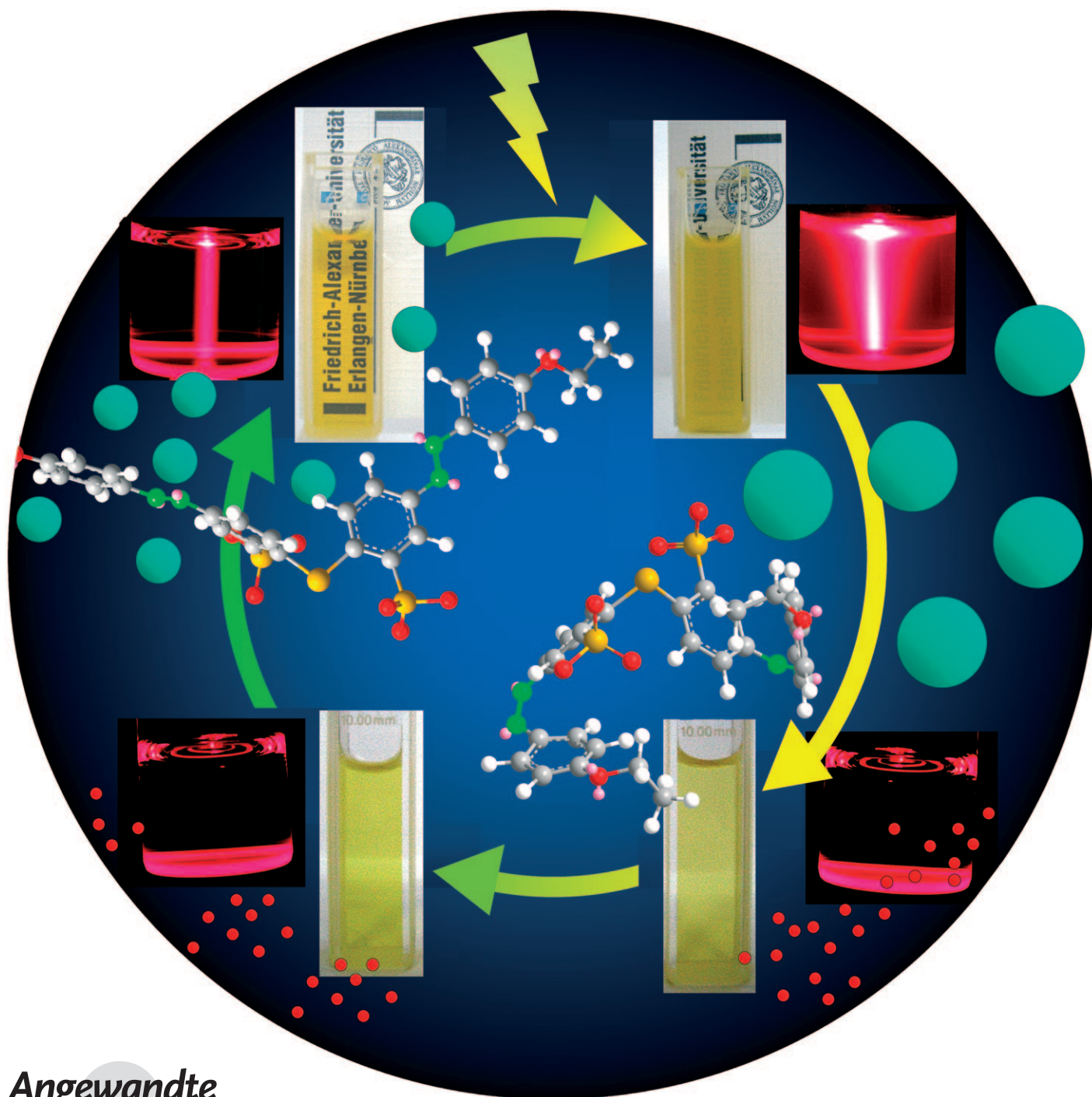


# Photoschaltbare Nanostrukturen durch elektrostatische Selbstorganisation

Immanuel Willerich und Franziska Gröhn\*



Das Design supramolekularer Nanostrukturen ist von größter Bedeutung, da Selbstorganisation die Herstellung einer Vielzahl von Strukturen mit Anwendungen im Bereich von Trägersystemen, Sensoren oder Aktuatoren ermöglicht.<sup>[1]</sup> Besonderes Potenzial weisen Assoziate auf, die auf äußere Einflüsse reagieren können. Kürzlich fanden durch Licht beeinflussbare Strukturen viel Beachtung, da Licht ein nichtinvasiver Reiz ist, der Möglichkeiten zur Herstellung neuer funktionaler Nanostrukturen, z.B. optischer Materialien oder Schalter in biologischen Systemen, eröffnet.<sup>[2]</sup>

