

# Dynamische Selbstorganisation von Mikrokristallen über Nitroxidaustauschreaktionen\*\*

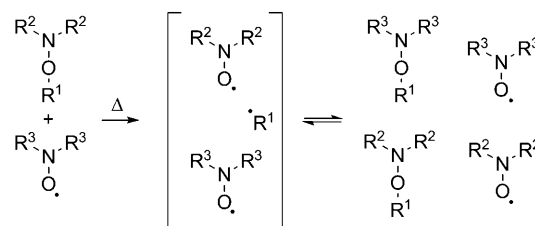
Birte Schulte, Manuel Tsotsalas, Maike Becker, Armido Studer\* und Luisa De Cola\*

Herstellung, Modifizierung und kontrollierte Selbstorganisation von Hybridnanomaterialien stellen ein vielversprechendes und hochaktuelles Forschungsgebiet dar.<sup>[1]</sup> Mithilfe kovalenter Verknüpfungen lassen sich nano- oder mikroskopische anorganische Funktionsbausteine zu funktionellen Materialien mit definierter Größe und Morphologie organisieren.<sup>[2]</sup> Mit diesem Ansatz können einzelne anorganische Objekte auf elegante Weise so verknüpft werden, dass sie ihre individuellen Eigenschaften beibehalten und durch kontrollierte Anordnung im entstehenden Material zusätzliche Eigenschaften hervorrufen, die in den Einzelkomponenten nicht vorhanden sind. Diese Herangehensweise ermöglicht die Bildung neuer Materialien, die ihre individuellen nano- oder mikroskopischen Eigenschaften wie Anisotropie oder Polarisierbarkeit kooperativ in die makroskopische Welt übertragen. Neuartige Hybridsysteme mit definierten Längen, Eigenschaften und Formen können durch kontrollierte Organisation von Nano- oder Mikrobausteinen auch über nichtkovalente Bindungen aufgebaut werden. Solche Materialien haben ein großes Potenzial zum Aufbau elektronischer und optischer Funktionseinheiten, zur Herstellung von Sensoren sowie zum Einsatz als Gerüstmaterial für Gewebe- oder Knochenregeneration.<sup>[3]</sup>

Trotz vielversprechender Resultate bleibt die selektive Anordnung von Kristallen über kontrollierte Organisation eine schwierige Aufgabe. Die Ursache hierfür liegt in der oftmals unregelmäßigen Oberflächenstruktur der Objekte und der schwer zu kontrollierenden Funktionalisierung. Besonders das ortsgerichtete Einbringen chemischer Gruppen in definierte Raumsegmente, um eine kontrollierte Kristallanordnung zu gewährleisten, gestaltet sich als äußerst schwierig. Zudem reichen schwächere intermolekulare Wechselwirkungen für den geforderten organisierten Aufbau größerer Baueinheiten oftmals nicht aus. Dennoch sind zur Entwick-

lung differenzierter Materialien schwache Wechselwirkungen und die daraus resultierende Reversibilität der Anordnung entscheidend.

Wir präsentieren hier eine neue Methode zur Selbstorganisation organisch-anorganischer Hybridmikrokristalle durch Nitroxidaustauschreaktionen. Thermische radikalische Nitroxidaustauschreaktionen fanden bereits erfolgreich Anwendung zur Synthese und Funktionalisierung von Polymeren und Polymerbürsten.<sup>[4]</sup> Die thermische Homolyse der C-O-Bindung von Alkoxyaminen führt zu C-Radikalen und persistenten Nitroxiden. Auf die Diffusion dieser Radikale aus der Solvathülle heraus folgt das Abfangen der C-Radikale mit Nitroxiden und somit die erneute Bildung von Alkoxyaminen.<sup>[5]</sup> Findet die Homolyse der Alkoxyamine in Gegenwart zugesetzter Nitroxide statt, bilden sich Produktgemische, aus denen letztlich das thermodynamische Produkt resultiert (Schema 1).



**Schema 1.** Thermodynamische Produktbildung durch Homolyse eines Alkoxyamins in Gegenwart eines weiteren Nitroxids.

Die Vorteile der Nitroxidaustauschreaktion, namentlich ihre Reversibilität und der dynamische Charakter, wurden in dieser Studie genutzt, um Zeolith-L-Kristalle anzuordnen. Reversible kovalente Bindungsbildungen finden bereits intensiv Anwendung in der supramolekularen Chemie.<sup>[6]</sup> Dieses Konzept soll hier auf Mikrosysteme ausgeweitet und dadurch eine Methode vorgestellt werden, welche die Kontrolle von Länge, Symmetrie und Form des selbstorganisierten Materials ermöglicht.

