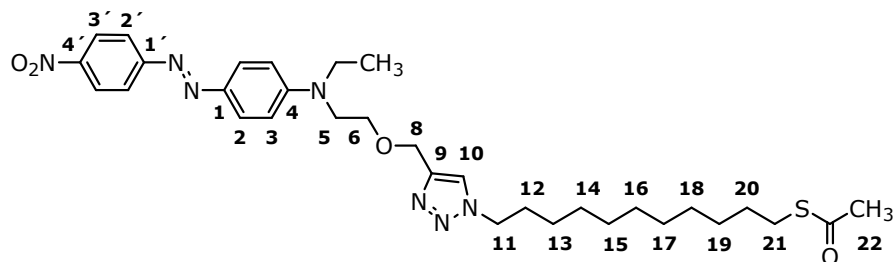
**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 51.6 (C<sub>s</sub>, C-11), 34.2 (C<sub>s</sub>, C-2), 29.6; 29.6; 29.6; 29.3; 29.2 (C<sub>s</sub>, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 29.0 (C<sub>s</sub>, C-10), 28.5 (C<sub>s</sub>, C-3), 26.8 (C<sub>s</sub>, C-9), 24.8 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2924, 2853 (m, aliph. C-H Valenz), 2092 (s, N<sub>3</sub> Valenz.), 1464, 1349 (w, aliph. C-H Deform.), 1254 (w, C-N Valenz.), 630 (s, C-S Valenz.).

**MS(EI):** m/z (%) = 229 (91) [M]<sup>+</sup>.

**MS(CI):** m/z (%) = 230 (12) [M+H]<sup>+</sup>, 229 (2) [M]<sup>+</sup>.

### Synthese von *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl-undecyl)-thioacetat-Push-Pull-Azobenzol (**67**)



Es wurden 432 mg (1.59 mmol) *S*-(11-Azidoundecyl)thioacetat (**64**), 561 mg (1.59 mmol) *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)PushPull-Azobenzol (**61**), 126 mg (637  $\mu$ mol) Natriumascorbat (**6**) und 79.5 mg (319  $\mu$ mol) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat (**7**) in 40.0 mL einer wässrigen *N,N*-Dimethylformamid Lösung (v:v, DMF:H<sub>2</sub>O, 3:1) gelöst. Nach 4 d Rühren bei Raumtemp. wurden 60.0 mL Wasser zugegeben und die Reaktionslösung für 14 h bei 2 °C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan  $R_f = 0.01$ , 2. Essigsäureethylester  $R_f = 0.6$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 756 mg (1.21 mmol, 76%)

Schmelzpunkt: 65 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.34-8.30 (m, 2H, *H*-3'), 7.98-7.89 (m, 4H, *H*-2, *H*-2'), 7.42 (s, 1H, *H*-10), 6.78 (d, <sup>3</sup> $J_{2-3} = 9.3$  Hz, 2H, *H*-3), 4.66 (s, 2H, *H*-8), 4.30 (t, <sup>3</sup> $J_{11-12} = 5.9$  Hz, 2H, *H*-11), 3.77 (t, <sup>3</sup> $J_{5-6} = 5.9$  Hz, 2H, *H*-6), 3.65 (t, <sup>3</sup> $J_{5-6} = 5.9$  Hz, 2H, *H*-5), 3.54 (q, <sup>3</sup> $J_{CH_2-CH_3} = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.89-2.81 (m, 2H, *H*-21), 2.31 (s, 3H, *H*-22), 1.88-1.82 (m, 2H, *H*-12), 1.58-1.52 (m, 2H, *H*-20), 1.37-1.17 (m, 17H, *H*-13, *H*-14, *H*-15, *H*-16, *H*-17, *H*-18, *H*-19, CH<sub>3</sub>) ppm.

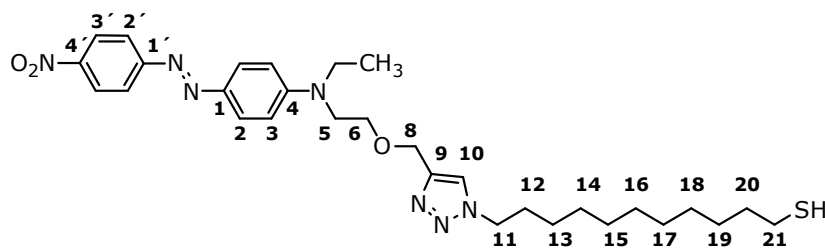
**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 196.0 (C<sub>q</sub>, C=O), 156.2 (C<sub>q</sub>, C-1'), 151.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 147.3 (C<sub>q</sub>, C-4'), 144.7 (C<sub>q</sub>, C-9), 143.3 (C<sub>q</sub>, C-1), 126.8 (C<sub>t</sub>, C-2), 124.7 (C<sub>t</sub>, C-3'), 122.4 (C<sub>t</sub>, C-2'), 122.2 (C<sub>t</sub>, C-10), 111.8 (C<sub>t</sub>, C-3), 67.8 (C<sub>s</sub>, C-6), 64.8 (C<sub>s</sub>, C-8), 50.4; 50.3 (C<sub>s</sub>, C-5, C-11), 46.1 (C<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>), 30.6 (C<sub>p</sub>, C-22), 30.2 (C<sub>s</sub>, C-12), 29.5; 29.4; 29.4; 29.1; 28.9; 28.8 (C<sub>s</sub>, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19), 29.3 (C<sub>s</sub>, C-20), 29.0 (C<sub>s</sub>, C-21), 26.5 (C<sub>s</sub>, C-13), 12.2 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2918, 2848 (m, aliph. C-H Valenz), 1687 (s, C=O Valenz.), 1600 (m, arom. C=C Valenz), 1512 (s, NO<sub>2</sub> Valenz.), 1467, 1337 (m, aliph. C-H

Deform.), 1136 (w, C-N Valenz.), 1103 (s, C-O-C Valenz.), 858, 820 (m, arom. C-H Deform.), 627 (s, C-S Valenz.).

**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) = 624  $[M+H]^+$ , 623  $[M]^+$ .

**Synthese von *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecylthiol-Push-Pull-Azobenzol (66)**



Es wurden 350 mg (562  $\mu\text{mol}$ ) *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecylthioacetat-Push-Pull-Azobenzol (**67**) in 10.5 mL trockenem Methanol gelöst und für 30 min mit Stickstoff entgast. Im Anschluss wurden unter Stickstoffatmosphäre 600  $\mu\text{L}$  konz. Salzsäure hinzugegeben und für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 16.0 mL Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert bis die wäs. Phase nahezu farblos war. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Chloroform  $R_f = 0.01$ , 2. Aceton  $R_f = 0.9$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 152 mg (262  $\mu\text{mol}$ , 47%)

Schmelzpunkt: 110 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.34\text{-}8.29$  (m, 2H,  $H\text{-}3'$ ), 8.01-7.90 (m, 4H,  $H\text{-}2$ ,  $H\text{-}2'$ ), 7.43 (s, 1H,  $H\text{-}10$ ), 6.80 (d,  $^3J_{2-3} = 9.0$  Hz, 2H,  $H\text{-}3$ ), 4.66 (s, 2H,  $H\text{-}8$ ), 4.30 (t,  $^3J_{11-12} = 7.3$  Hz, 2H,  $H\text{-}11$ ), 3.78 (t,  $^3J_{5-6} = 5.8$  Hz, 2H,  $H\text{-}6$ ), 3.66 (t,  $^3J_{5-6} = 5.8$  Hz, 2H,  $H\text{-}5$ ), 3.55 (q,  $^3J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55-2.48 (m, 2H,  $H\text{-}21$ ), 1.91-1.81 (m, 2H,  $H\text{-}12$ ), 1.64-1.55 (m, 2H,  $H\text{-}20$ ), 1.40-1.17 (m, 18H,  $H\text{-}13$ ,  $H\text{-}14$ ,  $H\text{-}15$ ,  $H\text{-}16$ ,  $H\text{-}17$ ,  $H\text{-}18$ ,  $H\text{-}19$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 151.9$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4$ ), 147.3 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1'$ ), 144.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}9$ ), 143.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}1$ ), 142.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-}4'$ ), 124.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3'$ ), 122.3; 122.3; 122.2 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}2$ ,  $\text{C-}2'$ ,  $\text{C-}10$ ), 112.0 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-}3$ ), 67.8 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}6$ ), 64.8 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}8$ ), 50.4 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}5$ ), 50.4 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}11$ ), 46.2 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}20$ ), 30.2 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-}12$ ), 29.4; 29.4; 29.3;

29.0; 28.9; 28.3; 26.5 ( $C_s$ , C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19), 24.6 ( $C_s$ , C-21), 12.2 ( $C_p$ ,  $CH_3$ ) ppm.

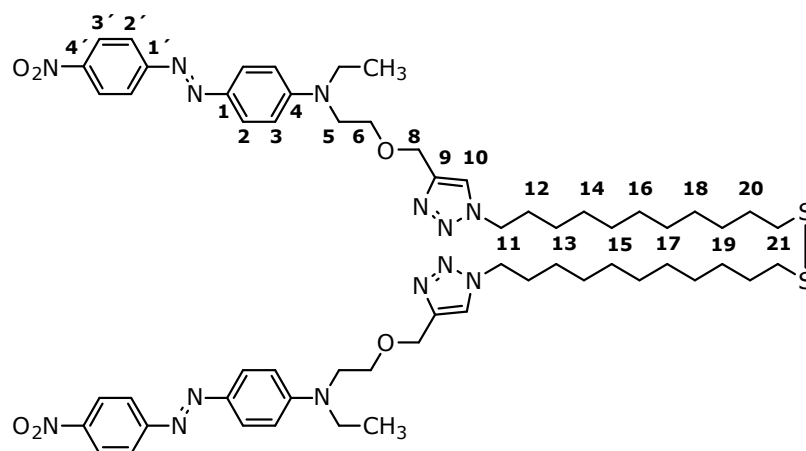
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2915, 2848 (m, aliph. C-H Valenz), 1600 (m, arom. C=C Valenz), 1507 (s,  $NO_2$  Valenz.), 1385 (m, aliph. C-H Deform.), 1259 (m,  $NO_2$  Valenz.), 1133 (w, C-N Valenz.), 1132, 1037 (s, C-O-C Valenz.), 858, 820 (m, arom. C-H Deform.), 688 (s, C-S Valenz.).

**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) = 582  $[M+H]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(C_{30}H_{43}N_7O_3S) = 581.31 \text{ g mol}^{-1}$

ber.(%) C 61.94, H 7.45, N 16.85, S 5.51; gef.(%) C 61.55, H 7.43, N 17.12, S 5.23.

