

# Lichtgesteuertes Schalten von Azobenzol-Oligoglycerin-Konjugaten auf supramolekular funktionalisierten Oberflächen\*\*

Olaf Nachtigall, Christian Kördel, Leonhard H. Urner und Rainer Haag\*

Professor Armin de Meijere zum 75. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Wir berichten über die Synthese, die Komplexierung und das Schalten in verschiedenen Umgebungen neuer difunktionaler Azobenzol-Oligoglycerin-Konjugate. Zunächst wurden die Schalter durch Wirt-Gast-Chemie an Goldoberflächen gekuppelt, und zwar über  $\beta$ -Cyclodextrin-Rezeptoren, die zuvor auf den entsprechenden Oberflächen immobilisiert worden waren, sowie eine Adamantylgruppe am Azobenzol. Das Isomerisierungsverhalten der amphiphilen Azobenzolderivate wurde in Lösung, auf Goldnanopartikeln und auf planaren Goldoberflächen untersucht. Durch die Bestrahlung mit Licht zweier Wellenlängen konnte die Benetzbarkeit der supramolekular funktionalisierten Oberflächen reversibel verändert werden. Zusätzlich zu den Photoisomerisierungsprozessen und den damit verbundenen Auswirkungen auf die Oberflächenfunktionalität wurde das thermische Rückschalten der *cis*-Isomere und ihrer Komplexe zur *trans*-Konfiguration beobachtet. So konnten thermische Halbwertszeiten der *cis*-Isomere errechnet werden, um eine Aussage über ihre Stabilität treffen zu können.

Das lichtgesteuerte Schalten von Molekülen auf Oberflächen birgt großes Potenzial. So können beispielsweise die Hydrophobie oder die Adsorption von Biomolekülen an Grenzflächen verändert werden. Die lichtinduzierte Isomerisierung des Azobenzols ist ein Paradebeispiel für solch einen kontrollierbaren Schaltprozess.<sup>[1]</sup> Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird der Übergang von der *trans*- hin zur *cis*-Konfiguration der N-N-Doppelbindung angeregt. Das Rückschalten kann mithilfe von Wärmezufuhr oder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ausgelöst werden. Azobenzolderivate werden in verschiedensten Bereichen als Schalter angewendet. Erst kürzlich wurden unter anderem Studien über die Schaltbarkeit von Genaktivitäten oder Proteinfunktionen veröffentlicht.<sup>[2–5]</sup> Oberflächen lassen sich über selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) definieren und funktionalisieren. Zur Analyse solcher Oberflächenfunktio-

nalisierungen wurden zahlreiche Messmethoden entwickelt.<sup>[6,7]</sup> Die sehr hohe Packungsdichte von Alkanthiol-basierten Monoschichten auf planaren Goldoberflächen ist jedoch ein grundlegendes Problem für molekulares Schalten.<sup>[8]</sup> Daher bedarf es Immobilisierungsstrategien, die für den Schaltprozess ausreichenden Platz innerhalb der SAMs lassen. Ein erstrebenswerter Ansatz ist zudem eine reversible, nichtkovalente Immobilisierung der molekularen Schalter.<sup>[9]</sup> Um eine Aussage über das Anwendungspotenzial treffen zu können, ist es nicht nur von Bedeutung, die Schaltbarkeit der Funktionalisierung zu untersuchen; vielmehr sollte auch die Stabilität der geschalteten Zustände unter unterschiedlichen Bedingungen eruiert werden.