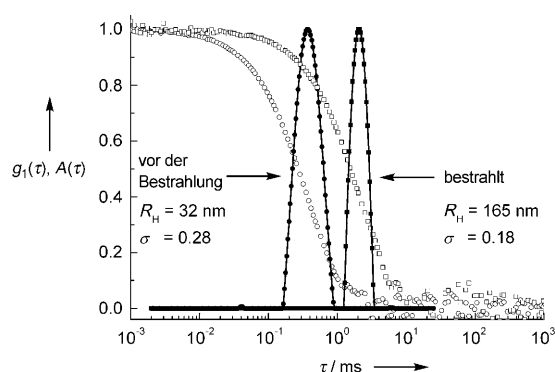
Es gibt mehrere Wege zur Herstellung durch Licht schaltbarer Nanopartikel in Lösung, z.B. lichtinduzierte chemische Reaktionen.<sup>[3]</sup> Durch Selbstorganisation können sehr vielseitige Strukturen erhalten werden: Wasserstoffbrücken und Koordination an Metallatome führen zu unterschiedlichen, durch Licht beeinflussbaren Strukturen mit definierten lokalen Bindungsmustern.<sup>[4]</sup> Die Herstellung von „Nano-Objekten“ mit einer kontrollierbaren Größe bleibt jedoch eine anspruchsvolle Aufgabe. Tenside, die unter UV-Licht eine Isomerisierung oder Dimerisierung eingehen, bilden auf Licht reagierende Micellen,<sup>[2a,5]</sup> und Übergänge zwischen Vesikeln und Micellen einer Tensid/Farbstoff-Mischung wurden kürzlich beschrieben.<sup>[5]</sup> Bei beiden Systemen ist die Triebkraft für die Assoziation die Amphiphilie der Komponenten. In den letzten Jahren entwickelten wir das Konzept der elektrostatischen Selbstorganisation als weitere Route zu supramolekularen Strukturen in Lösung.<sup>[6]</sup> Das Kombinieren von Makroionen mit mehrwertigen, entgegengesetzt geladenen organischen Ionen erzeugt ein Wechselspiel aus ionischen Wechselwirkungen und  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der aromatischen Systeme oder ionischen Wechselwirkungen und geometrischen Faktoren, was selbstorganisierte Nanopartikel mit verschiedenen Formen liefert. Folglich ist es sehr interessant zu untersuchen, ob dieses Konzept auch zu neuen Nanostrukturen führen kann, deren Größe durch Licht steuerbar ist.

Hier stellen wir ein doppelt-responsives System basierend auf Licht- und pH-Abhängigkeit elektrostatisch selbstorganisierter Nanopartikel vor (Schema 1). Das Modellsystem besteht aus Polyamidoamin-Dendrimern der vierten Generation, die vorher zu pH-schaltbaren Farbstoff-Polyelektrolyt-Assoziaten führten,<sup>[6b]</sup> und einem ionischen, photoisomerisierbaren Diazofarbstoff. Da die Molekülstruktur des Farbstoffgegenions die Größe und Form der Aggregate beeinflusst,<sup>[6]</sup> hat auch die Konformationsänderung von *trans* nach *cis* einen signifikanten Einfluss auf die Assoziate. Dieses System unterscheidet sich fundamental von bekannten Wirt-Gast-Systemen auf der Basis individueller Dendrimere<sup>[7]</sup> und fokussiert sich auf die Vernetzung der ionischen Dendrimere

mithilfe von Farbstoffgegenionen als Bindegliedern. Für Säuregelb 38 ermittelten wir UV/Vis-spektroskopisch eine thermische *cis-trans*-Reisomerisationskonstante von  $K = 1.63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei pH 3.5, was mit der Literatur übereinstimmt.<sup>[8]</sup> Mit einer ausreichend langen Halbwertszeit von 12 h und einem Anteil von 80 % der Azogruppen in der *cis*-Konformation im photostationären Zustand ist der Farbstoff für die hier geplante Anwendung gut geeignet.