### Synthese von Bis(*N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecyl-Push-Pull-Azobenzol)disulfid (**65**)



Es wurden 400 mg (1.74 mmol) 11-Azido-1-undecanthiol (**62**), 615 mg (1.74 mmol) *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-PushPull-Azobenzol (**61**), 138 mg (697  $\mu\text{mol}$ ) Natriumascorbat (**6**) und 87.0 mg (349  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat (**7**) in 46.0 mL einer wässrigen *N,N*-Dimethylformamid Lösung (v:v, DMF:H<sub>2</sub>O, 3:1) gelöst. Nach 2.5 d Rühren bei Raumtemp. wurden 200 mL Essigsäureethylester hinzugegeben und mit 50.0 mL Wasser gewaschen. Die wäs. Phase wurde dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 250 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (1. Dichlormethan  $R_f = 0.02$ , 2. Essigsäureethylester  $R_f = 0.20$ , 3. Aceton  $R_f = 0.95$ ) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 818 g (705  $\mu$ mol, 41%)

Schmelzpunkt: 51 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.35-8.28 (m, 4H,  $H-3'$ ), 7.95-7.85 (m, 8H,  $H-2$ ,  $H-2'$ ), 7.42 (s, 2H,  $H-10$ ), 6.76 (d,  $^3J_{2-3}$  = 9.3 Hz, 4H,  $H-3$ ), 4.66 (s, 4H,  $H-8$ ), 4.29 (t,  $^3J_{11-12}$  = 7.3 Hz, 4H,  $H-11$ ), 3.76 (t,  $^3J_{5-6}$  = 5.9 Hz, 4H,  $H-6$ ), 3.64 (t,  $^3J_{5-6}$  = 5.9 Hz, 4H,  $H-5$ ), 3.53 (q,  $^3J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$  = 7.1 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.67 (t,  $^3J_{20-21}$  = 7.3 Hz, 4H,  $H-21$ ), 1.90-1.79 (m, 4H,  $H-12$ ), 1.70-1.59 (m, 4H,  $H-20$ ), 1.40-1.14 (m, 34H,  $H-13$ ,  $H-14$ ,  $H-15$ ,  $H-16$ ,  $H-17$ ,  $H-18$ ,  $H-19$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 151.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}$ ), 147.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-1}'$ ), 145.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-9}$ ), 144.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-1}$ ), 143.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-4}'$ ), 126.5 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3}'$ ), 124.8; 122.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-2}$ ,  $\text{C-2}'$ ), 122.3 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-10}$ ), 111.7 ( $\text{C}_t$ ,  $\text{C-3}$ ), 68.0 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-6}$ ), 65.0 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-8}$ ), 50.5 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-5}$ ), 50.4 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-11}$ ), 46.1 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{CH}_2$ ), 39.3 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-21}$ ), 30.4 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-12}$ ), 29.8 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-20}$ ), 29.6; 29.6; 29.5; 29.3; 29.1; 28.7; 28.6; 26.6 ( $\text{C}_s$ ,  $\text{C-12}$ ,  $\text{C-13}$ ,  $\text{C-14}$ ,  $\text{C-15}$ ,  $\text{C-16}$ ,  $\text{C-17}$ ,  $\text{C-18}$ ,  $\text{C-19}$ ), 12.4 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2922, 2851 (m, aliph. C-H Valenz), 1600 (m, arom. C=C Valenz), 1514 (s,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1387 (m, aliph. C-H Deform.), 1334 (m,  $\text{NO}_2$  Valenz.), 1133, 1101 (s, C-O-C Valenz.), 857, 825 (m, arom. C-H Deform.), 686 (s, C-S Valenz.).

**MS(MALDI-TOF):**  $m/z$  (%) = 1162  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $M_w(\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{S}_2)$  = 1160.61  $\text{g mol}^{-1}$

ber.(%) C 62.04, H 7.29, N 16.88, S 5.52; gef.(%) C 59.98, H 7.28, N 16.15, S 5.40.



## 9.3 Oberflächenfunktionalisierung

### 9.3.1 Reinigung der Oberflächen

#### Variante 1: Carosche Säure

Die Substrate wurden für 1 h in Carosche Säure (v:v, konz. Schwefelsäure:konz. Wasserstoffperoxid, 7:3) bei Raumtemp. eingelegt, achtmal mit 200 mL dest. Wasser und zweimal mit 100 mL bidest. Wasser gewaschen. Danach wurden die Substrate in 150 mL bidest. Wasser für 9 min mit Ultraschall behandelt und für 1.5 h bei 130 °C im Ofen getrocknet. Die Funktionalisierung mit den Trichlorsilanen erfolgte unmittelbar im Anschluss.

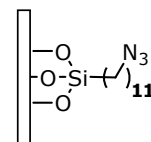
#### Variante 2: Sauerstoffplasma

Die Substrate wurden je zweimal in 150 mL Isopropanol und bidest. Wasser mit Ultraschall für jeweils 9 min behandelt und danach für 45 min im Ofen bei 130 °C getrocknet. Darauffolgend wurden sie für 45 min mit Sauerstoffplasma behandelt (29.6 W,  $1-1.5 \cdot 10^{-1}$  mbar). Die Funktionalisierung mit den Trichlorsilanen erfolgte unmittelbar im Anschluss.

### 9.3.2 Couplinglayer

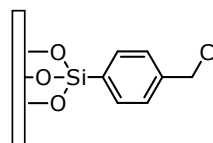
#### Azidterminierte Oberflächen<sup>[326,330]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox wurden zu 150 mL trockenem Toluol 750  $\mu$ L 11-Bromundecyltrichlorsilan (**2**) gegeben und die Substrate in die Lösung gestellt. Nach 30 min Einlegzeit bei Raumtemp. wurden sie einmal unter Stickstoffatmosphäre mit 100 mL Toluol und viermal mit 100 mL Toluol unter Raumluft gewaschen. Danach wurden sie zweimal in 100 mL Toluol für 5 min mit Ultraschall behandelt und anschließend mit 150 mL *N,N*-Dimethylformamid gewaschen. Der Brom-Azid-Austausch auf der Oberfläche erfolgte, indem die frisch präparierten Oberflächen für 3 d bei 70 °C in eine ges. Lösung aus trockenem *N,N*-Dimethylformamid und Natriumazid (**5**) gestellt wurden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden die Substrate jeweils zweimal in 100 mL *N,N*-Dimethylformamid, bidest. Wasser und Isopropanol für 5 min. mit Ultraschall behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

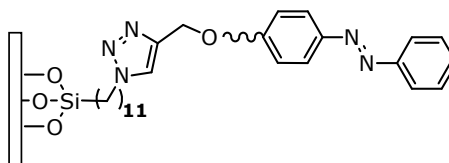


**Benzylchloridterminierte Oberflächen<sup>[310-312]</sup>**

Unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox wurden zu 100 mL trockenem *n*-Pentan 400  $\mu$ L Trichlor-(4-(chloromethyl)phenyl)silan (**3**) gegeben und die Substrate bei Raumtemp. in die Lösung gestellt. Nach 20 min Einlegzeit bei Raumtemp. wurden sie einmal unter Stickstoffatmosphäre mit 100 mL *n*-Pentan und viermal mit 100 mL *n*-Pentan unter Raumluft gewaschen. Anschließend wurden sie zweimal in 100 mL *n*-Pentan für 5 min mit Ultraschall behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

**9.3.3 Photoschaltbare Monolayer****Klick-Reaktion auf Oberflächen<sup>[326, 330]</sup>**

Jeweils 10.0 mg Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat (**7**) und Natriumascorbat (**6**) wurden in 1.00 mL Wasser gelöst. Davon wurden 400  $\mu$ L zu 11.0 mL einer  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lösung des Propargyl-funktionalisierten Azobenzolderivats in Ethanol gegeben und die azidterminierten Oberflächen in diese Lösung für 3 d unter Rühren bei Raumtemp. eingelegt. Nach beendeter Reaktion wurden die Substrate jeweils in 100 mL Ethanol, Aceton und Isopropanol für 9 min mit Ultraschall behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

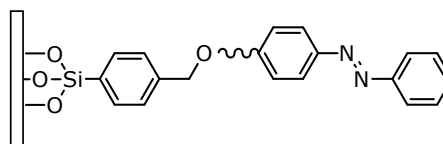
**Nukleophile Substitution auf Oberflächen<sup>[310-312]</sup>**

Darstellung des Azobenzolalkoholats:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden die hydroxidfunktionalisierten Azobenzolderivate (1 eq) und Kalium-*tert*-butylat (**4**) (1.3 eq) in trockenem Tetrahydrofuran (0.2 mL pro 1 mg Azobenzol) gelöst und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak entfernt und das erhaltene Azobenzolalkoholat unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

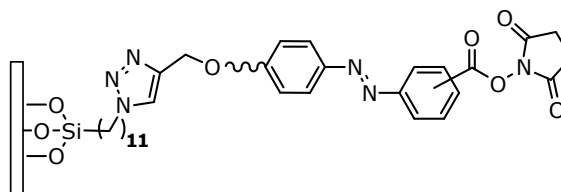
Nukleophile Substitution auf der Oberfläche:

Unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox wurden die benzylchloridterminierten Oberflächen in eine  $1 \cdot 10^{-3}$  M Lösung des Azobenzolalkoholats in trockenem Acetonitril und Toluol (v:v, 1:1) eingelegt und für 2 d auf  $80^\circ\text{C}$  in einem geschlossenen Glasdruckrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden die Substrate fünfmal mit Acetonitril gewaschen, in 100 mL Acetonitril für 9 min mit Ultraschall behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.



### 9.3.4 NHS-Aktivierung auf Oberflächen<sup>[496]</sup>

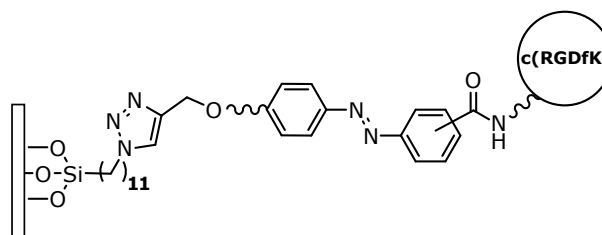
Es wurden 86.3 mg ( $750 \mu\text{mol}$ ) *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) (**74**) und 144 mg ( $750 \mu\text{mol}$ ) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid hydrochlorid (EDC) (**88**) in 150 mL dest. Wasser bei  $15^\circ\text{C}$  gelöst. Die Lösung wurde für 15 min mit Stickstoff entgast bevor die Azobenzolmonolayer unter Stickstoffatmosphäre für 90 min bei  $15^\circ\text{C}$  in die Lösung eingelegt wurden. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Substrate zweimal mit 150 mL bidest. Wasser gewaschen, für 5 min mit Ultraschall in 150 mL bidest. Wasser behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Peptidkupplung erfolgte unmittelbar im Anschluss.



Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Substrate zweimal mit 150 mL bidest. Wasser gewaschen, für 5 min mit Ultraschall in 150 mL bidest. Wasser behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Peptidkupplung erfolgte unmittelbar im Anschluss.

### 9.3.5 Peptidkupplung auf Oberflächen<sup>[497]</sup>

Es wurde eine  $2 \text{ mg/mL}$  Lösung des c(RGDfK) Peptids **68** in Phosphat-gepufferter Salzlösung (PBS) mit  $\text{pH}=7.2$  hergestellt. Auf Parafilm wurde jeweils ein  $100 \mu\text{L}$  großer Tropfen dieser Lösung aufgetragen und die Substrate, funktionalisiert mit dem Aktivesterazobenzolmono-



layer, aufgelegt.

Nach 2 h Einlegzeit bei Raumtemperatur wurden die Substrate zweimal mit 150 mL bidest. Wasser gespült, für 5 min, in 150 mL bidest. Wasser, mit Ultraschall behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet.

### 10.1 Substanzverzeichnis

**1:** 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethoxy)phenyl)diazon

IUPAC: 1-(4-(2-Propin-1-yloxy)phenyl)-2-(4-(trifluormethoxy)phenyl)diazon

$M_w(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2) = 320.08 \text{ g mol}^{-1}$ .

**8:** (Propargyloxy)triglycerol

IUPAC: 3,3'-((2-(2-Propin-1-yloxy)-1,3-propandiyl)bis(oxy))bis-1,2-propandiol

CAS-Nummer [1228443-17-1],  $M_w(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_7) = 278.14 \text{ g mol}^{-1}$ .

**9:** (Propargyloxy)hexa(ethylenglycol)

IUPAC: 3,6,9,12,15,18-Hexaoxaheneicos-20-yn-1-ol

CAS-Nummer [944560-99-0],  $M_w(\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_7) = 320.18 \text{ g mol}^{-1}$ .

**12:** Diacetaltriglycerol

IUPAC: 1,3-Bis((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)-2-propanol

CAS-Nummer [53380-10-2],  $M_w(\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_7) = 320.18 \text{ g mol}^{-1}$ .

**15:** (Propargyloxy)diacetaltriglycerol

IUPAC: 4,4'-((2-(2-Propin-1-yloxy)-1,3-propandiyl)bis(oxymethylen))bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan)

CAS-Nummer [1203648-12-7],  $M_w(C_{18}H_{30}O_7) = 358.20 \text{ g mol}^{-1}$ .

**17:** IUPAC: 4-((4-(Trifluormethoxy)phenyl)azo)phenol

CAS-Nummer *E*-Form [170711-72-5],  $M_w(C_{13}H_9F_3N_2O_2) = 282.06 \text{ g mol}^{-1}$ .

