

광감응형 아조벤젠기를 갖는 신규 풀러렌 유도체의 합성과 물성분석

한기종[†]

풍림유화공업주식회사 연구소

(2014년 2월 7일 접수; 2014년 2월 18일 수정; 2014년 2월 20일 채택)

Synthesis and Characterization of Novel Fullerene(C₆₀) Derivative with Photoresponsive Azobenzene Group

Ki-Jong Han[†]

R&D Center, Poong Lim Oil Chemical, Ansan, 425-851, Korea.

(Received February 7, 2014; Revised February 18, 2014; Accepted February 20, 2014)

Abstract : A novel fullerene derivative with photoresponsive azobenzene group was designed and synthesized, and its photoresponsive properties were reported. Starting from 4-nitrophenol, compound 1, which is containing fullerene moiety connected to azobenzene group through covalent linkage was synthesized by 5 steps. All the intermediates and the final compound were characterized by ¹H, ¹³C-NMR, FAB-Mass or elemental analysis. Compound 1 exhibited the expected photoresponsive behavior. Chloroform solution(10⁻⁵M) of it served to maximize the absorption at 351 nm corresponding to the *trans*-azobenzene chromophore. Irradiation of this solution with 365 nm light resulted in photoisomerization to *cis*-azobenzene, as evidenced by decrease in the absorbance at 351 nm and an increase in absorbance at 450nm. A photostationary state was reached within about 150 s. Thermal reversion to the original spectrum was observed over the course of about 6 h at room temperature in the dark. However, exposure to bright sun light for about 5 s also effect almost complete reversion to the *trans*-isomer. This indicates that there is no strong steric influence on the *trans*-*cis* reversible isomerization of compound 1.

Keywords : photoresponsive, azobenzene, fullerene, photoisomerization

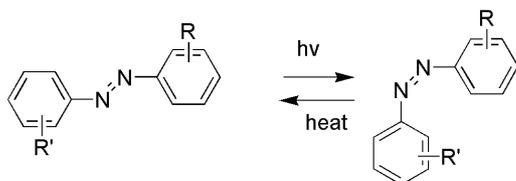
[†]Corresponding author
(E-mail: jjsuhan@unitel.co.kr)

1. 서론

플러렌(Fullerene, C_{60})은 1985년 Harold Kroto 등에 의해 처음 발견¹⁾된 이후 1990년 불활성 기체 분위기에서 탄소막대 사이에 전기방전을 일으키는 방법²⁾으로 Kratschmer 등에 의해 대량 제조기술이 확립되었고 오늘날 여러 분야에서 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 플러렌은 60개 탄소원자 전체가 공액화(conjugated)된 π 전자 시스템을 이루고 있는 분자궤도 함수 특성으로 높은 전자친화력(high electron affinity)을 가진 강한 전자 받개(electron acceptor)로 작용을 하는데, 이러한 성질을 이용하여 플러렌을 함유하는 덴드리머(dendrimer)류의 신규물질을 디자인 및 합성하고 이렇게 얻은 물질의 전기적 또는 광화학적 특성 연구가 활발하게 진행되어왔다³⁻¹²⁾. 아조벤젠(Azobenzene) 형태의 화합물들이 가역적인 광 이성질화(photoisomerization) 반응을 하는 효율이 높다¹³⁾는 것은 이미 잘 알려져 있다. 이런 이유로 아조벤젠 기를 포함하고 있는 화합물들은 광스위치(photoswitch) 소자를 연구 하는 데에 점점 확대되어 이용되고 있다^{13, 14)}.



Fullerene

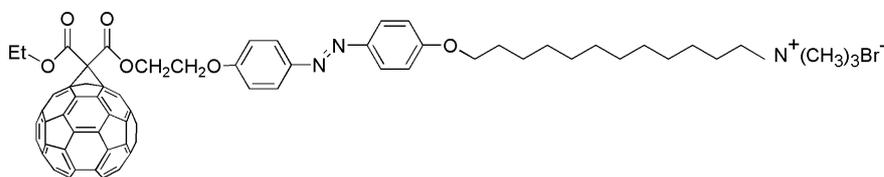


Photoisomerization of azobenzene

유기분자의 말단기에 아조벤젠기를 갖는 화합물들은 열역학적으로 안정한 E 형태의 이성질체로 존재하지만 여기에 313 nm의 빛을 조사해 주면 가역적으로 Z 형태의 이성질체로 전환되고, Z 형태로 전환된 상태에서 열을 가하거나 254 nm의 높은 에너지의 빛을 쬐어주면 다시 E 형태의 이성질체로 되돌아온다는 사실도 잘 알려져 있다¹⁵⁾. 아조벤젠기의 이러한 이성질화는 구조적 재배열(rearrangement)을 동반하는 것으로 아조벤젠의 para 위치의 탄소들 사이의 거리는 E 형태의 이성질체의 경우 9 Å 인데 비해 Z 형태의 이성질체에서는 5.5 Å 으로 줄어들고 dipolemoment는 E-form에서 0 D 이지만 Z-form으로 변하면 3.0 D 로 증가하는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 이러한 아조벤젠기의 특성을 활용하여 광스위치 소자 가능성을 추구하는 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁶⁻²⁰⁾.

본 연구에서는 플러렌과 광 이성화(photoisomerization)가 가능한 아조벤젠기를 공유결합으로 연결시킨 화합물을 디자인, 합성하여 화학적 거동을 규명하고 가역적인 광 이성질화 성질을 나타내는지를 확인하고자 하였다. 플러렌 유도체들이 가지고 있는 일반적인 용매 내에서의 불규칙한 엉킴현상(random aggregation) 특성을 개선하기 위해 Ohishi등이 추구했던^{21, 22)} ammonium salt 형태를 분자 내에 도입한 다음 구조의 화합물 1 을 디자인 하여 연구를 수행하였다.