Wir wählten Zeolith-L-Kristalle wegen ihrer definierten Morphologie, ihrer optischen Transparenz, der Möglichkeit, die Kristallgröße über einen breiten Bereich zwischen 30 nm und 10  $\mu\text{m}$  einzustellen,<sup>[7]</sup> und aufgrund der Tatsache, dass ihre inneren und äußeren Oberflächen selektiv funktionalisierbar sind.<sup>[8]</sup> Bei Zeolithen handelt es sich um kristalline Alumosilicate, in denen über Eck verknüpfte  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder ein dreidimensionales anionisches Netzwerk aus Kanälen bilden. Die negative Ladung des Netzwerks wird durch in den Kanälen eingelagerte Kationen kompensiert, die gegen positiv geladene kleine Moleküle oder andere Ionen

[\*] Dr. B. Schulte,<sup>[†]</sup> M. Becker, Prof. Dr. A. Studer  
Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-6523  
E-Mail: studer@uni-muenster.de

Dr. M. Tsotsalas,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. L. De Cola  
Physikalisches Institut und Center of Nanotechnology, CeNTech  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-980-2834  
E-Mail: decola@uni-muenster.de

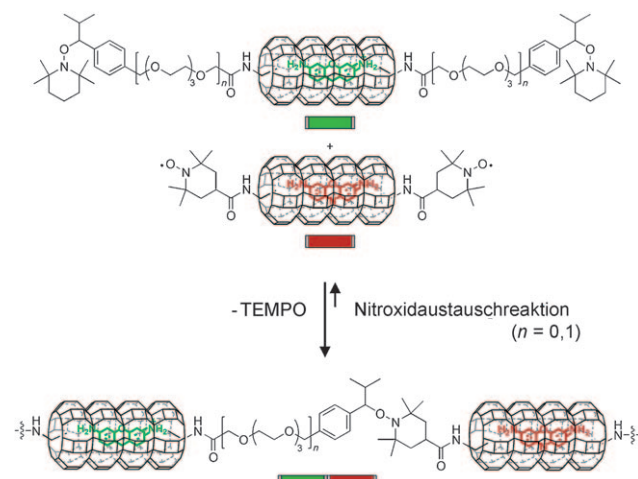
[†] Diese Autoren haben gleichen Anteil an dieser Arbeit.

[\*\*] Wir danken dem Transregional Collaborative Research Center TRR61 für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002851> zu finden.

ausgetauscht werden können.<sup>[9]</sup> Die Möglichkeit einer selektiven Funktionalisierung der Kanaleingänge<sup>[10]</sup> bietet Zugang zu verschiedenen Arten der Selbstorganisation dieser Mikroobjekte.

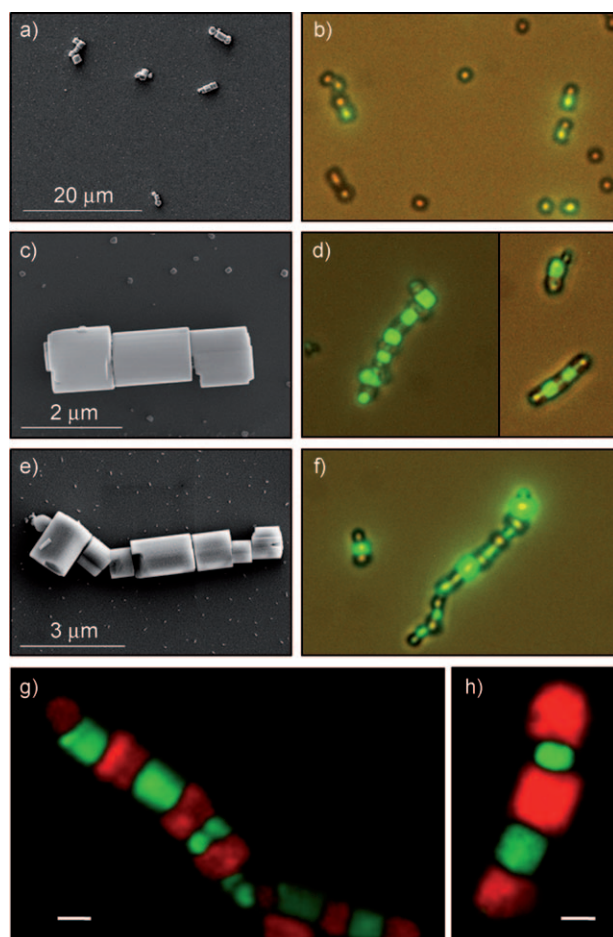
Für unsere Studien funktionalisierten wir 1  $\mu\text{m}$  große Zeolith-L-Kristalle ortsspezifisch an den Kanaleingängen entweder mit Alkoxyaminen oder Nitroxiden, nachdem zuvor Fluorophore in die Kanäle eingebracht worden waren (Schema 2). Die verwendeten Alkoxyamine weisen schwache