Die Assoziate stellten wir durch Mischen wässriger Lösungen der Bausteine und anschließende Einstellung des pH-Wertes auf pH 3.5 her. Bei diesem pH-Wert sind sowohl die primären als auch die tertiären Aminogruppen des Dendrimers protoniert, d.h. positiv geladen, was eine Assoziation mit den anionischen Farbstoffgegenionen ermöglicht. Bei Bestrahlung war eine gestiegene Opaleszenz teilweise mit bloßem Auge sichtbar, was durch eine gestiegene Partikelgröße bedingt ist (Übergang von A nach B). Dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde genutzt, um die Größenverteilung der Assoziate vor und nach der Bestrahlung festzustellen. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis für ein Beladungsverhältnis (molares Verhältnis von Sulfonatgruppen des Farbstoffes zu primären Aminogruppen des Dendrimers)  $l = 4.5:1$ . Die Autokorrelationsfunktionen und die dazugehörigen Verteilungen von Relaxationszeiten zeigen den Unterschied vor und nach der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $(380 \pm 20) \text{ nm}$ , 20 min). Der hydrodynamische Radius  $R_H$  steigt von 32 auf 165 nm.

Wir nutzten UV/Vis-Spektroskopie, um nachzuweisen, dass die Änderung der supramolekularen Struktur durch *trans-cis*-Isomerisierung des Farbstoffbausteins ausgelöst wird. Die Spektren des Farbstoffes in Abbildung 2 sind in nicht bestrahlter (*trans*) und bestrahlter Form (80 % *cis*) bekannt.<sup>[8]</sup> Spektren von Proben, bei denen der Farbstoff vor der Assoziatbildung bestrahlt wurde, ähneln denen des reinen Farbstoffes. Der Unterschied zwischen reinem Farbstoff und Assoziat ist in Einklang mit den spektralen Änderungen, die bei der Bindung von Farbstoffmolekülen an Polyelektrolyte beobachtet werden.<sup>[7,9]</sup> Folglich belegt die Absorptionsspektroskopie, dass sowohl Photoisomerisation auftritt, als auch