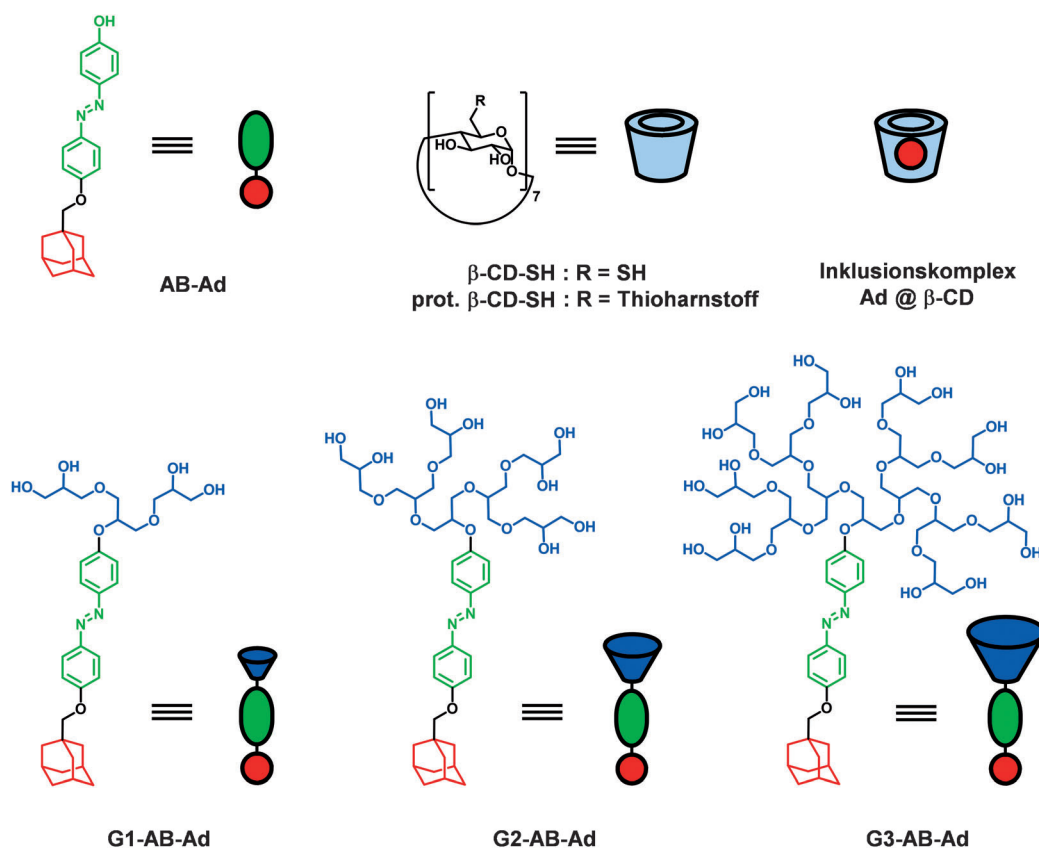
Wir haben in der hier vorgestellten Studie die photoreversiblen Schaltprozesse sowie die Halbwertszeiten des thermischen Rückschaltens von amphiphilen Azobenzol-Glycerin-Konjugaten und ihren Komplexen mit  $\beta$ -Cyclodextrinderivaten in polaren Lösungen und auf Goldoberflächen untersucht. Zu diesem Zweck haben wir drei verschiedene Azobenzolderivate synthetisiert, die an der zentralen Azobenzol(AB)-Einheit jeweils eine Adamantyl(Ad)-Gruppe und ein Oligoglycerindendron (G1/2/3) aufweisen. Die drei Moleküle G1-AB-Ad, G2-AB-Ad und G3-AB-Ad unterschieden sich in der Größe des Dendrons (Abbildung 1). Solche difunktionalen Oligoglycerindendronen verbessern die Wasserlöslichkeit von Verbindungen. Die  $\beta$ -Cyclodextrinderivate  $\beta$ -CD-SH (mit freien Thiolgruppen) sowie prot. $\beta$ -CD-SH (mit geschützten Thiolgruppen; prot. = protected) fungierten als Wirtverbindungen.<sup>[10]</sup> Ein Wirt-Gast-Komplex aus G3-AB-Ad und prot. $\beta$ -CD-SH wurde in einer äquimolaren Lösung der beiden Verbindungen in Deuteriumoxid gebildet und NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Abbildung 2a). Das eindimensionale <sup>1</sup>H-Spektrum des Komplexes weist verschobene Signale der Komponenten im Vergleich zu den darüber abgebildeten Spektren des einzelnen G3-AB-Ad und des einzelnen prot. $\beta$ -CD-SH auf; dies lässt klar auf Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten schließen. Zusätzlich bestätigt der nachgewiesene Kern-Overhauser-Effekt (NOE; rot eingekreist) zwischen den Protonen des Cyclodextrins und des Adamantans die Bildung eines Inklusionskomplexes.<sup>[11]</sup> Kopplungen zwischen der Azobenzoleinheit und dem Cyclodextrin wurden während des NOESY-Experiments hingegen nicht gemessen, was für einen definierten Wirt-Gast-Komplex spricht.