**Schema 2.** Nitroxidaustauschreaktion von alkoxyaminfunktionalisierten Zeolith-L-Kristallen (grüne Zeolithe) mit nitroxidmodifizierten Kristallen (rote Zeolithe) zur Bildung geordneter Zeolithketten.

C-O-Bindungen auf<sup>[11]</sup> und sollten daher für thermische Nitroxidaustauschreaktionen gut geeignet sein. Die Synthese der chemisch modifizierten Zeolithe wird in den Hintergrundinformationen näher diskutiert. Um unsymmetrische Anordnungen zu erhalten, wurden die alkoxyaminfunktionalisierten Zeolithe mit grün fluoreszierendem Pyroninfarbstoff und die nitroxidfunktionalisierten Zeolithe mit rot fluoreszierendem Oxazin beladen. Bezüglich des alkoxyaminmodifizierten Systems stellten wir zwei Kristallserien her, die einen unterschiedlich großen Abstand zwischen der Alkoxyamineinheit und dem Kanaleingang aufweisen (Schema 2).

Erste Experimente wurden mit alkoxyaminmodifizierten Zeolithen durchgeführt, die keine Tetraethylenglycoleinheit (TEG;  $n = 0$ ) enthielten. Diese Kristalle wurden mit roten, nitroxidfunktionalisierten Zeolithen im Massenverhältnis 1:1 versetzt und 24 h bei 125 °C in Dichlorethan (DCE) gerührt. Nach Zentrifugieren der Probe wurde das überstehende Lösungsmittel entfernt. Ein kleiner Teil des Rückstands wurde in Toluol aufgenommen und mit Ultraschall behandelt, und ein Tropfen der resultierenden Suspension wurde auf einen Objektträger gegeben. Wir verwendeten Toluol, da frühere Studien gezeigt hatten, dass in diesem Lösungsmittel keinerlei durch Verdampfungseffekte verursachte Selbstorganisation auftritt. Die Kristallkonjugate ließen sich mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Fluoreszenzmikroskopie analysieren (Abbildung 1a und b). Dabei konnte keine effiziente Selbstorganisation, sondern lediglich lineare



**Abbildung 1.** a,b) Organisation funktionalisierter Zeolithe durch Alkoxyamine ohne TEG-Spacer: SEM- (a) und Fluoreszenzmikroskopie-Bild (b). c,d) Organisation funktionalisierter Zeolithe durch Alkoxyamine mit TEG-Spacer: SEM- (c) und Fluoreszenzmikroskopie-Bild (d). e–h) Organisation funktionalisierter Zeolithe durch Alkoxyamine mit TEG-Spacer nach zweistündiger Reaktion bei Raumtemperatur: SEM- (e) und Fluoreszenzmikroskopie-Bild (f); g,h) Konfokalmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 1  $\mu\text{m}$ ).

Anordnungen von zwei oder drei farblich alternierenden neben vielen nichtorganisierten, einzelnen Kristallen beobachtet werden. Dies führten wir auf Unebenheiten der Kristalloberflächen bei den verwendeten Zeolithen zurück.<sup>[12]</sup> Dadurch wird wahrscheinlich eine effiziente chemische Reaktion zwischen den terminalen Funktionen verhindert.

Um dieses Problem zu umgehen und längere Kristallketten zu erzeugen, wurde ein TEG-Spacer in die alkoxyaminmodifizierten Zeolithe eingeführt, der eine verbrückende chemische Reaktion zwischen unebenen Oberflächen erleichtern sollte. Die Experimente zur Selbstorganisation führten wir wie bereits beschrieben durch. Die Aufnahmen in Abbildung 1c und d zeigen eine deutlich verbesserte Kettenbildung, was wir auf die Einführung des TEG-Spacers zurückführen. Auch mit nichtidealen Kristallen war somit der Aufbau von Zeolithkonjugaten aus bis zu 15 linear angeordneten Kristallen möglich, die eine farblich streng alternierende Fluoreszenz aufweisen. Dadurch werden die Effizienz des Ansatzes unterstrichen und das Konzept bestätigt.