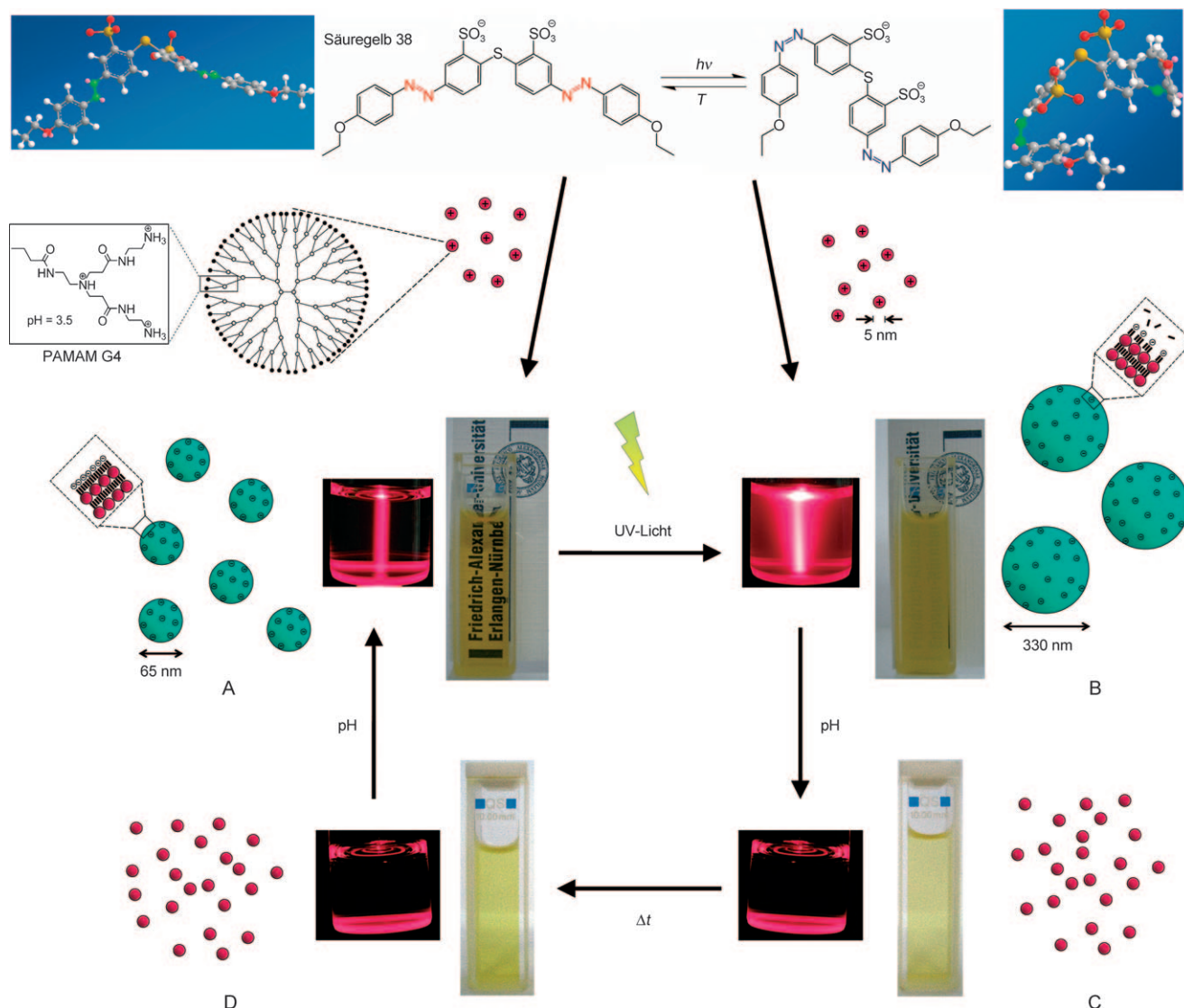


**Abbildung 1.** Dynamische Lichtstreuung von einem Dendrimer-Farbstoff-Assoziat mit einem Beladungsverhältnis von  $l = 4.5:1$  vor und nach UV-Bestrahlung: Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes  $g^1(\tau)$  und Verteilung der Relaxationszeiten  $A(\tau)$  zeigen einen Anstieg in der Assoziatgröße.  $R_H$  = hydrodynamischer Radius;  $\sigma$  = Standardabweichung der Verteilung.

[\*] I. Willerich, Prof. Dr. F. Gröhn  
Department Chemie und Pharmazie  
Interdisziplinäres Zentrum für Molekulare Materialien (ICMM)  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-8527736  
E-Mail: franziska.groehn@chemie.uni-erlangen.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003271> zu finden.



**Schema 1.** Schema und Photos von einem licht- und pH-schaltbaren, elektrostatisch selbstorganisierten System mit durch Licht steuerbarer Partikelgröße. Aus einem zweiwertigen anionischen Diazofarbstoff und kationischen Dendrimer-Makroionen resultieren selbstorganisierte Nanopartikel (A), die unter UV-Bestrahlung an Größe zunehmen (B) und in Abhängigkeit vom pH-Wert desaggregieren (C), wobei die Bausteine nach Reorganisation (D) durch eine weitere pH-Änderung wieder in die ursprüngliche Struktur assoziiert werden können (A). Die Aufnahmen zeigen die Änderung in der Streuintensität mit einem roten Laser und die Trübung der Lösung. Die gezeigten Befunde stammen von einer Probe mit einem Beladungsverhältnis (Sulfonatgruppen des Farbstoffes/Aminogruppen des Dendrimers)  $l=4.5:1$ . In (A)–(D) sind weitere freie Farbstoffmoleküle in Lösung vorhanden.

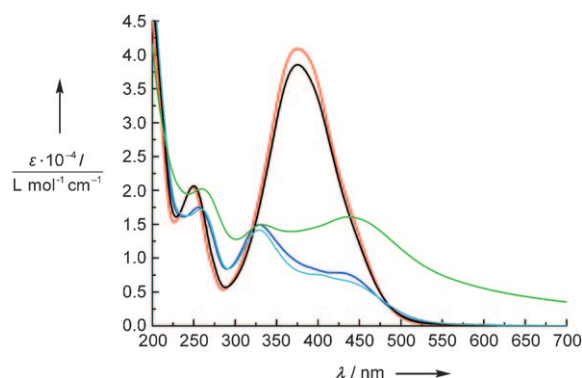
der Farbstoff an den Polyelektrolyten bindet. Das Spektrum der Probe, die nach der Assoziatbildung bestrahlt wurde, zeigt ebenfalls isomerisationsinduzierte Änderungen. Der Unterschied zu Spektren anderer bestrahlter Proben kommt durch einen photoprotektiven Effekt, der die Isomerisation von an das Makroion gebundenem Farbstoff in den *cis*-Zustand begrenzt (ergibt 47% *cis*-Anteil), und durch die Streuung der Probe infolge der gestiegenen Partikelgröße zustande.<sup>[10]</sup>