**20:** IUPAC 4-(2-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)diazenyl)phenol

CAS-Nummer [926911-14-0],  $M_w(C_{12}H_5F_5N_2O) = 288.03 \text{ g mol}^{-1}$ .

**24:** 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen

IUPAC: 1-(4-(2-Propin-1-yloxy)phenyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)diazen

$M_w(C_{15}H_7F_5N_2O) = 326.05 \text{ g mol}^{-1}$ .

**27:** 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1*H*,1*H*-perfluorhexyloxy)-phenyl)diazen

IUPAC: 1-(4-(2-Propin-1-yloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-undecafluorhexyl)oxy)phenyl)diazen

$M_w(C_{21}H_9F_{15}N_2O_2) = 606.04 \text{ g mol}^{-1}$

**28:** 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((1*H*,1*H*-perfluordecyloxy)-phenyl)diazen

IUPAC: 1-(4-(2-Propin-1-yloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,-8,8,9,9,10,10,10-nonadecafluordecyl)oxy)phenyl)diazen

$M_w(C_{25}H_9F_{23}N_2O_2) = 806.03 \text{ g mol}^{-1}$

**29:** 1-(4-(Diisopropylidenketalacetal-triglyceroxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazen

IUPAC: 1-(4-((1,3-Bis((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)propan-2-yl)oxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazen

$M_w(C_{30}H_{34}F_4N_2O_8) = 626.23 \text{ g mol}^{-1}$ .

**30:** 1-(4-(Propargyloxy)phenyl)-2-(2,3,5,6-tetrafluor-4-(triglyceroxy)phenyl)diazen

IUPAC: 3,3'-((2-(2,3,5,6-Tetrafluor-4-((4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazenyl)phenoxy)-propan-1,3-diyl)bis(oxy))bis(propan-1,2-diol)

$M_w(C_{24}H_{26}F_4N_2O_8) = 546.16 \text{ g mol}^{-1}$ .

**34:** *N*-(2-Hydroxyethyl)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 2-(Methyl(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethanol

CAS-Nummer *E*-Form [161249-12-3],  $M_w(C_{15}H_{16}N_4O_3) = 300.12 \text{ g mol}^{-1}$ .

**37:** *N*-6-(Hydroxyhexyl)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 6-(Methyl(4-(2-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)-1-hexanol

CAS-Nummer [126370-84-1],  $M_w(C_{19}H_{24}N_4O_3) = 356.18 \text{ g mol}^{-1}$ .

**38:** *N*-Methyl-*N*-Tri(ethylenglycol)-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 2-(2-(2-(Methyl(4-(2-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethoxy)ethoxy)-ethanol

CAS-Nummer *E*-Form [944550-04-3],  $M_w(C_{19}H_{24}N_4O_5) = 388.17 \text{ g mol}^{-1}$ .

**39:** *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-Methyl-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 2-(4-((4-Nitrophenyl)diazenyl)phenyl)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-ol

CAS-Nummer *E*-Form [944550-06-5],  $M_w(C_{25}H_{36}N_4O_8) = 520.25 \text{ g mol}^{-1}$ .

**42:** IUPAC: 6-(Methylphenylamino)-1-hexanol

CAS-Nummer [120654-36-6],  $M_w(C_{13}H_{21}NO) = 207.16 \text{ g mol}^{-1}$ .

**45:** Tri(ethylenglycol)monotosylat

IUPAC: 2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat

CAS-Nummer [77544-68-4],  $M_w(C_{13}H_{20}O_6S) = 304.10 \text{ g mol}^{-1}$ .

**46:** Hexa(ethylenglycol)monotosylat

IUPAC: 17-Hydroxy-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecyl-4-methylbenzolsulfonat

CAS-Nummer [42749-28-0],  $M_w(C_{19}H_{32}O_9S) = 436.18 \text{ g mol}^{-1}$ .

**47:** *N*-Tri(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin

IUPAC: 2-(2-(2-(Methylphenylamino)ethoxy)ethoxy)ethanol

CAS-Nummer [20856-53-5],  $M_w(C_{13}H_{21}NO_3) = 239.15 \text{ g mol}^{-1}$ .

**48:** *N*-Hexa(ethylenglycol)-*N*-Methylanilin

IUPAC: 2-Phenyl-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-ol

CAS-Nummer [41617-08-7],  $M_w(C_{19}H_{33}NO_6) = 371.23 \text{ g mol}^{-1}$ .

**50:** Tri(ethylenglycol)methylethertosylat

IUPAC: 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat

CAS-Nummer [62921-74-8],  $M_w(C_{14}H_{22}O_6S) = 318.11 \text{ g mol}^{-1}$ .

**51:** Tetra(ethylenglycol)methylethertosylat

IUPAC: 2,5,8,11-Tetraoxatridecan-13-yl-4-methylbenzolsulfonat

CAS-Nummer [62921-76-0],  $M_w(C_{16}H_{26}O_7S) = 362.14 \text{ g mol}^{-1}$ .

**55:** *N*-Tri(ethylenglycol)methyletheranilin

IUPAC: *N*-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)phenylamin

CAS-Nummer [560130-02-1],  $M_w(C_{13}H_{21}NO_3) = 239.15 \text{ g mol}^{-1}$ .

**56:** *N*-Tetra(ethylenglycol)methyletheranilin

IUPAC: *N*-Phenyl-3,6,9,12-tetraoxatridecan-1-amin

CAS-Nummer [1438687-44-5],  $M_w(C_{15}H_{25}NO_4) = 283.18 \text{ g mol}^{-1}$ .

**59:** *N*-Methyl-*N*-((Propargyloxy)hexa(ethylenglycol))-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: *N*-Methyl-*N*-(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxahenicos-20-yn-1-amin

$M_w(C_{28}H_{38}N_4O_8) = 558.27 \text{ g mol}^{-1}$ .

**60:** *N*-Methyl-*N*-((Propargyloxy)tri(ethylenglycol))-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: *N*-Methyl-4-((4-nitrophenyl)diazenyl)-*N*-(2-(2-(2-(2-propin-1-yloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)anilin

$M_w(C_{22}H_{26}N_4O_5) = 426.19 \text{ g mol}^{-1}$ .

**61:** *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: *N*-Ethyl-4-(2-(4-nitrophenyl)diazenyl)-*N*-(2-(2-propin-1-yloxy)ethyl)phenylamin

$M_w(C_{19}H_{20}N_4O_3) = 352.15 \text{ g mol}^{-1}$ .

**62:** IUPAC: 11-Azido-1-undecanthiol

CAS-Nummer [668420-70-0],  $M_w(C_{11}H_{23}N_3S) = 229.16 \text{ g mol}^{-1}$ .

**64:** *S*-(11-Azidoundecyl)thioacetat

IUPAC: *S*-(11-Azidoundecyl)esterethanthionsäure

CAS-Nummer [668420-75-5],  $M_w(C_{13}H_{25}N_3OS) = 271.17 \text{ g mol}^{-1}$ .



**65:** Bis(*N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecyl-Push-Pull-Azobenzol)disulfid

IUPAC: *N,N'*-((((1,1'-(Disulfandiylbis(undecane-11,1-diyl))bis(1*H*-1,2,3-triazole-4,1-diyl))bis(methylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(*N*-ethyl-4-(4-nitrophenyl)diazenyl)-anilin)

$M_w(\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{S}_2) = 1160.61 \text{ g mol}^{-1}$ .

**67:** *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl-undecyl)thioacetat-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: *S*-(11-(4-((2-(Ethyl(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethoxy)methyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecyl)esterethanthionsäure

$M_w(\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}) = 623.33 \text{ g mol}^{-1}$ .

**66:** *N*-(Ethyl)-*N*-((Ethoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecylthiol-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 11-(4-((2-(Ethyl(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)ethoxy)methyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecan-1-thiol

$M_w(\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}) = 581.31 \text{ g mol}^{-1}$ .

**69:** *N*-Hydroxysuccinimidester-4-(2-(4-(propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure

IUPAC: 2,5-Dioxo-1-pyrrolidinylester-4-(2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure

$M_w(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5) = 377.10 \text{ g mol}^{-1}$ .

**71:** IUPAC: Ethylester-4-(2-(4-hydroxyphenyl)diazenyl)benzoesäure

CAS-Nummer *E*-Form [329360-04-5],  $M_w(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3) = 270.10 \text{ g mol}^{-1}$ .

**72:** Ethylester-4-(2-(4-(Propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure

IUPAC: Ethylester-4-(2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure

$M_w(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3) = 308.12 \text{ g mol}^{-1}$ .

**73:** 4-(2-(4-(Propargyloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure

IUPAC: 4-(2-(4-(2-Propin-1-yloxy)phenyl)diazenyl)benzoesäure

$M_w(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3) = 280.08 \text{ g mol}^{-1}$ .

**80:** IUPAC: 5-Amino-2-nitro-benzoesäureethylester

CAS-Nummer [16994-15-3],  $M_w(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4) = 210.06 \text{ g mol}^{-1}$ .

**81:** *N*-Methyl-*N*-Tri(ethylenglycol)-3-benzoesäureethylester-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: Ethylester-5-((4-((2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)(methyl)amino)phenyl)-  
diazanyl)-2-nitrobenzoesäure

$M_w(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7) = 460.20 \text{ g mol}^{-1}$ .

**82:** *N*-(2-Hydroxyethyl)-*N*-Methyl-3-benzoesäureethylester-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: Ethylester-5-((4-((2-hydroxyethyl)(methyl)amino)phenyl)diazanyl)-2-nitroben-  
zoesäure

$M_w(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5) = 372.14 \text{ g mol}^{-1}$ .

**84:** *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)anilin

IUPAC: *N*-Ethyl-*N*-(2-(2-propin-1-yloxy)ethyl)phenylamin

CAS-Nummer [1001067-54-4],  $M_w(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}) = 203.13 \text{ g mol}^{-1}$ .

**85:** *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-3-benzoesäure-Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 5-((4-(Ethyl(2-(2-propin-1-yloxy)ethyl)amino)phenyl)diazanyl)-2-nitrobenzoe-  
säure

$M_w(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5) = 396.14 \text{ g mol}^{-1}$ .

**86:** *N*-Ethyl-*N*-(2-(Propargyloxy)ethyl)-3-benzoesäure-*N*-Hydroxysuccinimidester-  
Push-Pull-Azobenzol

IUPAC: 2,5-Dioxopyrrolidin-1-yl-5-((4-(ethyl(2-(prop-2-yn-1-yloxy)ethyl)amino)phenyl)-  
diazanyl)-2-nitrobenzoesäure

$M_w(\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_7) = 493.16 \text{ g mol}^{-1}$ .

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] P. M. Mendes, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 9207–9218.
- [2] B. Geiger, J. P. Spatz, A. D. Bershadsky, *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2009**, 10, 21–33.
- [3] Y. Feng, M. Mrksich, *Biochemistry* **2004**, 43(50), 15811–15821.
- [4] W. P. Daley, S. B. Peters, M. Larsen, *Journal of Cell Science* **2008**, 121(3), 255–264.
- [5] B. Geiger, A. Bershadsky, R. Pankov, K. M. Yamada, *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2001**, 2, 793–805.
- [6] C. Cluzel, F. Saltel, J. Lussi, F. Paulhe, B. A. Imhof, B. Wehrle-Haller, *The Journal of Cell Biology* **2005**, 171(2), 383–392.
- [7] C. Müller, A. Müller, T. Pompe, *Soft Matter* **2013**, 9, 6207–6216.
- [8] D. Riveline, E. Zamir, N. Q. Balaban, U. S. Schwarz, T. Ishizaki, S. Narumiya, Z. Kam, B. Geiger, A. D. Bershadsky, *The Journal of Cell Biology* **2001**, 153(6), 1175–1186.
- [9] R. O. Hynes, *Cell* **1992**, 69(1), 11–25.
- [10] M. Pfaff, *Integrin-Ligand Interaction*, Kapitel Recognition Sites of RGD-Dependent Integrins, S. 101–121, Springer-Verlag, Heidelberg, **1997**.
- [11] R. Zaidel-Bar, S. Itzkovitz, A. Ma'ayan, R. Iyengar, B. Geiger, *Nature Cell Biology* **2007**, 9, 858–867.
- [12] C. Ballestrem, B. Hinz, B. A. Imhof, B. Wehrle-Haller, *The Journal of Cell Biology* **2001**, 155(7), 1319–1332.
- [13] O. Guillame-Gentil, O. Semenov, A. S. Roca, T. Groth, R. Zahn, J. Vörös, M. Zenobi-Wong, *Advanced Materials* **2010**, 22(48), 5443–5462.
- [14] B. Guillotin, F. Guillemot, *Trends in Biotechnology* **2011**, 29(4), 183–190.
- [15] Kshitiz, D.-H. Kim, D. J. Beebe, A. Levchenko, *Trends in Biotechnology* **2011**, 29(8), 399–408.
- [16] J. Kim, R. C. Hayward, *Trends in Biotechnology* **2012**, 30(8), 426–439.
- [17] M. Mrksich, *Current Opinion in Chemical Biology* **2002**, 6(6), 794–797.
- [18] W. Zheng, W. Zhang, X. Jiang, *Advanced Healthcare Materials* **2013**, 2(1), 95–108.
- [19] J. J. Gooding, S. G. Parker, Y. Lu, K. Gaus, *Langmuir* **2014**, 30(12), 3290–3302.
- [20] J. Robertus, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 354–378.