Im nächsten Schritt wurden die Schalter über immobilisierte Cyclodextrinrezeptoren an Goldnanopartikel (Au-NPs) gekuppelt. Mit Cyclodextrin beschichtete Nanopartikel waren zuvor durch die Reduktion von Tetrachloridogoldsäure

[\*] O. Nachtigall, Dr. C. Kördel, L. H. Urner, Prof. Dr. R. Haag  
Institut für Chemie und Biochemie  
Freie Universität Berlin  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: haag@chemie.fu-berlin.de  
Homepage: <http://www.polytree.de>

[\*\*] Diese Forschungsarbeit wurde von der DFG über den SFB 658 und den SFB 765 gefördert. O.N. dankt Dr. Matthew J. Webb für seine freundliche Unterstützung und der Friedrich-Ebert-Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403331> zu finden.



**Abbildung 1.** Amphiphile Azobenzol- (Gäste) und Cyclodextrinderivate (Wirte) für supramolekulare Schalterarchitekturen.

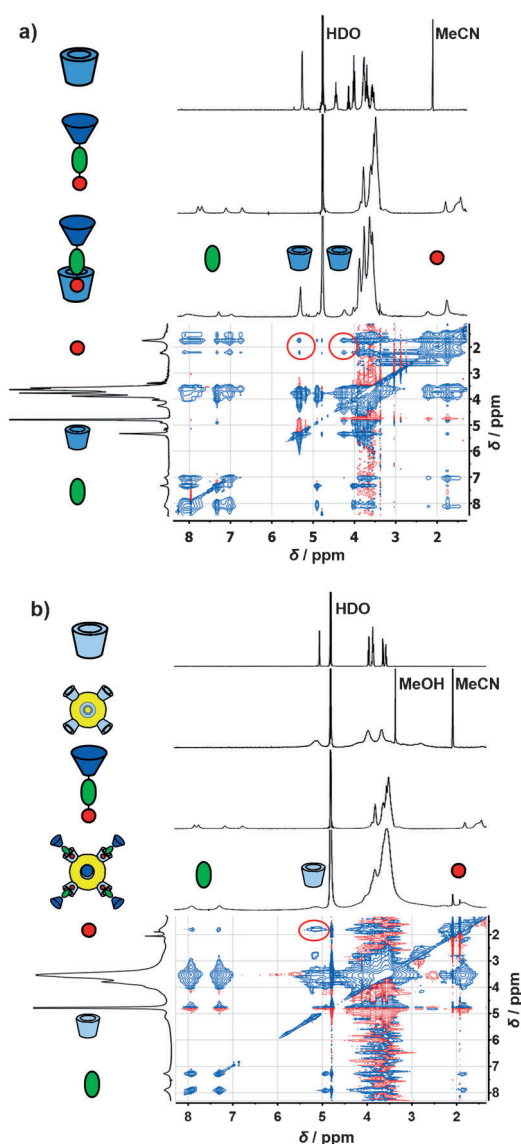
mit Natriumborhydrid in Gegenwart von  $\beta$ -CD-SH in DMSO hergestellt worden.<sup>[12]</sup> Die Charakterisierung erfolgte mithilfe von dynamischer Lichtstreuung (DLS) und NMR-Spektroskopie. Die Schalter wurden anschließend in wässriger Lösung auf die beschichteten Goldnanopartikel durch Komplexierung gekuppelt. Da der Schalter G1-AB-Ad jedoch zu schlecht in reinem Wasser löslich war, wurde er in einer Mischung aus DMSO und Wasser (1:3) komplexiert. Die Charakterisierung erfolgte ebenfalls mithilfe von DLS-Messungen und NMR-Spektroskopie. Abbildung 2b zeigt, dass auch bei den funktionalisierten Nanopartikeln ein NOE zwischen den Rezeptoren und den Adamantylgruppen der Schalter gemessen werden konnte. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen der einzelnen Komponenten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der funktionalisierten Goldnanopartikel untermauern die Annahme, dass die Schalter erfolgreich komplexiert wurden. Wie erwartet stieg die durch DLS gemessene Partikelgröße mit der Schaltergröße (siehe Hintergrundinformationen). Der Wert von 2.7 nm für die Nanopartikel ohne Schalter lag in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Kaifer und Huskens et al.<sup>[12,13]</sup> Nach der Funktionalisierung mit G1-AB-Ad vergrößerten sich die Partikel im Durchschnitt auf 4.2 nm, mit G2-AB-Ad auf 5.6 nm und mit G3-AB-Ad sogar auf 8.7 nm. Grund hierfür war die steigende Größe der Oligoglycerindendrone von der ersten bis zur dritten Generation.