Die Unterschiede in den Partikelgrößen vor und nach der Bestrahlung bestätigten wir durch rasterkraftmikroskopische (AFM-)Aufnahmen. Hierbei ist es interessant zu untersuchen, ob die selbstorganisierten und durch Licht geschalteten Strukturen bei der Abscheidung auf der Oberfläche intakt

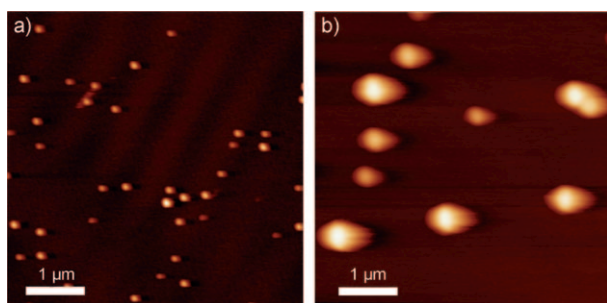
bleiben. Abbildung 3 zeigt AFM-Aufnahmen von zwei Proben vor und nach Bestrahlung. Wir fanden Größen von  $(140 \pm 15)$  nm Durchmesser und  $(32 \pm 9)$  nm Höhe vor Bestrahlung und  $(480 \pm 70)$  nm Durchmesser und  $(180 \pm 60)$  nm Höhe für bestrahlte Proben. Folglich stimmt der Größenunterschied mit den Ergebnissen der DLS überein.<sup>[11]</sup>

Durch Proben mit verschiedenen Beladungsverhältnissen lässt sich das Verständnis vertiefen (DLS in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Für  $l=1.85:1$  (Ladungsstöchiometrie befindet sich bei  $l=2:1$ , da primäre und tertiäre Aminogruppen bei pH 3.5 protoniert sind) fanden wir fast keine Größenänderung. Bei  $l=7.2:1$  beobachteten wir einen Größenanstieg von  $R_H=30$  zu 90 nm. Dagegen tritt für großen Farbstoffüberschuss ( $l=12.5:1$ ) wiederum nur eine





**Abbildung 2.** UV/Vis-Spektren des Farbstoffes und von Dendrimer-Farbstoff-Assoziaten vor und nach Bestrahlung; rot: Farbstoff vor Bestrahlung, dunkelblau: Farbstoff nach Bestrahlung, schwarz: Dendrimer-Farbstoff-Assoziat vor Bestrahlung, grün: Dendrimer-Farbstoff-Assoziat nach Bestrahlung, türkis: Dendrimer-Farbstoff-Assoziat mit vorbestrahltem Farbstoff.

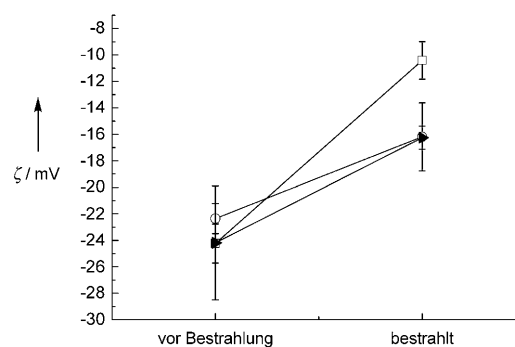


**Abbildung 3.** AFM-Aufnahmen von Dendrimer-Farbstoff-Assoziaten ( $I = 5:1$ ) a) vor und b) nach UV-Bestrahlung. Die Lösung wurde vor der Abscheidung auf einer modifizierten Glimmroberfläche bestrahlt.

sehr geringe Größenänderung ein. Außerdem ist die engere Größenverteilung nach der Bestrahlung bemerkenswert (Standardabweichung  $0.07 \leq \sigma \leq 0.18$ ).

Der Grund für diesen Anstieg der Partikelgröße bei Bestrahlung kann verminderte sterische oder elektrostatische Stabilisierung sein. Bei dieser Art von Aggregat ist die Partikelladung der Hauptursprung der Stabilität.<sup>[6]</sup> Daher werden Änderungen im  $\zeta$ -Potential in Abbildung 4 dargestellt. Vor Bestrahlung weisen Proben mit Farbstoffüberschuss ein negatives  $\zeta$ -Potential auf, d.h., sie sind negativ geladen. Dagegen zeigen Proben mit einem Überschuss an Dendrimer einen positiven Messwert für das  $\zeta$ -Potential (+50 mV, nicht gezeigt), was darauf schließen lässt, dass überschüssige Dendrimerladungen das Assoziat stabilisieren. Der Ursprung des negativen  $\zeta$ -Potentials für Proben mit Farbstoffüberschuss muss in überstöchiometrischer Bindung der Farbstoffionen an das Assoziat liegen, was wahrscheinlich durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit elektrostatisch gebundenen Farbstoffmolekülen begründet ist.