- [21] C. Selhuber-Unkel, T. K. Lindhorst, *Antrag Teilprojekt B13 SFB 677* **2010**, christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [22] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [23] R. Klajn, *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *82*, 2247–2279.
- [24] X. Pei, A. Fernandes, B. Mathy, X. Laloyaux, B. Nysten, O. Riant, A. M. Jonas, *Langmuir* **2011**, *27*(15), 9403–9412.
- [25] E. Mitscherlich, *Abhandlungen der Königlich-Akademie der Wissenschaften der Wissenschaften in Berlin*, Kapitel Über das Benzin und die Verbindungen desselben. Gelesen in der Akademie der Wissenschaften am 6. Febr. 1834, Wislicenus, J., **1935**.
- [26] E. Mitscherlich, *Über das Benzin und die Verbindungen desselben : gelesen in der Akademie der Wissenschaften am 6. Februar 1834*, Nummer 98 in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaft, Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1898**, S. 39.
- [27] Demselben, *Annalen der Pharmacie* **1834**, *12*(2-3), 311–314.
- [28] A. Noble, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1856**, *98*(2), 253–256.
- [29] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*(3537), 281.
- [30] E. Merino, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3835–3853.
- [31] G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, C. Zannoni, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2010**, *11*(5), 1018–1028.
- [32] J. Dokić, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*(24), 6763–6773.
- [33] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron* **2009**, *65*(49), 10105–10123.
- [34] H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, R. Ahlrichs, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*(32), 9821–9827.
- [35] H. Rau, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, *12*(3), 224–235.
- [36] J. Griffiths, *Chemical Society Reviews* **1972**, *1*, 481–493.
- [37] A. Dias, M. M. D. Piedade, J. M. Simoes, J. Simoni, C. Teixeira, H. Diogo, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1992**, *24*(4), 439–447.
- [38] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chemical Physics* **1982**, *71*(1), 87–99.
- [39] P. Haberfeld, P. M. Block, M. S. Lux, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*(20), 5804–5806.
- [40] F.-W. Schulze, H.-J. Petrick, H. K. Cammenga, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1997**, *107*, 1–19.
- [41] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*(32), 13338–13341.
- [42] T. Kobayashi, E. O. Degenkolb, P. M. Rentzepis, *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*(19), 2431–2434.
- [43] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 156106.
- [44] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*(4), 603–606.
- [45] L. Briquet, D. P. Vercauteren, E. A. Perpète, D. Jacquemin, *Chemical Physics Letters* **2006**, *417*(1-3), 190–195.
- [46] H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, Bd. 2 von *Photochemistry and Photophysics*, Kapitel Photoisomerization of Azobenzenes, S. 119–142, CRC Press, **1990**.

- [47] J. Harada, K. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*(11), 3539–3544.
- [48] C. Mostad, Asbjørnand Rømming, *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 3561–3568.
- [49] J. M. Robertson, *Journal of the Chemical Society* **1939**, 232–236.
- [50] J. Kroner, H. Bock, *Chemische Berichte* **1968**, *101*(6), 1922–1932.
- [51] D. L. Beveridge, H. H. Jaffé, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*(9), 1948–1953.
- [52] H. Jaffé, S.-J. Yeh, R. Gardner, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1958**, *2*(1-6), 120–136.
- [53] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*(5-6), 489–495.
- [54] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chemical Reviews* **2000**, *100*(5), 1875–1890.
- [55] T. Azumi, K. Matsuzaki, *Photochemistry and Photobiology* **1977**, *25*(3), 315–326.
- [56] H. Rau, *Photochromism Molecules and Systems*, Kapitel Azo Compounds, S. 165, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [57] O. Sadovski, A. A. Beharry, F. Zhang, G. A. Woolley, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*(8), 1484–1486.
- [58] G. Hallas, M. A. Jalil, *Dyes and Pigments* **1996**, *32*(3), 129–133.
- [59] G. Hallas, M. A. Jalil, *Dyes and Pigments* **1992**, *20*(1), 13–23.
- [60] H. Muströph, *Dyes and Pigments* **1991**, *15*(2), 129–137.
- [61] H. Muströph, *Dyes and Pigments* **1991**, *16*(3), 223–230.
- [62] G. Hallas, R. Marsden, J. D. Hepworth, D. Mason, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1986**, 123–126.
- [63] J. D. Hepworth, D. Mason, G. Hallas, R. Marsden, *Dyes and Pigments* **1985**, *6*(5), 389–396.
- [64] G. Hallas, R. Marsden, J. D. Hepworth, D. Mason, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2* **1984**, 149–153.
- [65] R. J. W. Le Fevre, J. Northcott, *Journal of the Chemical Society* **1953**, 867–870.
- [66] H. Rau, E. Lueddecke, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*(6), 1616–1620.
- [67] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*(12), 2775–2786.
- [68] J. L. Magee, W. Shand, H. Eyring, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*(3), 677–688.
- [69] C. R. Crecca, A. E. Roitberg, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*(26), 8188–8203.
- [70] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [71] C. M. Stuart, R. R. Frontiera, R. A. Mathies, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*(48), 12072–12080.
- [72] C.-W. Chang, Y.-C. Lu, T.-T. Wang, E. W.-G. Diau, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*(32), 10109–10118.
- [73] T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Kruger, R. Herges, C. Näther, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 1985–1989.
- [74] T. Fujino, T. Tahara, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*(18), 4203–4210.
- [75] P. Cattaneo, M. Persico, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4739–4743.
- [76] I. Lednev, T.-Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F. Neuwahl, S. Umapathy, R. Hester, J. Moore, *Chemical Physics Letters* **1998**, *290*(1-3), 68–74.

- [77] N. Biswas, S. Umapathy, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*(19), 7849–7858.
- [78] P. Hamm, S. M. Ohline, W. Zinth, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*(2), 519–529.
- [79] H. Rau, *Journal of Photochemistry* **1984**, *26*(2-3), 221–225.
- [80] E. V. Brown, G. R. Granneman, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*(3), 621–627.
- [81] D. G. Whitten, P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*(8), 2004–2008.
- [82] D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*(1), 12–18.
- [83] N. Biswas, S. Umapathy, *Chemical Physics Letters* **1995**, *236*(1-2), 24–29.
- [84] N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1976**, *49*(5), 1381–1387.
- [85] G. Gabor, E. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*(4), 581–583.
- [86] P. P. Birnbaum, D. W. G. Style, *Transactions of the Faraday Society* **1954**, *50*, 1192–1196.
- [87] W. R. Brode, J. H. Gould, G. M. Wyman, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*(18), 4641–4646.
- [88] G. S. Hartley, *Journal of the Chemical Society* **1938**, 633–642.
- [89] A. A. Blevins, G. J. Blanchard, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*(16), 4962–4968.
- [90] L. Wang, X. Wang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2007**, *806*(1-3), 179–186.
- [91] T. Saito, T. Kobayashi, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*(41), 9436–9441.
- [92] K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Inamo, H. D. Takagi, T. Asano, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*(20), 5328–5333.
- [93] T. Asano, T. Okada, *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*(23), 4387–4391.
- [94] G. E. Lewis, *The Journal of Organic Chemistry* **1960**, *25*(12), 2193–2195.
- [95] G. M. Badger, C. P. Joshua, G. E. Lewis, *Australian Journal of Chemistry* **1965**, *18*(10), 1639–1647.
- [96] C.-H. Ho, K.-N. Yang, S.-N. Lee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*(13), 2296–2307.
- [97] A. Shaabani, M. Zahedi, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *506*(1-3), 257–261.
- [98] D. M. Shin, D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*(15), 5206–5208.
- [99] T. Asano, T. Okada, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*(23), 4454–4458.
- [100] T. Asano, T. Yano, T. Okada, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*(18), 4900–4904.
- [101] M. Shiga, M. Takagi, K. Ueno, *Chemistry Letters* **1980**, *9*(8), 1021–1022.
- [102] R. Behrendt, C. Renner, M. Schenk, F. Wang, J. Wachtveitl, D. Oesterhelt, L. Moroder, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*(18), 2771–2774.
- [103] R. Behrendt, M. Schenk, H.-J. Musiol, L. Moroder, *Journal of Peptide Science* **1999**, *5*(11), 519–529.
- [104] M. Shiga, H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, *57*(2), 412–415.
- [105] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*(7), 1851–1856.

- [106] S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, Y. Kusano, O. Nanabe, *Tetrahedron Letters* **1979**, 20(47), 4569–4572.
- [107] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2013**, 9, 1–7.
- [108] D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, 68(41), 8670–8676.
- [109] R. Tauer, Erichand Machinek, *Liebigs Annalen* **1996**, 7, 1213–1216.
- [110] W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *The Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34(11), 3237–3239.
- [111] H. Duval, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1910**, 7, 727.
- [112] N. O. Carstensen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 15017–15026.
- [113] D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, 68(41), 8670–8676.
- [114] R. Siewertsen, J. B. Schönborn, B. Hartke, F. Renth, F. Temps, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 1054–1063.
- [115] M. Bökmann, N. Doltsinis, D. Marx, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49(19), 3382–3384.
- [116] O. Carstensen, J. Sielk, J. B. Schönborn, G. Granucci, B. Hartke, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 133(12), 124305.
- [117] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131(43), 15594–15595.
- [118] I. Conti, M. Garavelli, G. Orlandi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130(15), 5216–5230.
- [119] C. Nonnenberg, H. Gaub, I. Frank, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2006**, 7(7), 1455–1461.
- [120] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 123(17), 174317.
- [121] Y.-C. Lu, E. W.-G. Diau, H. Rau, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109(10), 2090–2099.
- [122] J. Wachtveitl, S. Spörlein, H. Satzger, B. Fonrobert, C. Renner, R. Behrendt, D. Oesterhelt, L. Moroder, W. Zinth, *Biophysical Journal* **2004**, 86(4), 2350–2362.
- [123] S. Spörlein, H. Carstens, H. Satzger, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, P. Tavan, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99(12), 7998–8002.
- [124] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, L. C. Abbott, R. E. Hester, J. N. Moore, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102(46), 9161–9166.
- [125] R. Tahara, T. Morozumi, H. Nakamura, M. Shimomura, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101(39), 7736–7743.
- [126] H. Rau, S. Yu-Quan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1988**, 42(2-3), 321–327.
- [127] K. Haghbeen, E. W. Tan, *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63(13), 4503–4505.
- [128] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH, New York, **1994**.
- [129] A. F. Hegarty, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Group*, Kapitel Part 2, S. 545–551, Wiley, New York, **1978**.
- [130] I. Svele, H. Zollinger, *Topics in current Chemistry* **1983**, 112, 1–66.
- [131] H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry Aliphatic and Aromatic Compounds*, Interscience, New York, **1961**.