Weiterhin wurden drei verschiedene Arten von planaren Goldoberflächen beschichtet. Die Vorgehensweise war dabei

analog zur Funktionalisierung der Goldnanopartikel. Zuerst wurden die Oberflächen 24 h in eine 1 mM Lösung von  $\beta$ -CD-SH in DMSO getaucht, um die CD-Wirtmoleküle zu immobilisieren. Diese enthielt zusätzlich Natriumborhydrid, das die Bildung von Disulfiden unterdrücken sollte. Im folgenden Schritt wurden die Oberflächen mit einer 1 mM Lösung des jeweiligen Schalters behandelt. Als Lösungsmittel diente für G1-AB-Ad Methanol; G2-AB-Ad und G3-AB-Ad konnten dagegen in Wasser gelöst werden. Als Erstes wurden Goldsensoren für eine Schwingquarzmikrowaage (QCM) funktionalisiert. QCM-Messungen sind eine etablierte Methode.

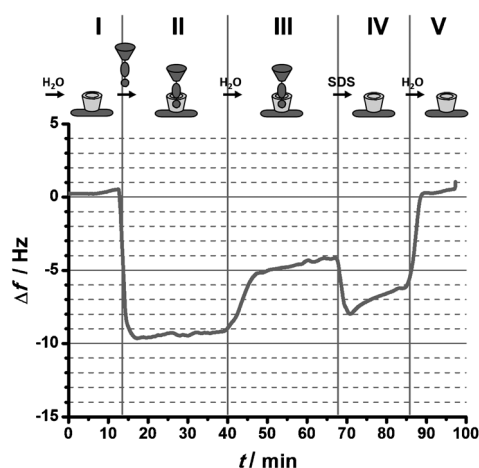
mit der man die Bildung von Dünnschichten direkt gravimetrisch auf Oberflächen detektieren kann.<sup>[14,15]</sup> Danach wurden Glasoberflächen, die mit einem 20 nm dicken Goldfilm beschichtet waren, funktionalisiert. Durch diese semi-transparenten Oberflächen konnten UV/Vis-Spektren in Transmission gemessen werden. Zuletzt erfolgte die Funktionalisierung von Glasplättchen, auf denen eine 200 nm dicke Gold(111)-Schicht aufgetragen war. Auf diesen Chips wurden später Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

Die Komplexierung von G3-AB-Ad wurde online mit einer QCM gemessen. Hierfür wurde die Gastlösung mit einer Durchflussgeschwindigkeit von  $50 \mu\text{L min}^{-1}$  über den rezeptorbeschichteten Sensorchip gespült. Währenddessen wurde die Frequenzänderung aufgezeichnet, die in Abbildung 3 gezeigt ist. Dort ist in Abschnitt II ein Abfall der Frequenz zu erkennen, der von der Gewichtszunahme der Oberfläche, bedingt durch die Komplexbildung, herrührt. Die sich schnell einstellende Sättigung lässt auf eine relativ hohe Geschwindigkeit dieses Vorgangs schließen. Im Abschnitt III ist die Äquilibrierung der Oberfläche mit Reinstwasser zu sehen. Darin steigt die Frequenz wieder leicht an, da nicht-komplexierte Gastmoleküle gewegewaschen wurden. Darauf folgte die Dekomplexierung der Gastmoleküle durch Natriumdodecylsulfat (SDS).<sup>[16]</sup> Im letzten Abschnitt erreichte die Frequenz bei Äquilibrierung mit Reinstwasser wieder ihren Ausgangswert. Dies bestätigt, dass die Oberfläche erfolgreich freigewaschen wurde und der Funktionalisierungsprozess reversibel ist.



**Abbildung 2.** a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von prot.  $\beta$ -CD-SH, G3-AB-Ad und ihrem Inklusionskomplex sowie NOESY-Spektrum des Komplexes; b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\beta$ -CD,  $\beta$ -CD-SH auf Au-NPs, G3-AB-Ad und mit G3-AB-Ad funktionalisierte Au-NPs sowie NOESY-Spektrum der funktionalisierten Au-NPs. NOE; rot eingekreist.