Die Bindung eines Überschusses von Farbstoffmolekülen sollte daher schwächer sein als eine Bindung bis zum Erreichen der Ladungsstöchiometrie. Nach Bestrahlung ändert sich das  $\zeta$ -Potential für Proben mit Dendrimerüberschuss



**Abbildung 4.**  $\zeta$ -Potenzial von Dendrimer-Farbstoff-Assoziaten vor und nach Bestrahlung für unterschiedliche Beladungsverhältnisse  $I$ ;  $\square$ :  $I = 4.8:1$ ,  $\circ$ :  $I = 7.2:1$ ,  $\blacktriangle$ :  $I = 12.5:1$ . Die Änderung kommt durch eine Änderung der Partikelgröße zustande.

nicht signifikant. Bei Proben mit Farbstoffüberschuss hingegen steigt das negative  $\zeta$ -Potential, was auf eine Reduktion der negativen Ladung schließen lässt.<sup>[12]</sup> Solche Änderungen können nur durch vom Assoziat dissoziierende Farbstoffionen ausgelöst werden, d.h., weniger stark gebundene Farbstoffionen werden teilweise vom Aggregat freigesetzt. Die verminderte Stabilität der ladungsstabilisierten Partikel bewirkt daher die Zusammenlagerung der Aggregate zu größeren Einheiten.

Offensichtlich bindet der *trans*-Farbstoff zu einem größeren Überschuss als der *cis*-Farbstoff an das Dendrimer. Ursache hierfür sind wahrscheinlich geometrische Effekte, die es ermöglichen, dass unter den im Dendrimerassoziat herrschenden Beschränkungen mehr Stapel von *trans*-Farbstoffmolekülen aufgenommen werden können.

Eine unterschiedliche Polarität beider Isomere kann zusätzlich bewirken, dass die *cis*-Form weniger stark mit anderen aromatischen Farbstoffteilen durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und hydrophobe Effekte interagieren kann. Bei Proben mit Dendrimerüberschuss ändert sich die Konformation ebenfalls in bedeutendem Maße von *trans* nach *cis*, und die relative Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkung beeinflusst die Aggregatbildung,<sup>[6d]</sup> jedoch wird keine Größenänderung oder  $\zeta$ -Potentialänderung beobachtet. Dies beruht nicht auf kinetischen Effekten, da die Assoziation des Dendrimers mit vorbestrahltem Farbstoff Aggregate mit vergleichbarer Größe liefert wie eine Bestrahlung von existierenden Aggregaten. Der fundamentale Unterschied liegt daher darin, dass Proben mit einem Farbstoffüberschuss zusätzlich freie Farbstoffionen enthalten,<sup>[13]</sup> was eine große Rolle im Umlagerungsprozess spielen kann.<sup>[14]</sup> Für einen großen Farbstoffüberschuss ( $I = 12.5:1$ ) tritt bei Bestrahlung nur eine geringe Änderung in der durchschnittlichen Assoziatgröße auf, wobei das  $\zeta$ -Potential mäßig ansteigt. Folglich dissoziieren die Farbstoffionen teilweise vom Aggregat, was dessen Ladung verringert, jedoch in geringerem Maße als für moderaten Farbstoffüberschuss. Dies kommt wahrscheinlich durch eine höhere Konzentration an freiem Farbstoff in Lösung zustande. Die restliche Ladung reicht aus, um das Aggregat zu stabilisieren. Umlagerungsprozesse finden jedoch statt, was anhand der engeren Größenverteilung belegt werden kann.