- [132] M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64(13), 4976–4979.
- [133] H. D. Ansporn, *Organic Syntheses* **1955**, 3, 711.
- [134] E. S. Bacon, D. H. Richardson, *Journal of the Chemical Society* **1932**, 884–888.
- [135] O. Wallach, L. Belli, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1880**, 13(1), 525–527.
- [136] R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Progress in Surface Science* **2004**, 75(1-2), 1–68.
- [137] N. Scientist, *New Scientist* **1983**, 98, 20.
- [138] L. Netzer, J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105(3), 674–676.
- [139] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, 14(5), 1103–1107.
- [140] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105(13), 4481–4483.
- [141] J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102(1), 92–98.
- [142] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, 5(4), 1074–1087.
- [143] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, 105(4), 1103–1170.
- [144] N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121(30), 7162–7163.
- [145] R. Konečný, D. Doren, *Surface Science* **1998**, 417(2-3), 169–188.
- [146] J. H. Song, M. J. Sailor, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120(10), 2376–2381.
- [147] A. Ulman, *Chemical Reviews* **1996**, 96(4), 1533–1554.
- [148] M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115(26), 12631–12632.
- [149] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, 28(4), 506–512.
- [150] S. H. Chen, C. W. Frank, *Langmuir* **1989**, 5(4), 978–987.
- [151] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, 4(2), 365–385.
- [152] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109(8), 2358–2368.
- [153] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109(12), 3559–3568.
- [154] K. R. Stewart, G. M. Whitesides, H. P. Godfried, I. F. Silvera, *Review of Scientific Instruments* **1986**, 57(7), 1381–1383.
- [155] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, 1(1), 52–66.
- [156] H. Ogawa, T. Chihara, K. Taya, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107(5), 1365–1369.
- [157] T. P. Sullivan, W. T. S. Huck, *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, 2003(1), 17–29.
- [158] X.-D. Xiao, G.-y. Liu, D. H. Charych, M. Salmeron, *Langmuir* **1995**, 11(5), 1600–1604.
- [159] C. Haensch, S. Hoepfner, U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 2323–2334.
- [160] L. Nebhani, C. Barner-Kowollik, *Advanced Materials* **2009**, 21(34), 3442–3468.
- [161] K. Wen, R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert, B. M. Ocko, *ACS Nano* **2008**, 2(3), 579–599.
- [162] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angewandte Chemie* **2005**, 117(39), 6438–6462.



- [163] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*(39), 6282–6304.
- [164] G. J. Kluth, M. M. Sung, R. Maboudian, *Langmuir* **1997**, *13*(14), 3775–3780.
- [165] A. Ulman, *Advanced Materials* **1990**, *2*(12), 573–582.
- [166] S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*(14), 3054–3056.
- [167] D. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. Yakhmi, D. Vuillaume, *Analytica Chimica Acta* **2006**, *568*(1-2), 84–108.
- [168] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schutz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, *Nature* **2004**, *431*, 963–966.
- [169] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, Y. Ogawa, S. and Iwasa, *Nature Materials* **2004**, *3*, 1476–1122.
- [170] Q. Li, G. Mathur, S. Gowda, S. Surthi, Q. Zhao, L. Yu, J. Lindsey, D. Bocian, V. Misra, *Advanced Materials* **2004**, *16*(2), 133–137.
- [171] N. K. Chaki, K. Vijayamohan, *Biosensors and Bioelectronics* **2002**, *17*(1-2), 1–12.
- [172] M. Schöning, H. Lüth, *Physica Status Solidi (a)* **2001**, *185*(1), 65–77.
- [173] S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, T. J. Marks, A. Malik, M. K. Durbin, W. Lin, G. K. Wong, P. Dutta, *Langmuir* **1996**, *12*(17), 4218–4223.
- [174] G. Lee, L. Chrisey, R. Colton, *Science* **1994**, *266*(5186), 771–773.
- [175] R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1987**, *3*(6), 1034–1044.
- [176] J. Gun, J. Sagiv, *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, *112*(2), 457–472.
- [177] J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv, *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, *101*(1), 201–213.
- [178] L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1983**, *100*(1), 67–76.
- [179] L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1983**, *99*(1-3), 235–241.
- [180] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2704–2718.
- [181] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*(3), 316–318.
- [182] A. B. Scholten, J. W. de Haan, H. A. Claessens, L. J. M. van de Ven, C. A. Cramers, *Langmuir* **1996**, *12*(20), 4741–4747.
- [183] M. L. Linton, R. W. and Miller, G. E. Maciel, H. B. L., *Surface and Interface Analysis* **1985**, *7*, 196–203.
- [184] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*(26), 5208–5219.
- [185] J. D. Madeley, R. C. Richmond, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1972**, *389*(1), 92–96.
- [186] R. Wang, S. L. Wunder, *Langmuir* **2000**, *16*(11), 5008–5016.
- [187] R. Wang, J. Guo, G. Baran, S. L. Wunder, *Langmuir* **2000**, *16*(2), 568–576.
- [188] P. van Velzen, J. Ponjeé, A. Benninghoven, *Applied Surface Science* **1989**, *37*(2), 147–159.
- [189] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Woell, M. Grunze, G. Haehner, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* **1995**, *11*(2), 512–518.
- [190] J. D. Le Grange, J. L. Markham, C. R. Kurkjian, *Langmuir* **1993**, *9*(7), 1749–1753.
- [191] R. Fairbank, M. J. Wirth, *Journal of Chromatography A* **1999**, *830*(2), 285–291.
- [192] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1992**, *8*(4), 1120–1126.
- [193] D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir* **1991**, *7*(10), 2236–2242.

- [194] M. Hair, C. Tripp, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 105(1), 95–103.
- [195] J. B. Brzoska, I. B. Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* **1994**, 10(11), 4367–4373.
- [196] S. Petitdidier, V. Bertagna, N. Rochat, D. Rouchon, P. Besson, R. Erre, M. Chemla, *Thin Solid Films* **2005**, 476(1), 51–58.
- [197] D. K. Schwartz, *Annual Review of Physical Chemistry* **2001**, 52(1), 107–137.
- [198] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, 19(4), 1182–1188.
- [199] Y. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* **2003**, 19(4), 1159–1167.
- [200] R. Tian, O. Seitz, M. Li, W. W. Hu, Y. J. Chabal, J. Gao, *Langmuir* **2010**, 26(7), 4563–4566.
- [201] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, 24(22), 12963–12971.
- [202] N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110(18), 6136–6144.
- [203] W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117(22), 6071–6082.
- [204] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, **1991**.
- [205] S. L. Brandow, M.-S. Chen, C. S. Dulcey, W. J. Dressick, *Langmuir* **2008**, 24(8), 3888–3896.
- [206] G. S. Casavajal, Dissertation, Colorado State University, **1985**.
- [207] R. Maoz, J. Sagiv, *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, 100(2), 465–496.
- [208] K. Mathauer, C. W. Frank, *Langmuir* **1993**, 9(11), 3002–3008.
- [209] K. Mathauer, C. W. Frank, *Langmuir* **1993**, 9(12), 3446–3451.
- [210] T. Ohtake, N. Mino, K. Ogawa, *Langmuir* **1992**, 8(9), 2081–2083.
- [211] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, J. D. Axe, *Physical Review B* **1990**, 41, 1111–1128.
- [212] S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111(15), 5852–5861.
- [213] M. Reiniger, B. Basnar, G. Friedbacher, M. Schleberger, *Surface and Interface Analysis* **2002**, 33(2), 85–88.
- [214] T. Leitner, G. Friedbacher, T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Microchimica Acta* **2000**, 133(1-4), 331–336.
- [215] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102(37), 7190–7197.
- [216] Y. Liu, L. K. Wolf, M. C. Messmer, *Langmuir* **2001**, 17(14), 4329–4335.
- [217] T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Surface Science* **2003**, 532-535, 963–969.
- [218] A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher, H. Hoffmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, 379(4), 653–657.
- [219] M. M. Sung, C. Carraro, O. W. Yauw, Y. Kim, R. Maboudian, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104(7), 1556–1559.
- [220] C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, R. Maboudian, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102(23), 4441–4445.
- [221] J. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surface Science* **1996**, 352-354, 369–373.
- [222] X. Xiao, J. Hu, D. H. Charych, M. Salmeron, *Langmuir* **1996**, 12(2), 235–237.

- [223] J. Ruehe, V. J. Novotny, K. K. Kanazawa, T. Clarke, G. B. Street, *Langmuir* **1993**, 9(9), 2383–2388.
- [224] R. Wang, S. L. Wunder, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105(1), 173–181.
- [225] U. Srinivasan, M. Houston, R. Howe, R. Maboudian, *Microelectromechanical Systems, Journal of* **1998**, 7(2), 252–260.
- [226] N. Tillman, A. Ulman, T. L. Penner, *Langmuir* **1989**, 5(1), 101–111.
- [227] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117(11), 3145–3155.
- [228] A. Beer, *Annalen der Physik und Chemie* **1852**, 86, 78–88.
- [229] J.-H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbra*, **1760**.
- [230] P. Bouguer, *Essai d'optique, sur la gradation de la lumière*, **Paris 1729**.
- [231] R. Azzam, N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, **1977 Amsterdam**.
- [232] J. ter Maat, R. Regeling, M. Yang, M. N. Mullings, S. F. Bent, H. Zuilhof, *Langmuir* **2009**, 25(19), 11592–11597.
- [233] T. Zubkov, A. B. Lucassen, D. Freeman, Y. Feldman, S. R. Cohen, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109(29), 14144–14153.
- [234] L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster, *Langmuir* **1996**, 12(24), 5838–5844.
- [235] M. Seah, *Vacuum* **1984**, 34(3-4), 463–478.
- [236] M. Pomerantz, A. Segmüller, *Thin Solid Films* **1980**, 68(1), 33–45.
- [237] R. S. F.L. Carter, *Molecular Electronic Devices: Proc. 3rd Int. Symp. on Molecular Electronic Devices*, North-Holland, New York, **1989**.
- [238] L. Valkova, A. Menelle, N. Borovkov, V. Erokhin, M. Pisani, F. Ciuchi, F. Carsughi, F. Spinozzi, M. Pergolini, R. Padke, S. Bernstorff, F. Rustichelli, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, 36(3), 758–762.
- [239] A. Bonnerot, P. Chollet, H. Frisby, M. Hoclet, *Chemical Physics* **1985**, 97(2-3), 365–377.
- [240] V. Srivastava, A. R. Verma, *Solid State Communications* **1966**, 4(8), 367–371.
- [241] M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, V. Ferri, C. Grave, M. A. Rampi, G. Pace, P. Samori, A. Shaporenko, M. Zharnikov, *Advanced Functional Materials* **2008**, 18(19), 2972–2983.
- [242] A. Fujimori, M. Ishitsuka, H. Nakahara, E. Ito, M. Hara, K. Kanai, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42(12), 2329–2336.
- [243] W. A. Zisman, *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, Kapitel 2, S. 1–51, **1964**.
- [244] E. Sabatani, I. Rubinstein, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91(27), 6663–6669.
- [245] I. Doudevski, W. A. Hayes, D. K. Schwartz, *Physical Review Letters* **1998**, 81, 4927–4930.
- [246] K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp, H. Fuchs, *Langmuir* **1995**, 11(6), 2143–2150.
- [247] D. K. Schwartz, S. Steinberg, J. Israelachvili, J. A. N. Zasadzinski, *Physical Review Letters* **1992**, 69, 3354–3357.
- [248] P. E. Laibinis, M. A. Fox, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1991**, 7(12), 3167–3173.
- [249] M. Petty, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, **1990**.
- [250] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112(2), 558–569.