Die Isomerisierungsprozesse der komplexierten Schalter wurden mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Es gelang, das reversible Schalten in Lösung, auf Goldnanopartikeln und auf den semitransparenten Goldoberflächen anhand der sich ändernden Absorptionsspektren zu beobachten (Abbildung 4). In Abbildung 4b ist zudem eine breite Absorptionsbande der Oberflächenplasmonenresonanz der Goldnanopartikel bei 520 nm erkennbar. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert überein.<sup>[12]</sup> Das Bestrahlen der Proben mit langwelligem UV-Licht (366 nm) einer 8-W-Leuchtstoffröhre löste den Schaltprozess bei den thermisch stabilen *trans*-Isomeren der Schalter aus. Dabei wurde der  $\pi\pi^*$ -Übergang in den Azobenzoleinheiten bei etwa 360 nm angeregt. Der Photoisomerisierungsvorgang führte nach kurzer Zeit dazu, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren einstellte.



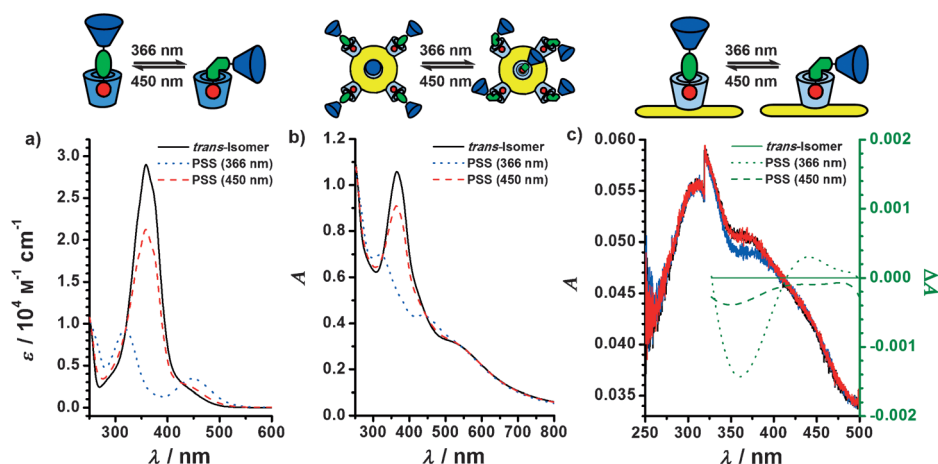
**Abbildung 3.** QCM-Messung der Online-Komplexierung von G3-AB-Ad auf planaren, mit  $\beta$ -CD-SH beschichteten Goldoberflächen.

An diesem photostationären Punkt [PSS (366 nm), blau gepunktete Linien] war der Anteil der *cis*-Isomere deutlich erhöht. Dies lässt sich an der gestiegenen Intensität der Absorptionsbanden des  $n\pi^*$ -Übergangs bei 450 nm und der stark gesunkenen Intensität der Absorptionsbanden des  $\pi\pi^*$ -Übergangs bei 360 nm in Abbildung 4a–c erkennen.

Das Rückschalten wurde durch die Bestrahlung mit blauem Licht (450 nm) einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (100 W) mit optischem Bandpassfilter ausgelöst. Bei dieser Wellenlänge wurde der  $n\pi^*$ -Übergang in der Azobenzoleinheit angeregt, was in den jeweiligen Systemen zu photostationären Punkten [PSS (450 nm), rot gestrichelte Linien] mit gesteigertem *trans*-Isomerenanteil führte. Die Intensitäten der Absorptionsbanden erreichten allerdings nicht die Ausgangswerte des thermischen Grundzustandes (schwarze Linien), der sich jedoch nach einigen Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln wieder einstellte.

In Abbildung 4c sind die Absorptionsspektren von G3-AB-Ad auf mit  $\beta$ -CD-SH funktionalisierten Goldoberflächen zu sehen. Da es sich um Spektren von Monoschichten handelt, die senkrecht in Transmission durch die semitransparenten Oberflächen gemessen wurden, sind die Absorptionsintensitäten sehr schwach. Um die Änderungen während des Schaltprozesses deutlicher zu machen, sind zusätzlich die Differenzen der Absorption an den PSSs im Vergleich zum thermischen Grundzustand graphisch aufgetragen. Die entsprechenden Kurven (grün) wurden dafür mithilfe polynomialer Anpassung geglättet. Es ist zu erkennen, dass die Schulter bei etwa 350 nm durch Bestrahlung mit UV-Licht an Intensität verliert (grün gepunktete Linie) und durch blaues Licht wieder stärker wird (grün gestrichelte Linie), jedoch nicht ganz die Ausgangsabsorption (grüne Linie) erreicht.