Unser Interesse galt auch der Beeinflussbarkeit durch die äußeren Einflüsse pH-Wert und Licht. Wie wir gezeigt haben, kann die Größe von elektrostatisch selbstorganisierten supramolekularen Strukturen durch Licht geändert werden (A zu B). Nach Reiso-merisierung des Farbstoffes in den *trans*-Zustand schrumpfen die Assoziate nicht wieder auf ihre ursprüngliche Größe, z. B. behält eine Probe mit  $l = 7.2:1$  ihre Größe mindestens eine Woche lang bei. Wahrscheinlich spielen kinetische Effekte eine Rolle. Daher wurde der pH-Wert als zweiter Schalter genutzt. Eine Änderung des pH-Wertes der bestrahlten Probe (B) von 3.5 auf 10.5 bewirkt das Auseinandergehen der Aggregate in die Bausteine, da das Dendrimer seine Ladung verliert (C). Das Fehlen größerer Aggregate ist anhand der verringerten Trübung und Streuintensität sichtbar. Danach reiso-merisieren die Farbstoffmoleküle mit der Zeit zurück in den *trans*-Zustand (D). Wird anschließend der pH-Wert auf 3.5 geändert, führt dies zu einer erneuten Ladung der Dendrimer und somit einer Assoziation mit den *trans*-Farbstoffmolekülen. Durch elektrostatische Selbstorganisation werden die Nanostrukturen mit ursprünglicher Größe und Ladung wiederhergestellt (A), was einen Zyklus aus Schaltung durch Licht und pH-Wert vervollständigt.

Wir haben hier gezeigt, dass elektrostatische Selbstorganisation zu photoschaltbaren Nanopartikeln in Lösung führen kann. Supramolekulare Assoziate aus dendrimeren Makro-ionen und zweiwertigen Azobenzolgegenionen können auf Bestrahlung mit Licht durch eine Radiusänderung von 32 auf 165 nm reagieren. Diese Änderung beruht auf der Dissoziation der Farbstoffmoleküle vom Assoziat, was eine Verminderung der Ladung und weiteres Wachstum bewirkt. Die Kombination von Licht- und pH-Abhängigkeit ermöglicht dem elektrostatisch selbstorganisierten System einen kompletten Zyklus zu durchlaufen, ausgehend von kleinen Assoziaten, die durch Bestrahlung in größere Assoziate übergehen und nachfolgend durch eine pH-Änderung in ihre Bausteine zerlegt werden, bevor die kleinen Assoziate, nach Reiso-merisierung in einer gewissen Zeit, durch eine weitere pH-Änderung wiederhergestellt werden können. Dieser neuartige Typus von Nanoassoziaten mit durch Licht schaltbarer Größe könnte Wege zu neuen Sensoren, Aktuatoren oder molekularen Maschinen ebnen.

Eingegangen am 30. Mai 2010

Online veröffentlicht am 26. August 2010

**Stichwörter:** Aggregation · Dendrimere · Kolloide · Nanopartikel · Polymere

- [1] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112; b) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 113–158; c) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601–1604; d) D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967–973; e) M. Antonietti, S. Förster, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1323–1333; f) V. Percec, A. E. Dulcey, V. S. K. Balagurusamy, Y. Miura, J. Smidrkal, *Nature* **2004**, *430*, 764–768; g) T. E. Kaiser, H. Wang,