- [251] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*(1), 321–335.
- [252] H. Hantsche, *Scanning* **1989**, *11*(6), 257–280.
- [253] M. S. D. Briggs, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, **1983**.
- [254] K. Smaali, S. Lenfant, S. Karpe, M. Ocafrain, P. Blanchard, D. Deresmes, S. Godey, A. Rochefort, J. Roncali, D. Vuillaume, *ACS Nano* **2010**, *4*(4), 2411–2421.
- [255] U. Siemeling, C. Bruhn, F. Bretthauer, M. Borg, F. Trager, F. Vogel, W. Azzam, M. Badin, T. Strunskus, C. Woll, *Dalton Transactions* **2009**, 8593–8604.
- [256] T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, *24*(20), 11691–11700.
- [257] P. Ahonen, T. Laaksonen, D. J. Schiffrin, K. Kontturi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 4898–4901.
- [258] U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2010**, *26*(17), 13913–13923.
- [259] M. Ito, T. X. Wei, P.-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, Y. Yamamoto, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 478–483.
- [260] K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, S.-A. Kim, *Langmuir* **2003**, *19*(6), 2306–2312.
- [261] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, *Langmuir* **2002**, *18*(13), 5239–5246.
- [262] S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf, *Langmuir* **1998**, *14*(22), 6436–6440.
- [263] D. Takamatsu, K.-i. Fukui, S. Aroua, Y. Yamakoshi, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 3655–3664.
- [264] A. Ikegami, M. Suda, T. Watanabe, Y. Einaga, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*(2), 372–374.
- [265] T. Nagahiro, H. Akiyama, M. Hara, K. Tamada, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2009**, *172*(1-3), 128–133.
- [266] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*(2), 865–870.
- [267] U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tuzcek, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *341*(2), 366 – 375.
- [268] J. D. Womack, T. J. Vickers, C. K. Mann, *Applied Spectroscopy* **1987**, *41*(1), 117–119.
- [269] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *438*(1-2), 213–219.
- [270] E. Laviron, Y. Mugnier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *111*(2-3), 337–344.
- [271] P. Dietrich, F. Michalik, R. Schmidt, C. Gahl, G. Mao, M. Breusing, M. Raschke, B. Priesch, T. Elsässer, R. Mendelsohn, M. Weinelt, K. Rück-Braun, *Applied Physics A* **2008**, *93*(2), 285–292.
- [272] N. Delorme, J.-F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, *Langmuir* **2005**, *21*(26), 12278–12282.
- [273] S. Sortino, S. Petralia, S. Conoci, S. Di Bella, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 811–813.
- [274] D. Liu, Y. Xie, H. Shao, X. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*(24), 4406–4408.

- [275] F. L. Callari, S. Petralia, S. Conoci, S. Sortino, *New Journal of Chemistry* **2008**, 32, 1899–1903.
- [276] J. Auernheimer, C. Dahmen, U. Hersel, A. Bausch, H. Kessler, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127(46), 16107–16110.
- [277] Z. Wang, A.-M. Nygård, M. J. Cook, D. A. Russell, *Langmuir* **2004**, 20(14), 5850–5857.
- [278] M. Blank, L. Soo, H. Wassermann, B. Erlanger, *Science* **1981**, 214(4516), 70–72.
- [279] M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito, M. Hara, *Chemical Communications* **2010**, 46, 3598–3600.
- [280] W. Freyer, D. Brete, R. Schmidt, C. Gahl, R. Carley, M. Weinelt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, 204(2-3), 102–109.
- [281] M. J. Cook, A.-M. Nygard, Z. Wang, D. A. Russell, *Chemical Communications* **2002**, 10, 1056–1057.
- [282] C. N. Durfor, D. C. Turner, J. H. Georger, B. M. Peek, D. A. Stenger, *Langmuir* **1994**, 10(1), 148–152.
- [283] K. Aoki, T. Seki, Y. Suzuki, T. Tamaki, A. Hosoki, K. Ichimura, *Langmuir* **1992**, 8(3), 1007–1013.
- [284] J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim, J. W. Park, *Langmuir* **1996**, 12(20), 4621–4624.
- [285] T. Young, *The Royal Society* **1805**, 95, 65–87.
- [286] A. Ulman, *Characterization of organic thin films*, Materials characterization series, Butterworth-Heinemann, **1995**.
- [287] Y. W. Lee, J. Reed-Mundell, J. E. Zull, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1993**, 9(11), 3009–3014.
- [288] D. G. Kurth, T. Bein, *Langmuir* **1993**, 9(11), 2965–2973.
- [289] N. Balachander, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, 6(11), 1621–1627.
- [290] N. Tillman, A. Ulman, J. F. Elman, *Langmuir* **1989**, 5(4), 1020–1026.
- [291] S. L. Brandow, T. L. Schull, B. D. Martin, D. C. Guerin, W. J. Dressick, *Chemistry - A European Journal* **2002**, 8(23), 5363–5367.
- [292] T. S. Koloski, C. S. Dulcey, Q. J. Haralson, J. M. Calvert, *Langmuir* **1994**, 10(9), 3122–3133.
- [293] A. K. Kakkar, F. Kubota, D. S. Allan, S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Langmuir* **1993**, 9(2), 388–390.
- [294] T. J. Marks, D. Li, US-5156918, **1992**.
- [295] A. Streitwieser, *Chemical Reviews* **1956**, 56(4), 571–752.
- [296] D. M. Sarno, B. Jiang, D. Grosfeld, J. O. Afriyie, L. J. Matienzo, W. E. Jones, *Langmuir* **2000**, 16(15), 6191–6199.
- [297] W. Lin, W. Lin, G. K. Wong, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118(34), 8034–8042.
- [298] D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112(20), 7389–7390.
- [299] A. Gulino, P. Mineo, E. Scamporrino, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chemistry of Materials* **2004**, 16(10), 1838–1840.
- [300] S. Sun, M. Montague, K. Critchley, M.-S. Chen, W. J. Dressick, S. D. Evans, G. J. Leggett, *Nano Letters* **2006**, 6(1), 29–33.
- [301] W. J. Dressick, C. S. Dulcey, S. L. Brandow, H. Witschi, P. F. Neeley, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1999**, 17(4), 1432–1440.

- [302] C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz, J. M. Calvert, *Applied Physics Letters* **1994**, *64*(3), 390–392.
- [303] J. M. Calvert, F. Cerrina, O. R. Wood II, A. A. MacDowell, R. M. D'Souza, J. W. Taylor, T. S. Koloski, W. J. Dressick, D. Suh, C. S. Dulcey, M. C. Peckerar, *Optical Engineering* **1993**, *32*(10), 2437–2445.
- [304] M.-S. Chen, C. Dulcey, L. Chrisey, W. Dressick, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*(6), 774–783.
- [305] S. L. Brandow, M.-S. Chen, S. J. Fertig, L. A. Chrisey, C. S. Dulcey, W. J. Dressick, *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*(20), 4495–4499.
- [306] S. L. Brandow, M.-S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulcey, J. M. Calvert, W. J. Dressick, *Langmuir* **1999**, *15*(16), 5429–5432.
- [307] W. J. Dressick, C. S. Dulcey, M.-S. Chen, J. M. Calvert, *Thin Solid Films* **1996**, *284–285*, 568–572.
- [308] M.-S. Chen, S. Brandow, T. Schull, D. Chrisey, W. Dressick, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*(8), 1364–1375.
- [309] W. J. Dressick, P. F. Nealey, S. L. Brandow, *SPIE Proceedings* **2001**, *4343*, 294–305.
- [310] N. Filip-Granit, M. E. van der Boom, R. Yerushalmi, A. Scherz, H. Cohen, *Nano Letters* **2006**, *6*(12), 2848–2851.
- [311] R. Yerushalmi, A. Scherz, M. E. van der Boom, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*(9), 2700–2701.
- [312] A. Gulino, S. Giuffrida, P. Mineo, M. Purrazzo, E. Scamporrino, G. Ventimiglia, M. E. van der Boom, I. Fragalà, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*(33), 16781–16786.
- [313] R. Huisgen, *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *61*(4), 613–623.
- [314] R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**.
- [315] J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier, V. Q. Ven, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1973**, 2555–2579.
- [316] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chemische Berichte* **1967**, *100*(8), 2494–2507.
- [317] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*(11), 2004–2021.
- [318] M. V. Gil, M. J. Arevalo, O. Lopez, *Synthesis* **2007**, *11*, 1589–1620.
- [319] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006*(1), 51–68.
- [320] M. Meldal, C. W. Tornø, *Chemical Reviews* **2008**, *108*(8), 2952–3015.
- [321] C. W. Tornø, C. Christensen, M. Meldal, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*(9), 3057–3064.
- [322] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*(33), 5188–5240.
- [323] P. Cozzi, R. Hilgraf, N. Zimmermann, *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004*(20), 4095–4105.
- [324] D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1369–1380.
- [325] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*(14), 2596–2599.
- [326] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*(13), 3963–3966.

- [327] J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2004**, *20*(4), 1051–1053.
- [328] J. K. Lee, Y. S. Chi, I. S. Choi, *Langmuir* **2004**, *20*(10), 3844–3847.
- [329] N. K. Devaraj, J. P. Collman, *QSAR & Combinatorial Science* **2007**, *26*(11-12), 1253–1260.
- [330] M. Ried, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [331] S. Prakash, T. M. Long, J. C. Selby, J. S. Moore, M. A. Shannon, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*(4), 1661–1667.
- [332] N. Faucheux, R. Schweiss, K. Lützow, C. Werner, T. Groth, *Biomaterials* **2004**, *25*(14), 2721–2730.
- [333] G. E. Fryxell, P. C. Rieke, L. L. Wood, M. H. Engelhard, R. E. Williford, G. L. Graff, A. A. Campbell, R. J. Wiacek, L. Lee, A. Halverson, *Langmuir* **1996**, *12*(21), 5064–5075.
- [334] M. Zhang, T. Desai, M. Ferrari, *Biomaterials* **1998**, *19*(10), 953–960.
- [335] H. Du, P. Chandaroy, S. W. Hui, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1997**, *1326*(2), 236–248.
- [336] N. P. Desai, J. A. Hubbell, *Biomaterials* **1991**, *12*(2), 144–153.
- [337] W. R. Gombotz, W. Guanghai, T. A. Horbett, A. S. Hoffman, *Journal of Biomedical Materials Research* **1991**, *25*(12), 1547–1562.
- [338] Y. L. Cheng, S. A. Darst, C. R. Robertson, *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *118*(1), 212–223.
- [339] S. Nagaoka, Y. Mori, H. Takiuchi, K. Yokota, H. Tanzawa, S. Nishiumi, „Interaction Between Blood Components and Hydrogels With Poly(Oxyethylene) Chains“ in *Polymers as Biomaterials* (Hrsg.: S. Shalaby, A. Hoffman, B. Ratner, T. Horbett), Springer US, **1984**, S. 361–374.
- [340] W. Wasiewski, M. Fasco, B. Martin, T. Detwiler, J. F. II, *Thrombosis Research* **1976**, *8*(6), 881–886.
- [341] J. N. George, *Blood* **1972**, *40*(6), 862–874.
- [342] C. Hiatt, A. Shelokov, E. J. Rosenthal, J. M. Galimore, *Journal of Chromatography A* **1971**, *56*, 362–364.
- [343] I. Szleifer, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1997**, *2*(3), 337–344.
- [344] K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*(23), 10714–10721.
- [345] P. Kingshott, H. J. Griesser, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4*(4), 403–412.
- [346] C. Pale-Grosdemange, E. S. Simon, K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*(1), 12–20.
- [347] K. Prime, G. Whitesides, *Science* **1991**, *252*(5009), 1164–1167.
- [348] S. Bauer, M. P. Arpa-Sancet, J. A. Finlay, M. E. Callow, J. A. Callow, A. Rosenhahn, *Langmuir* **2013**, *29*(12), 4039–4047.
- [349] T. Ederth, T. Ekblad, M. E. Pettitt, S. L. Conlan, C.-X. Du, M. E. Callow, J. A. Callow, R. Mutton, A. S. Clare, F. Souza, G. Donnelly, A. Bruin, P. R. Willemsen, X. J. Su, S. Wang, Q. Zhao, M. Hederos, P. Konradsson, B. Liedberg, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*(10), 3890–3901.
- [350] E. A. Smith, W. D. Thomas, L. L. Kiessling, R. M. Corn, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*(20), 6140–6148.
- [351] Y.-Y. Luk, M. Kato, M. Mrksich, *Langmuir* **2000**, *16*(24), 9604–9608.