Der Schaltprozess konnte zusätzlich über lichtinduzierte Änderungen des fortschreitenden Kontaktwinkels zwischen funktionalisierten Goldchips und sich darauf befindenden Wassertropfchen nachgewiesen werden. Während die hydrophilen Glycerinkopfgruppen in der *trans*-Konfiguration auf der Oberfläche maximal präsentiert wurden, waren sie in der *cis*-Konfiguration seitwärts abgelenkt und weniger wirkungsvoll. Daher nahm die Hydrophilie durch Bestrahlung



**Abbildung 4.** UV/Vis-Spektren des Schaltprozesses von komplexiertem G3-AB-Ad a) in Lösung, b) auf Nanopartikeln und c) auf planaren Oberflächen.

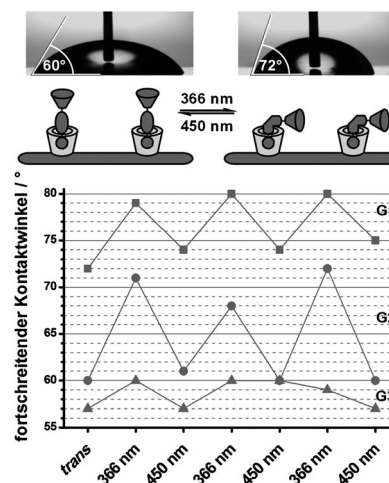
mit UV-Licht ab, und der Kontaktwinkel stieg. Durch Rückschalten mit blauem Licht sank der Kontaktwinkel wieder. Wie in Abbildung 5 dargestellt, war dieser Effekt bei mit G2-AB-Ad beschichteten Goldoberflächen am intensivsten. Der Kontaktwinkel ließ sich von 60° auf bis zu 72° reversibel hin- und zurückschalten. Im Unterschied dazu waren bei mit G3-AB-Ad behandelten Oberflächen keine signifikanten Änderungen durch den Schaltprozess zu messen. Wegen seiner Größe konnte das Dendron der dritten Generation nicht effektiv durch das Abknicken der Azobenzoleinheit abgeschirmt werden.

Für die Anwendung dieser schaltbaren Systeme ist die thermische Stabilität von maßgeblicher Bedeutung. Deshalb haben wir das thermische Rückschalten der *cis*-Isomere und ihrer Komplexe in Lösung, auf Goldnanopartikeln und auf Goldoberflächen mit UV/Vis-Spektroskopie beobachtet und aus den Daten thermische Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) berechnet. Die errechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurde deutlich, dass sowohl die Funktionalisierung des Azobenzols als auch das Lösungsmittel oder die Umgebung für die Stabilität entscheidend sind. Während *cis*-AB-Ad mit seiner Phenol-Hydroxygruppe in Methanol bei Raumtemperatur so schnell wieder in die *trans*-Konfiguration isomerisierte, dass aus messtechnischen Gründen keine genaue Halbwertszeit bestimmt werden konnte, waren die entsprechenden Dendronderivate G1/G2/G3-AB-Ad bei gleichen Bedingungen bedeutend stabiler und hatten Halbwertszeiten von mehreren Stunden. Im aprotischen Lösungsmittel Acetonitril stieg die thermische Halbwertszeit von *cis*-AB-Ad gegenüber der in protischen Solventien sowie im polareren Methanol beträchtlich. Hier hatte der Lösungsmittelleffekt maßgeblichen Einfluss auf die thermische Stabilität. Der *cis-trans*-Isomerisierungsmechanismus kann abhängig von der Substitution und der Umgebung über eine Inversion oder eine Rotation verlaufen, wobei sich der Übergangszustand ändert. Die Verlangsamung des thermischen Rückschaltens im unpolaren Lösungsmittel lässt in diesem Fall auf einen dipolaren Übergangszustand und damit auf einen Rotationsmechanismus schließen.<sup>[17,18]</sup> Der gegenteilige Effekt konnte bei G3-AB-Ad beobachtet werden. Die thermische

Halbwertszeit verdoppelte sich, nachdem Methanol durch Wasser als Lösungsmittel ersetzt worden war. Die Größe des Oligoglycerindendrons beeinflusste ebenfalls die Stabilität des geschalteten Zustandes. In Methanol zeigte sich, dass ein wachsender sterischer Anspruch der Kopfgruppe zu einer sinkenden Halbwertszeit führte. Während *cis*-G1-AB-Ad in Methanol eine Halbwertszeit von 1773 min aufwies, sank diese bei *cis*-G2-AB-Ad auf 1223 und bei *cis*-G3-AB-Ad sogar auf 702 min.