- V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5637–5640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541–5544; h) C. Schmuck, T. Rehm, K. Klein, F. Gröhn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1723–1727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1693–1697; i) M. M. Elmahdy, X. Dou, M. Mondeshki, G. Floudas, H. J. Butt, H. W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5311–5319; j) E. Lee, J. K. Kim, M. Lee, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6475–6478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6375–6378; k) S. Amajjahe, S. Choi, M. Munteanu, H. Ritter, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3484–3486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3435–3437; l) M. S. Becherer, B. Schade, C. Böttcher, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1637–1648; m) Y. Xu, S. Bolisetty, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1640–1641; n) B. A. Grzybowski, C. E. Wilmer, J. Kim, K. P. Bowne, K. J. M. Bishop, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1110–1128; o) M. Lemmers, J. Sprakel, I. K. Voets, J. van der Gucht, M. A. Cohen Stuart, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 720–723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 708–711.
- [2] a) T. Ikeda, J. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 512–535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 506–528; b) Y. Zakrevskyy, J. Stumpe, B. Smarsly, C. F. J. Faul, *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 031703; c) A. Priimagi, J. Vapaavuori, F. J. Rodriguez, C. F. J. Faul, M. T. Heino, O. Ikkala, M. Kauranen, M. Kaivoli, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6358–6363; d) O. Sadvovskii, A. A. Beharry, F. Zhang, G. A. Woolley, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1512–1514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1484–1486; e) M. Zhou, X. Liang, T. Mochizuki, H. Asanuma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2213–2216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2167–2170.
- [3] a) M. Haubs, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 880–882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 882–883; b) X. Yuan, K. Fischer, W. Schärfl, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 457–463; c) X. Yuan, K. Fischer, W. Schärfl, *Langmuir* **2005**, *21*, 9374–9380; d) J. Eastoe, A. Vesperinas, A.-C. Donnewirth, P. Wyatt, I. Grillo, R. K. Heenan, S. Davis, *Langmuir* **2006**, *22*, 5299–5305.
- [4] a) J. B. Beck, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13922–13923; b) F. Rakotondradany, M. A. Whitehead, A. M. Lebus, H. F. Sleiman, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4771–4780; c) S. Yagai, A. Kitamura, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1520–1529; d) Y.-L. Zhao, J. F. Stoddart, *Langmuir* **2009**, *25*, 8442–8446; e) T. Tazawa, S. Yagai, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1076–1078.
- [5] a) H. Sakai, A. Matsumura, S. Yokoyama, T. Saji, M. Abe, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10737–10740; b) J. Eastoe, M. Sanchez Dominguez, P. Wyatt, A. Beeby, R. K. Heenan, *Langmuir* **2002**, *18*, 7837–7844; c) C. T. Lee, Jr., K. A. Smith, T. A. Hatton, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5397–5405; d) J. Eastoe, A. Vesperinas, *Soft Matter* **2005**, *1*, 338–347; e) C. T. Lee, Jr., K. A. Smith, T. A. Hatton, *Biochemistry* **2005**, *44*, 524–536; f) F. P. Hubbard, Jr., G. Santonicola, E. W. Kaler, N. L. Abbott, *Langmuir* **2005**, *21*, 6131–6136; g) R. Iwaura, T. Shimizu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4717–4720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4601–4604; h) F. P. Hubbard, N. L. Abbott, *Langmuir* **2007**, *23*, 4819–4829; i) C. Park, J. Lim, M. Yun, C. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3001–3005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2959–2963; j) Y. Lin, X. Cheng, Y. Qiao, C. Yu, Z. Li, Y. Yana, J. Huang, *Soft Matter* **2010**, *6*, 902–908.
- [6] a) F. Gröhn, K. Klein, S. Brand, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6866–6869; b) I. Willerich, F. Gröhn, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9112–9116; c) F. Gröhn, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2295–2301; d) I. Willerich, H. Ritter, F. Gröhn, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 3339–3354; e) C. Ruthard, M. Maskos, U. Kolb, F. Gröhn, *Macromolecules* **2009**, *42*, 830–840; f) F. Reinhold, U. Kolb, F. Gröhn, *Langmuir* **2009**, *25*, 1345–1351; g) L. Yi, U. H. Yildiz, K. Müllen, F. Gröhn, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 530–540; h) U. H. Yildiz, K. Koynov, F. Gröhn, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1678–1690; i) F. Gröhn, K. Klein, K. Koynov,

- Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 75; j) F. Gröhn, *Soft Matter* **2010**, DOI: 10.1039/C0M00411A.
- [7] a) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229; b) J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417–4418; c) D. L. Richter-Egger, J. C. Landry, A. Tesfai, S. A. Tucker, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 6826–6833.
- [8] a) N. Negishi, K. Ishihara, I. Shinohara, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1981**, *19*, 593–597; b) K. Petrak, P. Douglas, L. L. Leyshon, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 553–565.
- [9] a) D. Horn, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1978**, *65*, 251–264; b) I. Moreno-Villoslada, C. Torres-Gallegos, R. Araya-Hermosilla, H. Nishide, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4151–4158.
- [10] Desaggregation durch pH-Änderung und spektroskopische Untersuchung vor der Reisomerisierung ermöglichten es, die UV/Vis-spektroskopischen Daten ohne Streubeitrag zu untersuchen.
- [11] Es sei angemerkt, dass die durch AFM bestimmten Durchmesser an der Oberfläche gemessen wurden und dass die Halbwertsbreiten, die als Grundlage für den Volumenvergleich mit der DLS dienen, bedeutend kleiner sind. Berücksichtigt man diese Tatsache, bewegt sich die Volumenänderung durch Bestrahlung in der gleichen Größenordnung.
- [12] Die Änderung ist nicht durch die Größenänderung bedingt, da die Partikelgröße bei Bestrahlung ansteigt.
- [13] Dies ist durch UV/Vis-spektroskopische Messungen belegt.
- [14] Weiterhin kann eine Wiedereinstellung des Gleichgewichtes zwischen *trans*-Farbstoff im Assoziat und in Lösung stattfinden, da sich das *cis/trans*-Verhältnis für freien und gebundenen Farbstoff unterscheidet.