- [352] Z. Zhang, J. A. Finlay, L. Wang, Y. Gao, J. A. Callow, M. E. Callow, S. Jiang, *Langmuir* **2009**, 25(23), 13516–13521.
- [353] W. Feng, S. Zhu, K. Ishihara, J. Brash, *Biointerphases* **2006**, 1(1), 50–60.
- [354] Z. Zhang, S. Chen, Y. Chang, S. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110(22), 10799–10804.
- [355] S. Chen, J. Zheng, L. Li, S. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127(41), 14473–14478.
- [356] H. Kitano, A. Kawasaki, H. Kawasaki, S. Morokoshi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 282(2), 340–348.
- [357] S. L. West, J. P. Salvage, E. J. Lobb, S. P. Armes, N. C. Billingham, A. L. Lewis, G. W. Hanlon, A. W. Lloyd, *Biomaterials* **2004**, 25(7-8), 1195–1204.
- [358] L. Deng, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118(21), 5136–5137.
- [359] C. Siegers, M. Biesalski, R. Haag, *Chemistry - A European Journal* **2004**, 10(11), 2831–2838.
- [360] R. F. Brady, C. L. Aronson, *Biofouling* **2003**, 19(1), 59–62.
- [361] S. Li, D. Yang, H. Tu, H. Deng, D. Du, A. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 402(0), 284–290.
- [362] J. M. Harris, *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, Springer, **1992**.
- [363] D. Gingell, N. Owens, P. Hodge, C. V. Nicholas, R. O'dell, *Journal of Biomedical Materials Research* **1994**, 28(4), 505–513.
- [364] M. Amiji, K. Park, *Biomaterials* **1992**, 13(10), 682–692.
- [365] K. A. Simon, E. A. Burton, Y. Han, J. Li, A. Huang, Y.-Y. Luk, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129(16), 4892–4893.
- [366] S. Jo, K. Park, *Biomaterials* **2000**, 21(6), 605–616.
- [367] A. Papra, N. Gadegaard, N. B. Larsen, *Langmuir* **2001**, 17(5), 1457–1460.
- [368] X.-Y. Zhu, Y. Jun, D. R. Staarup, R. C. Major, S. Danielson, V. Boiadjiev, W. L. Gladfelter, B. C. Bunker, A. Guo, *Langmuir* **2001**, 17(25), 7798–7803.
- [369] N. L. Burns, J. M. Van Alstine, J. M. Harris, *Langmuir* **1995**, 11(7), 2768–2776.
- [370] Y. Lin, V. Hlady, C.-G. Gölander, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1994**, 3(1-2), 49–62.
- [371] S. Sharma, R. W. Johnson, T. A. Desai, *Langmuir* **2004**, 20(2), 348–356.
- [372] T. Talarico, A. Swank, C. Privalle, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **1998**, 250(2), 354–358.
- [373] W. Gerhardt, C. Martens, *Zeitschrift für Chemie* **1985**, 25(4), 143–143.
- [374] R. Hamburger, M. Azaz, Eand Donbrow, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1975**, 50, 10–17.
- [375] F. Zhang, E. T. Kang, K. G. Neoh, P. Wang, K. L. Tan, *Journal of Biomedical Materials Research* **2001**, 56(3), 324–332.
- [376] K. Emoto, J. M. Van Alstine, J. M. Harris, *Langmuir* **1998**, 14(10), 2722–2729.
- [377] S.-W. Lee, P. E. Laibinis, *Biomaterials* **1998**, 19(18), 1669–1675.
- [378] S. Han, C. Kim, D. Kwon, *Polymer* **1997**, 38(2), 317–323.
- [379] D. A. Herold, K. Keil, D. E. Bruns, *Biochemical Pharmacology* **1989**, 38(1), 73–76.



- [380] C. D. Hahn, A. Tinazli, M. Hölzl, C. Leitner, F. Frederix, B. Lackner, N. Müller, C. Klampfl, R. Tampé, H. J. Gruber, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2007**, *138*(3), 245–252.
- [381] S. Herrwerth, W. Eck, S. Reinhardt, M. Grunze, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*(31), 9359–9366.
- [382] A. E. Ismail, G. S. Grest, M. J. Stevens, *Langmuir* **2007**, *23*(16), 8508–8514.
- [383] R. S. Kane, P. Deschatelets, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2003**, *19*(6), 2388–2391.
- [384] D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, F. Schreiber, *Langmuir* **2003**, *19*(6), 2284–2293.
- [385] M. Zwahlen, S. Herrwerth, W. Eck, M. Grunze, G. Hähner, *Langmuir* **2003**, *19*(22), 9305–9310.
- [386] T. McPherson, A. Kidane, I. Szleifer, K. Park, *Langmuir* **1998**, *14*(1), 176–186.
- [387] I. Szleifer, *Biophysical Journal* **1997**, *72*(2 Part 1), 595–612.
- [388] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*(47), 9767–9773.
- [389] S. Jeon, J. Lee, J. Andrade, P. D. Gennes, *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *142*(1), 149–158.
- [390] S. Jeon, J. Andrade, *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *142*(1), 159–166.
- [391] J. Andrade, V. Hlady, „Protein adsorption and materials biocompatibility: A tutorial review and suggested hypotheses“ in *Biopolymers/Non-Exclusion HPLC*, Bd. 79 von *Advances in Polymer Science* Springer, Berlin Heidelberg, **1986**, S. 1–63.
- [392] N. Schwierz, D. Horinek, S. Liese, T. Pirzer, B. N. Balzer, T. Hugel, R. R. Netz, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*(48), 19628–19638.
- [393] L. Li, S. Chen, J. Zheng, B. D. Ratner, S. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*(7), 2934–2941.
- [394] A. Sethuraman, M. Han, R. S. Kane, G. Belfort, *Langmuir* **2004**, *20*(18), 7779–7788.
- [395] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*(2), 426–436.
- [396] G. B. Sigal, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*(14), 3464–3473.
- [397] J. M. Berg, L. G. T. Eriksson, P. M. Claesson, K. G. N. Borve, *Langmuir* **1994**, *10*(4), 1225–1234.
- [398] Z. Guo, S. Meng, W. Zhong, Q. Du, L. L. Chou, *Applied Surface Science* **2009**, *255*(15), 6771–6780.
- [399] N. Walter, C. Selhuber, H. Kessler, J. P. Spatz, *Nano Letters* **2006**, *6*(3), 398–402.
- [400] M. Mrksich, *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS* **1998**, *54*(7), 653–662.
- [401] M. Mrksich, G. B. Sigal, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1995**, *11*(11), 4383–4385.
- [402] M. Wyszogrodzka, R. Haag, *Biomacromolecules* **2009**, *10*(5), 1043–1054.
- [403] T. Weber, M. Bechthold, T. Winkler, J. Dauselt, A. Terfort, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *111*(0), 360–366.
- [404] T. Weber, Y. Gies, A. Terfort, *Langmuir* **2012**, *28*(45), 15916–15921.
- [405] A. Boulares-Pender, A. Prager, S. Reichelt, C. Elsner, M. R. Buchmeiser, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *121*(5), 2543–2550.
- [406] D. Wilms, S.-E. Stiriba, H. Frey, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*(1), 129–141.
- [407] R. K. Kainthan, Y. Zou, M. Chiao, J. N. Kizhakkedathu, *Langmuir* **2008**, *24*(9), 4907–4916.

- [408] R. K. Kainthan, J. Janzen, E. Levin, D. V. Devine, D. E. Brooks, *Biomacromolecules* **2006**, *7*(3), 703–709.
- [409] M. Wyszogrodzka, R. Haag, *Chemistry A European Journal* **2008**, *14*(30), 9202–9214.
- [410] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protection for the Hydroxyl Group, Including 1,2- and 1,3-Diols*, S. 17–245, John Wiley & Sons, **2002**.
- [411] G. Lu, S. Lam, K. Burgess, *Chemical Communications* **2006**, 1652–1654.
- [412] A. Kushida, M. Yamato, C. Konno, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano, *Journal of Biomedical Materials Research* **1999**, *45*(4), 355–362.
- [413] E. Wischerhoff, N. Badi, J.-F. Lutz, A. Laschewsky, *Soft Matter* **2010**, *6*, 705–713.
- [414] E. Wischerhoff, S. Glatzel, K. Uhlig, A. Lankenau, J.-F. Lutz, A. Laschewsky, *Langmuir* **2009**, *25*(10), 5949–5956.
- [415] S. Balamurugan, L. K. Ista, J. Yan, G. P. López, J. Fick, M. Himmelhaus, M. Grunze, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*(42), 14548–14549.
- [416] R. Klajn, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 148–184.
- [417] K. Kikuchi, K. Sumaru, J.-I. Edahiro, Y. Ooshima, S. Sugiura, T. Takagi, T. Kanamori, *Biotechnology and Bioengineering* **2009**, *103*(3), 552–561.
- [418] Y. Tada, K. Sumaru, M. Kameda, K. Ohi, T. Takagi, T. Kanamori, Y. Yoshimi, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*(1), 495–499.
- [419] D. Yang, M. Piech, N. S. Bell, D. Gust, S. Vail, A. A. Garcia, J. Schneider, C.-D. Park, M. A. Hayes, S. T. Picraux, *Langmuir* **2007**, *23*(21), 10864–10872.
- [420] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*(1), 130–135.
- [421] I. Vecchi, A. Arcioni, C. Bacchiocchi, G. Tiberio, P. Zanirato, C. Zannoni, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*(13), 3355–3362.
- [422] L. Ovari, M. Wolf, P. Tegeder, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*(42), 15370–15374.
- [423] K. G. Yager, C. J. Barrett, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *182*(3), 250–261.
- [424] X. Tong, G. Wang, A. Soldera, Y. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*(43), 20281–20287.
- [425] N. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Letters* **2004**, *4*(4), 551–554.
- [426] C. Radüge, G. Papastavrou, D. Kurth, H. Motschmann, *The European Physical Journal E* **2003**, *10*(2), 103–114.
- [427] X. Zhang, Y. Wen, Y. Li, G. Li, S. Du, H. Guo, L. Yang, L. Jiang, H. Gao, Y. Song, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*(22), 8288–8293.
- [428] H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*(45), 14458–14459.
- [429] F. L. Callari, S. Sortino, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4184–4188.
- [430] H. S. Lim, W. H. Lee, S. G. Lee, D. Lee, S. Jeon, K. Cho, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4336–4338.
- [431] W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Song, L. Jiang, *Chemical Communications* **2005**, *28*, 3550–3552.