Im darauffolgenden Schritt wurde die Stabilität der komplexierten Schalter untersucht. Die

thermische Halbwertszeit des geschalteten Komplexes von G3-AB-Ad und prot.  $\beta$ -CD-SH war mit 478 min nur etwa ein Drittel so lang wie die des freien G3-AB-Ad in Wasser. Wie



**Abbildung 5.** Reversible Änderungen des Kontaktwinkels durch Schalten der Inklusionskomplexe von G1/2/3-AB-Ad auf Goldoberflächen.

**Tabelle 1:** Thermische Halbwertszeiten der *cis*-Isomere der Schalter und ihrer Komplexe in verschiedenen Umgebungen.

Verbindung	Umgebung bei 20 °C	$\tau_{1/2}$ [min]
<i>cis</i> -AB-Ad	Acetonitril	6
<i>cis</i> -AB-Ad	Methanol	< 1
<i>cis</i> -G1-AB-Ad	Methanol	1773
<i>cis</i> -G2-AB-Ad	Methanol	1223
<i>cis</i> -G3-AB-Ad	Methanol	702
<i>cis</i> -G3-AB-Ad	Wasser	1523
<i>cis</i> -G3-AB-Ad @ prot. $\beta$ -CD-SH	Wasser	478
<i>cis</i> -G1-AB-Ad @ $\beta$ -CD-S-AuNP	Wasser	20
<i>cis</i> -G2-AB-Ad @ $\beta$ -CD-S-AuNP	Wasser	26
<i>cis</i> -G3-AB-Ad @ $\beta$ -CD-S-AuNP	Wasser	33
<i>cis</i> -G1-AB-Ad @ $\beta$ -CD-S-Au	Luft	613
<i>cis</i> -G2-AB-Ad @ $\beta$ -CD-S-Au	Luft	517
<i>cis</i> -G3-AB-Ad @ $\beta$ -CD-S-Au	Luft	465



zuvor beobachtet wurde, wirkt Wasser stabilisierend auf *cis*-G3-AB-Ad. Daher könnte die verkürzte Halbwertszeit für eine teilweise Desolvatisierung des Schalters im Komplex sprechen. Bedingt durch die geringen Wasserlöslichkeiten konnten keine Vergleichsexperimente mit den anderen Schaltern durchgeführt werden. Da die Halbwertszeit für *cis*-G3-AB-Ad auf planaren Goldoberflächen in Abwesenheit eines Lösungsmittels mit 465 min fast genauso lang war, ist ein lösungsmittelunabhängiger Rückschaltprozess jedoch umso wahrscheinlicher. Entscheidend war somit vor allem die Wirt-Gast-Wechselwirkung. Auf den Oberflächen führte die steigende Dendrongröße ebenfalls zu steigenden Isomerisierungsraten und zu sinkenden Halbwertszeiten.

Die Kupplung an Goldnanopartikel hatte einen gravierenden Einfluss auf die thermische Stabilität. Die Halbwertszeit verkürzte sich für *cis*-G1-AB-Ad auf mit  $\beta$ -CD-SH funktionalisierten Goldnanopartikeln in Wasser auf nur 20 min. Entgegen den Trends in Lösung oder auf planaren Oberflächen stieg sie dann allerdings mit der Größe des Dendrons über 26 min für *cis*-G2-AB-Ad bis auf 33 min für *cis*-G3-AB-Ad. Die hohe thermische Isomerisationsrate könnte verschiedene Ursachen haben. Denkbar ist ein plasmonischer Effekt der Goldnanopartikel, der den Prozess des Rückschaltens beschleunigt. Scaiano und Mitarbeiter führten jedoch bei einem vergleichbaren Fall das verstärkte thermische Rückschalten auf einen katalytischen Elektronentransfermechanismus zurück.<sup>[19]</sup>