Überraschenderweise gelangen vergleichbare Austauschexperimente auch bei Raumtemperatur (Abbildung 1 e–h). Dies ist von großer Bedeutung, da Nitroxidaustauschreaktionen mit dieser Art von Alkoxyaminen normalerweise erst bei höheren Temperaturen effizient ablaufen. Gegenwärtig vermuten wir, dass dieses ungewöhnliche Verhalten auf eine Kombination verschiedener Effekte zurückzuführen ist. Sicherlich stellt die effektivere Homolyse der C–O-Bindung von Alkoxyaminen in polarer Umgebung einen wichtigen Aspekt dar.<sup>[11,13]</sup> Von größerer Bedeutung ist auch die literaturbekannte Beschleunigung der C–O-Homolyse von Alkoxyaminen durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, wenn sie in Nachbarschaft OH-Gruppen aufweisen.<sup>[11,14]</sup> Die große Zahl von Silanolgruppen an der Zeolithoberfläche, die ebenfalls in der Lage sind, mit den an die Oberfläche gebundenen Alkoxyaminresten zu wechselwirken, mag daher eine ebenso wichtige Rolle für den beobachteten Nitroxidaustausch an der Zeolithoberfläche bei Raumtemperatur spielen.

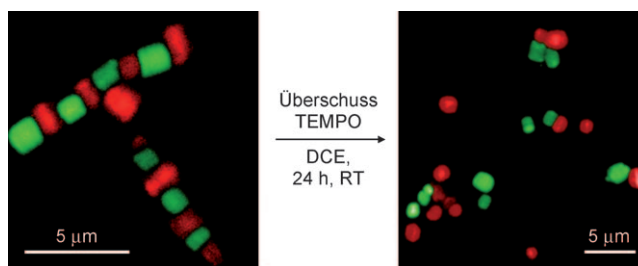
Um dieses Phänomen weiter zu untersuchen, setzten wir ein Rhodamin-Nitroxidderivat in einer Austauschreaktion bei Raumtemperatur mit Zeolith-L-Kristallen um, deren Eingänge mit Alkoxyaminen funktionalisiert waren. Fluoreszenz- und Konfokalmikroskopaufnahmen zeigten nach einer Austauschreaktion bei Raumtemperatur ein deutliches Vorhandensein des Rhodaminfarbstoffs an den Kristalleingängen (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S9). Ein weiterer Aspekt ist die hohe Dichte reaktiver Zentren an der Oberfläche der Kristalle. Nach den ersten Austauschreaktionen einiger weniger Verknüpfungseinheiten an der Basis zweier Kristalle sollte die große räumliche Nähe der anderen Reaktionszentren aus entropischen Gründen zu einer Steigerung der Austauschgeschwindigkeit führen.

In beiden Fällen (Hochtemperatur- und Raumtemperaturrexperiment) konnte beobachtet werden, dass die Selbstorganisation der Zeolithe hauptsächlich, wie durch die Eingangsfunktionalisierung vorgegeben, an den Basisflächen der Kristalle erfolgte. Dennoch konnte für einige Konjugate auch eine Verknüpfung der Kristalle über die Mantelflächen festgestellt werden (Abbildung 1 e). Eine Begründung dafür ist, dass die „Basisselektivität“ bei der ursprünglichen chemischen Modifizierung der Zeolithe nicht perfekt ausfällt und daher auch einige Alkoxyamineinheiten an die Mantelflächen der Kristalle gebunden sind.