- [432] D. Prescher, T. Thiele, R. Ruhmann, G. Schulz, *Journal of Fluorine Chemistry* **1995**, *74*(2), 185–189.
- [433] S. V. Shelyazhenko, Y. A. Fialkov, L. M. Yagupolskii, *Journal of organic chemistry of the USSR* **1991**, *27*, 1737–1742.
- [434] R. Weiss, F. G. Pühlhofer, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*(3), 547–553.
- [435] G. M. Brooke, E. J. Forbes, R. D. Richardson, M. Stacey, J. C. Tatlow, *Journal of the Chemical Society* **1965**, 2088–2094.
- [436] D. Kosynkin, T. Michael Bockman, J. K. Kochi, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2* **1997**, *10*, 2003–2012.
- [437] J. I. Gavriilyuk, U. Wuellner, S. Salahuddin, R. K. Goswami, S. C. Sinha, C. F. Barbas III, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2009**, *19*(14), 3716–3720.
- [438] Y. Liu, Z.-X. Yang, Y. Chen, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*(14), 5298–5304.
- [439] J. M. Casas-Solvas, M. C. Martos-Maldonado, A. Vargas-Berenguel, *Tetrahedron* **2008**, *64*(48), 10919–10923.
- [440] C. Iliescu, J. Jing, F. E. Tay, J. Miao, T. Sun, *Surface and Coatings Technology* **2005**, *198*(1-3), 314–318.
- [441] H. Wensink, S. Schlautmann, M. H. Goedbloed, M. C. Elwenspoek, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2002**, *12*(5), 616.
- [442] S. Hvilsted, C. Sanchez, R. Alcalá, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 6641–6648.
- [443] B. Schmidt, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*(20), 4399–4404.
- [444] A. Natansohn, P. Rochon, *Chemical Reviews* **2002**, *102*(11), 4139–4176.
- [445] C. C. A. Ng, S. Ciampi, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Surface Science* **2010**, *604*(17-18), 1388–1394.
- [446] J. Zhu, *Biomaterials* **2010**, *31*(17), 4639–4656.
- [447] C. Selhuber-Unkel, M. López-García, H. Kessler, J. P. Spatz, *Biophysical Journal* **2008**, *95*(11), 5424–5431.
- [448] C. Selhuber, J. Blümmel, F. Czerwinski, J. P. Spatz, *Nano Letters* **2006**, *6*(2), 267–270.
- [449] E. A. Cavalcanti-Adam, T. Volberg, A. Micoulet, H. Kessler, B. Geiger, J. P. Spatz, *Biophysical Journal* **2007**, *92*(8), 2964–2974.
- [450] M. Arnold, E. A. Cavalcanti-Adam, R. Glass, J. Blümmel, W. Eck, M. Kantlehner, H. Kessler, J. P. Spatz, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2004**, *5*(3), 383–388.
- [451] M. Yazdanbakhsh, M. Giahí, A. Mohammadi, *Journal of Molecular Liquids* **2009**, *144*(3), 145–148.
- [452] E. Rivera, M. Belletête, Me, A. Natansohn, G. Durocher, *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81*(10), 1076–1082.
- [453] S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn, *Macromolecules* **2003**, *36*(8), 2680–2688.
- [454] J. L. Romera, J. M. Cid, A. A. Trabanco, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*(48), 8797–8800.
- [455] J. v. Ameijde, R. M. J. Liskamp, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, *1*, 2661–2669.
- [456] F. Bellouard, F. Chuburu, J.-J. Yaouanc, H. Handel, Y. Le Mest, *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, *1999*(12), 3257–3261.
- [457] A. Ulman, D. J. Williams, T. L. Penner, D. R. Robello, J. S. Schildkraut, M. Scozzafava, C. S. Willand, US-4792208, **1988**.

- [458] W. J. Sommer, M. Weck, *Langmuir* **2007**, *23*(24), 11991–11995.
- [459] A. K. Oyelere, P. C. Chen, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Bioconjugate Chemistry* **2007**, *18*(5), 1490–1497.
- [460] F. Gao, J. Wang, X. Liu, L. Yang, N. Hu, T. Xie, H. Li, S. Zhang, *Journal of Fluorescence* **2009**, *19*(3), 533–544.
- [461] V. Torres-Zúñiga, O. Morales-Saavedra, E. Rivera, R. Castañeda-Guzmán, J. Bañuelos, R. Ortega-Martínez, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, *56*(1), 7–18.
- [462] E. F. Plow, T. A. Haas, L. Zhang, J. Loftus, J. W. Smith, *Journal of Biological Chemistry* **2000**, *275*(29), 21785–21788.
- [463] A. van der Flier, A. Sonnenberg, *Cell and Tissue Research* **2001**, *305*(3), 285–298.
- [464] F. G. Giancotti, E. Ruoslahti, *Science* **1999**, *285*(5430), 1028–1033.
- [465] M. Pfaff, K. Tangemann, B. Müller, M. Gurrath, G. Müller, H. Kessler, R. Timpl, J. Engel, *Journal of Biological Chemistry* **1994**, *269*(32), 20233–20238.
- [466] D. Liu, Y. Xie, H. Shao, X. Jiang, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*(24), 4470–4472.
- [467] M. D. Pierschbacher, E. Ruoslahti, *Nature* **1984**, *309*, 30–33.
- [468] E. Ruoslahti, *Matrix Biology* **2003**, *22*(6), 459–465.
- [469] M. B. Rahmany, M. V. Dyke, *Acta Biomaterialia* **2013**, *9*(3), 5431–5437.
- [470] S. L. Bellis, *Biomaterials* **2011**, *32*(18), 4205–4210.
- [471] U. Hersel, C. Dahmen, H. Kessler, *Biomaterials* **2003**, *24*(24), 4385–4415.
- [472] S. Verrier, S. Pallu, R. Bareille, A. Jonczyk, J. Meyer, M. Dard, J. Amédée, *Biomaterials* **2002**, *23*(2), 585–596.
- [473] J. A. Hubbell, *Biotechnology* **1995**, *13*, 565–576.
- [474] R. A. Quirk, W. C. Chan, M. C. Davies, S. J. Tendler, K. M. Shakesheff, *Biomaterials* **2001**, *22*(8), 865–872.
- [475] J. Auernheimer, Dissertation, Technische Universität München, **2005**.
- [476] D. Delforge, M. Art, B. Gillon, M. Dieu, E. Delaive, M. Raes, J. Remacle, *Analytical Biochemistry* **1996**, *242*(2), 180–186.
- [477] M. Kantlehner, P. Schaffner, D. Finsinger, J. Meyer, A. Jonczyk, B. Diefenbach, B. Nies, G. Holzemann, S. L. Goodman, H. Kessler, *Chembiochem : A European Journal of Chemical Biology* **2000**, *1*(2), 107–114.
- [478] M. Kantlehner, D. Finsinger, J. Meyer, P. Schaffner, A. Jonczyk, B. Diefenbach, B. Nies, H. Kessler, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*(4), 560–562.
- [479] M. Kantlehner, D. Finsinger, J. Meyer, P. Schaffner, A. Jonczyk, B. Diefenbach, B. Nies, H. Kessler, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*(4), 587–590.
- [480] R. Haubner, R. Gratias, B. Diefenbach, S. L. Goodman, A. Jonczyk, H. Kessler, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*(32), 7461–7472.
- [481] M. Gurrath, H. Müller, H. Kessler, M. Aumailley, R. Timpl, *European Journal of Biochemistry* **1992**, *210*(3), 911–921.
- [482] M. Aumailley, M. Gurrath, G. Müller, J. Calvete, R. Timpl, H. Kessler, *FEBS Letters* **1991**, *291*(1), 50–54.
- [483] W. J. King, P. H. Krebsbach, *Stem Cells and Development* **2013**, *22*, 679–686.
- [484] J. a. M. A. Meyer, Aand Auernheimer, H. Kessler, *Current Pharmaceutical Design* **2006**, *12*, 2723–2747.

- [485] P. A. Burke, S. J. DeNardo, L. A. Miers, K. R. Lamborn, S. Matzku, G. L. DeNardo, *Cancer Research* **2002**, *62*(15), 4263–4272.
- [486] R. Haubner, Dissertation, TU München, **1995**.
- [487] A. Goulet-Hanssens, K. Lai Wing Sun, T. E. Kennedy, C. J. Barrett, *Biomacromolecules* **2012**, *13*(9), 2958–2963.
- [488] U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *619-620*(0), 152–158.
- [489] H.-Z. Yu, S. Ye, H.-L. Zhang, K. Uosaki, Z.-F. Liu, *Langmuir* **2000**, *16*(17), 6948–6954.
- [490] H.-Z. Yu, Y.-Q. Wang, S.-M. Cai, Z.-F. Liu, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1997**, *101*(2), 257–264.
- [491] C. L. Folcia, I. Alonso, J. Ortega, J. Etxebarria, I. Pintre, M. B. Ros, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*(19), 4617–4626.
- [492] E. F. V. Scriven, *Chemical Society Reviews* **1983**, *12*, 129–161.
- [493] Q.-Z. Zheng, F. Zhang, K. Cheng, Y. Yang, Y. Chen, Y. Qian, H.-J. Zhang, H.-Q. Li, C.-F. Zhou, S.-Q. An, Q.-C. Jiao, H.-L. Zhu, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2010**, *18*(2), 880–886.
- [494] I. C. Pintre, J. L. Serrano, M. B. Ros, J. Martinez-Perdiguero, I. Alonso, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, R. Alicante, B. Villacampa, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2965–2971.
- [495] Q. Zhang, C. G. Bazuin, *Macromolecules* **2009**, *42*(13), 4775–4786.
- [496] S. Sam, L. Touahir, J. Salvador Andres, P. Allongue, J.-N. Chazalviel, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, A. Moraillon, F. Ozanam, N. Gabouze, S. Djebbar, *Langmuir* **2010**, *26*(2), 809–814.
- [497] S. Petersen, J. M. Alonso, A. Specht, P. Duodu, M. Goeldner, A. del Campo, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*(17), 3192–3195.
- [498] S. Malhotra, M. Calderon, A. K. Prasad, V. S. Parmar, R. Haag, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 2228–2237.
- [499] O. Kalb, Ludwigand Groß, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59*(4), 727–737.
- [500] E. Rivera, M. del Pilar Carreón-Castro, R. Salazar, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera, *Polymer* **2007**, *48*(12), 3420–3428.
- [501] E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher, *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81*(10), 1076–1082.



---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für das interessante Thema, das motivierende Interesse am Fortschritt meiner Arbeit und den hilfreichen Lösungsvorschlägen und Diskussionen bedanken. Zudem bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und im Besonderen für die Unterstützung in der abschließenden Phase dieser Arbeit.

Meinen Kooperationspartnern danke ich sehr für die gute und enge Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt zum einen Frau Prof. Dr. Christine Selhuber-Unkel für das ermutigende und stetige Interesse sowie für die vielen Diskussionen und Anregungen bei auftretenden Problemen. Weiter möchte ich mich bei Laith Kadem, Qian Li, Dr. Julia Revery und Dr. Saskia Viebig für die Durchführung der Zelladhäsionsstudien bedanken.

Bei dem technischen Personal der Universität möchte ich mich für die Bereitstellung von Chemikalien und die Messung zahlreicher Spektren bedanken.

Ich möchte mich für die Durchsicht dieser Arbeit im Besonderen bei Dr. Anika Gehl und Dr. Daniel Plaul herzlichst bedanken.

Meinem Arbeitskreis danke ich für das angenehme Arbeitsklima, für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen. Besonderer Dank gilt dabei meinem Labor für die unterhaltsamen Gespräche und Anregungen und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Weiter möchte ich mich bei Sascha Frick bedanken, der mehr als einmal meine Daten und meine Arbeit vor dem Datennirvana bewahrte.

Meiner Familie gilt ganz besonderer Dank für ihr stetiges Interesse, ihre liebevolle Unterstützung und die vielen aufmunternden Worte.

Meinen Freunden danke ich für die bereitwillige Hilfe, die vielen Motivationsschübe und Unternehmungen. Besonders möchte ich mich bei Carlotta Kohne, Tomaso Donati, Paula Junker und Dominik Strehl für die wunderschönen Urlaube bedanken, die wir zusammen verbringen durften.

Ole, meinem Freund, gilt mein unbeschreiblicher Dank für die Ruhe und Kraft, die er mir gegeben hat, seinen unendlichen Optimismus, die vielen Unternehmungen, die mir immer eine willkommene Abwechslung waren und das nicht enden wollende Korrekturlesen, kurzum: Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Danke Ole.



---

## Curriculum Vitae

---

### MICHELLE DENISE HOLZ

Geburtstag - 23.03.1983  
Geburtsort - Hannover  
Nationalität - Deutsch  
Adresse - Westring 271, 24116 Kiel

### AUSBILDUNG

2003 - Wilhelm Busch Gymnasium, Stadthagen  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

2004-2009 - Christian-Albrechts Universität zu Kiel  
Abschluss: Diplom Wirtschaftskemikerin

2008 - Weizmann Institute of Science, Israel  
Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. Milko Erik van der Boom

2010-2014 - Promotion am Otto Diels-Institut für  
Organische Chemie der Christian-Albrecht-Universität Kiel  
bei Prof. Dr. Rainer Herges

## ABSCHLUSSARBEITEN

- 2007 - "Kovalente Fixierung von photoschaltbaren Molekülen  
Quarzoberflächen" am Otto Diels-Institut für  
Organische Chemie der Christian-Albrecht-Universität Kiel  
bei Prof. Dr. Rainer Herges
  
- 2009 - "Genetische Algorithmen als globale  
Optimierungsmethode in der Chemie" am Lehrstuhl für  
Produktion und Logistik der Christian-Albrecht-Universität Kiel  
bei Dr. Dirk Briskorn