Die Stabilität der Inklusionskomplexe ist abgesehen von der thermischen Stabilität der *cis*-Isomere ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Deswegen haben wir mit DOSY- und QCM-Messungen untersucht, ob das Schalten in signifikantem Maße zur Dekomplexierung führt. Bei DOSY-Experimenten in Deuteriumoxid konnten wir keine freien Schalter nach der UV-Lichtbestrahlung des Inklusionskomplexes von G3-AB-Ad und prot. $\beta$ -CD-SH nachweisen (siehe Abbildung S12 der Hintergrundinformationen). Auch während der QCM-Experimente konnte keine erhöhte Dekomplexierung während der 30-minütigen Bestrahlung mit UV-Licht gemessen werden. Zwar stieg die Frequenz um 2 Hz gegenüber der des unbestrahlten Zustands zu Beginn der Bestrahlung, jedoch war derselbe Effekt auch bei Kontrollmessungen auf unfunktionalisierten Sensorchips nachzuweisen. Deshalb lässt sich diese Beobachtung nicht mit der Desorption von Schaltern, sondern eher mit der Erhöhung der lokalen Temperatur auf der Oberfläche erklären.

Zusammenfassend konnte eine neue Gruppe von amphiphilen Schaltern hergestellt werden, und ihre Inklusionskomplexe mit Cyclodextrin-Rezeptoren konnten isomerisiert (geschaltet) werden. Hierbei zeigte sich allerdings, dass die Umgebung starken Einfluss auf die Schaltprozesse hat. Über immobilisierte Rezeptoren wurden planare und gewölbte Goldoberflächen supramolekular mit den Schaltern funktionalisiert. Aufgrund dieses neuartigen Ansatzes hatten die Schalter nicht nur ausreichend Platz zur Isomerisierung, sondern konnten auch wieder unter relativ milden Bedin-

gungen von den Oberflächen entfernt werden. Dies sind eindeutige Vorteile gegenüber der etablierten Methode, Azobenzolschalter über Alkanthiolinkler in SAMs auf Goldoberflächen zu immobilisieren. Schließlich konnten wir zeigen, dass sich der Kontaktwinkel auf den funktionalisierten Goldoberflächen reversibel schalten ließ. In einer aktuellen Publikation wird ein Kontaktwinkel von 65° als Übergang von bioresistenten zu adhären Oberflächen beschrieben.<sup>[20]</sup> Da wir eine Änderung von 60° zu 72° beim Schalten von G2-AB-Ad auf planaren Goldoberflächen gemessen haben, wäre die lichtgesteuerte Schaltbarkeit der Bioadhäsion eine potenzielle Anwendung unserer Entwicklung.

Eingegangen am 14. März 2014,  
veränderte Fassung am 30. April 2014  
Online veröffentlicht am 8. Juli 2014

**Stichwörter:** Azobenzol · Halbwertszeiten · Molekulare Schalter · Oberflächenchemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [2] A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [3] M. Petr, P. T. Hammond, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8880–8885.
- [4] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139–4176.
- [5] M. A. Kienzler, A. Reiner, E. Trautman, S. Yoo, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17683–17686.
- [6] P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, G. M. Whitesides, *Science* **1989**, *245*, 845–847.
- [7] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242–6248.
- [8] C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, M. Weinelt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1831–1838.
- [9] R. Klajn, J. F. Stoddart, B. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2203–2237.
- [10] M. T. Rojas, R. Königer, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 336–343.
- [11] B. Hakkarainen, K. Fujita, S. Immel, L. Kenne, C. Sandström, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 1539–1545.
- [12] J. Liu, W. Ong, E. Roma, M. J. Lynn, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2000**, *16*, 3000–3002.
- [13] O. Crespo-Biel, A. Jukovic, M. Karlsson, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Isr. J. Chem.* **2005**, *45*, 353–362.
- [14] Z. Cao, B. Du, T. Chen, H. Li, J. Xu, Z. Fan, *Langmuir* **2008**, *24*, 5543–5551.
- [15] B. Du, D. Johannsmann, *Langmuir* **2004**, *20*, 2809–2812.
- [16] C. David, F. Hervé, B. Sébille, M. Canva, M. C. Millot, *Sens. Actuators B* **2006**, *114*, 869–880.
- [17] F. Serra, E. M. Terentjev, *Macromolecules* **2008**, *41*, 981–986.
- [18] T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387–4391.
- [19] G. L. Hallett-Tapley, C. D'Alfonso, N. L. Pacioni, C. D. McTiernan, M. González-Béjar, O. Lanzaunga, E. I. Alarcon, J. C. Scaiano, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10073–10075.
- [20] N. Schwier, D. Horinek, S. Liese, T. Pirzer, B. N. Balzer, T. Hugel, R. R. Netz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19628–19638.