Um die Erfolgsquote der Kreuzungsreaktion zu überprüfen und um unbeabsichtigte, über schwache Wechselwirkungen induzierte Anordnungen auszuschließen, führten wir verschiedene Kontrollexperimente durch. Zunächst wiederholten wir die Versuche zur Kettenbildung entweder nur mit nitroxidfunktionalisierten (rot) oder nur mit alkoxyaminfunktionalisierten Zeolithen (grün). Die Fluoreszenzaufnahmen zeigten deutlich, dass keine Kettenbildung stattfand und es sich daher bei der beschriebenen Selbstorganisation tatsächlich um ein Resultat der Nitroxidaustauschreaktion an der Zeolithoberfläche handeln muss (siehe Abbildungen S4 und S5 in den Hintergrundinformationen). Ein weiteres Kontrollexperiment wurde mit einer Mischung von zwei Zeolitharten (grün mit TEG-Einheit und rot) in Toluol durchgeführt. Nach nur 2 Minuten Reaktionszeit, die für eine

kovalente Bindungsknüpfung nicht ausreichen sollte, wurde die Probe zentrifugiert und analysiert. Dabei konnte keinerlei Kettenbildung beobachtet werden. Aufgrund dessen schließen wir aus, dass Trocknungseffekte bei der Probenaufarbeitung für die beschriebene Selbstorganisation eine Rolle spielen (Abbildung S6), und wir folgern, dass der Nitroxidaustauschprozess eine längere Reaktionszeit erfordert (>5 min bei RT).

Zur Untersuchung der Reversibilität der Kettenbildung behandelten wir jeweils eine Probe bereits linear verknüpfter, farblich alternierender Kristallketten mit Zeolithkristallen einer Farbe (entweder mit Nitroxid (rot) oder Alkoxyamin mit TEG-Einheit (grün) funktionalisiert). Die Kristallanordnung veränderte sich dahingehend, dass eine Kettenverkürzung auftrat und die entstehenden Ketten an den Enden hauptsächlich den Zeolithtyp aufwiesen, der im Überschuss zugesetzt wurde (Abbildung S9). Weiterhin studierten wir die Kristallanordnung, die resultiert, wenn ein Kristalltyp (rot oder grün) in großem Überschuss eingesetzt wird (Massenverhältnis 10:1). Fluoreszenzaufnahmen zeigten eindeutig, dass sich signifikant kürzere Ketten bildeten als bei einem Mischungsverhältnis von 1:1. Wesentlich ist hierbei, dass der Zeolithtyp, der in geringerer Konzentration vorlag, zu beiden Seiten von dem im Überschuss eingesetzten Zeolithtyp umgeben wird, da eine Reaktion nur zwischen gegensätzlichen Einheiten stattfinden kann. Infolgedessen enthalten, je nach Mischungsverhältnis, alle Ketten nur rote oder nur grüne Zeolithe an den Enden. Wurde das Verhältnis durch Zugabe roter oder grüner Zeolithe von 10:1 auf 2:1 verändert, steigerte sich die Kettenlänge signifikant, und die resultierenden Ketten trugen sowohl rote als auch grüne Zeolithe an ihren Enden (Abbildungen S7 und S8). Um den dynamischen Charakter der Selbstorganisation weiter zu untersuchen, behandelten wir farblich alternierende Zeolithketten mit einem großen Überschuss des „kleinen“ Nitroxids 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (TEMPO). Der Austausch mit TEMPO an den Verknüpfungszentren der Kristallkonjugate sollte zu einem Kettenabbau führen (siehe den Reaktionsmechanismus in Schema 2). Wie in Abbildung 2 dargestellt, konnte tatsächlich ein Abbau der langen Ketten bei Zugabe von TEMPO erzielt werden.



**Abbildung 2.** Reversibilität der Kettenbildung: Konfokalmikroskopische Aufnahmen belegen den Kettenabbau bei Zugabe von TEMPO.

Wir haben gezeigt, dass Nitroxidaustauschreaktionen sehr gut zur kontrollierten Selbstorganisation von Zeolith-L-Kristallen geeignet sind. Diese Reaktionen sind reversibel und können unter milden Bedingungen durchgeführt werden.



Wir glauben, dass der hier vorgestellte Ansatz allgemeingültig ist und Anwendungen zur Selbstorganisation verschiedenster Mikro- und Nanopartikel finden sollte. Zusätzlich kann die alkoxyaminfunktionalisierte äußere Oberfläche der Zeolithkristalle als Synthesepattform genutzt werden, um Nitroxidderivate mit Substraten für biologische und photochemische Anwendungen durch Nitroxidaustauschreaktionen an den Kanaleingängen zu konjugieren. Weitere Experimente in diese Richtung werden gegenwärtig durchgeführt.

Eingegangen am 11. Mai 2010

Online veröffentlicht am 3. August 2010

**Stichwörter:** Mikrokristalle · Nitroxidaustauschreaktionen · Radikale · Selbstorganisation · Zeolith L

- [1] a) J. C. Love, A. R. Urbach, M. G. Prentiss, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12696–12697; b) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732–5772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592–5629; c) T. D. Clark, J. Tien, D. C. Duffy, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7677–7682; d) S. J. Hurst, E. K. Pyne, L. Qin, C. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2738–2759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2672–2692.
- [2] a) J. W. Ciszek, L. Huang, S. Tsonchev, Y. Wang, K. R. Shull, M. A. Ratner, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *ACS Nano* **2010**, *4*, 259–266; b) K. B. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 29–40; c) R. Klajn, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 10305–10309; d) X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 1395–1405; e) Y. Wang, H. Xu, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2849–2864.
- [3] a) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346; b) W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boureau, M. A. Le Gros, C. A. Larabell, A. P. Alivisatos, *Nanotechnology* **2003**, *14*, R15; c) L. Carbone, L. Manna, C. Soennichsen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4346–4347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4282–4283; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4346–4347; d) A. Rizzo, C. Nobile, M. Mazzeo, M. De Giorgi, A. Fiore, L. Carbone, R. Cingolani, L. Manna, G. Gigli, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1506–1512; e) L. Li, S. Stupp, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1867–1870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1833–1836; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1867–1870; f) X. Shi, Y. Wang, R. Varshney, L. Ren, F. Zhang, D. Wang, *Biomaterials* **2009**, *30*, 3996–4005; g) M. Goldberg, R. Langer, X. Jia, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2007**, *18*, 241–268; h) V. Sgobba, A. Troeger, R. Cagnoli, A. Mateo-Alonso, M. Prato, F. Parenti, A. Mucci, L. Schenetti, D. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4319–4324.
- [4] a) C. J. Hawker, G. G. Barclay, J. L. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11467–11471; b) N. J. Turro, G. Lem, I. S. Zavarine, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9782–9785; c) O. G. Ballesteros, L. Maretti, R. Sastre, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6184–6187; d) Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1696–1701; e) G. Yamaguchi, Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6316–6320; f) S. B. Jhaveri, M. Beinhoff, C. J. Hawker, K. R. Carter, D. Y. Sogah, *ACS Nano* **2008**, *2*, 719–727; g) M. K. Brinks, A. Studer, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1043–1057; Nitroxide in der Synthese: h) T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979–1993.
- [5] a) H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610; b) A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1159–1164; c) A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 267–273; d) A. Studer, T. Schulte, *Chem. Rec.* **2005**, *5*, 27–35.
- [6] a) J.-M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831; b) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J. L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652–3711.
- [7] a) S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 277; b) A. Zabala Ruiz, D. Brühwiler, T. Ban, G. Calzaferri, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 77–89; c) A. Zabala Ruiz, D. Brühwiler, L.-Q. Dieu, G. Calzaferri in *Materials Syntheses, A Practical Guide* (Hrsg.: U. Schubert, N. Hüsing, R. Laine), Springer, Wien, **2008**, S. 1.
- [8] a) A. Devaux, Z. Popovic, O. Bossart, L. De Cola, A. Kunzmann, G. Calzaferri, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 69–72; b) A. Zabala Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5408–5413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5282–5287; c) Z. Popovic, M. Otter, G. Calzaferri, L. De Cola, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6301–6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6188–6191; d) G. Calzaferri, A. Zabala Ruiz, H. Li, S. Huber, Patent WO 2007/012216.
- [9] „Manipulation of energy transfer processes within the channels of zeolite L“: G. Calzaferri, A. Devaux in *Supramolecular Effects in Photochemical and Photophysical Processes* (Hrsg.: V. Ramamurthy, Y. Inoue), Wiley, New York, **2010**, im Druck.
- [10] a) S. Huber, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6906–6910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6738–6742; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6906–6910; b) M. Busby, H. Kerschbaumer, G. Calzaferri, L. De Cola, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1614–1618.
- [11] S. Marque, H. Fischer, E. Baier, A. Studer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1146–1156.
- [12] a) Z. Popović, M. Busby, S. Huber, G. Calzaferri, L. De Cola, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9056–9060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8898–8902; b) Z. Popović, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität (Münster), **2008**.
- [13] Wasserstoffbrückenbildung zu einem Nitroxid verlangsamt die Reaktion eines C-Radikals mit dem Nitroxid: A. Beckwith, V. Bowry, K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983–4996.
- [14] A. Studer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1157–1160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1108–1111; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1157–1160.