화합물 1 은 분자 내에 플러렌을 함유하며 플러렌은 아조벤젠과 공유결합으로 연결되어 있고 용매 내에서의 용해도를 조절하기 위해 탄소 12 개의 알킬체인을 함유토록 했으며, 플러렌의 random aggregation 특성 조절을 위해 ammonium salt가 도입된 구조적 특성을 갖도록 하였다.



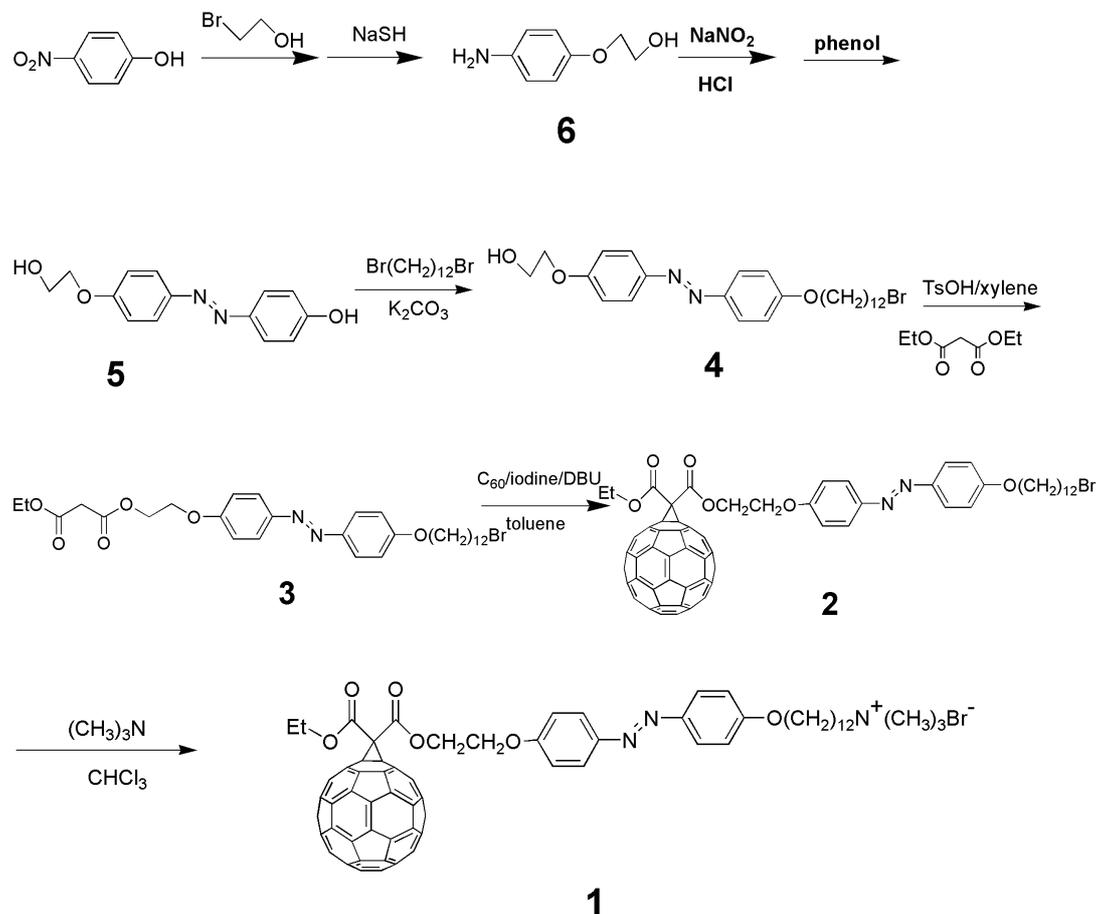
1

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

합성에 사용한 시약들은 Aldrich사의 제품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. TLC 판은 Merck사의 60 F254를 사용하였고 화합물 정제 시 사용한 column chromatography는 Merck의 230-400 mesh silica-gel을 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ (operation at 100MHz) data는 Jeol JNM-ECP 400 MHz NMR Spectrometer를 사용하여 얻었고 UV/Vis Absorption data는 HP사의 HP-8453 UV/Vis Spectrophotometer를 사용하여 얻었다.

2.2. 합성 Scheme



250 mL 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 증류수 100 mL와 앞에서 얻은 2-(4-nitrophenoxy) ethanol (9.159 g, 50 mmole) 및 70% NaSH (7.208 g, 100 mmole)를 넣고 가열하여 내부온도 90 내지 95°C를 2시간 유지시킨다. 그 후 실온으로 냉각하고, ethyl acetate 100 mL로 3회 추출하고 무수MgSO₄로 건조 후 여과하고 용매를 감압 제거하여 얻은 고체를 증류수 100 mL에서 재결정 후 흑갈색의 고체를 얻었다. (6.538 g, 85.3%)

mp. : 73~74 °C

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 6.76 (d, J=4.2 Hz, 2H), 6.66 (d, J=4.2Hz, 2H), 4.02 (t, J=4.0 Hz, 2H), 3.91 (t, J=4.0 Hz, 2H)

4-[4-(2-hydroxyethoxy)phenylazo]phenol (5)의 합성

250 mL 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 증류수 90 mL와 앞에서 합성한 2-(4-aminophenoxy) ethanol (6.538 g, 42.7 mmole), 진한염산 (8.9 mL, 106.8 mmole)을 넣고 저어주면서 내부온도 5°C로 냉각시킨다. 여기에 sodium nitrite(3.038 g, 44 mmole)를 증류수30 mL에 녹인 용액을 5°C에서 빠르게 저어 주면서 한꺼번에 가입해 주고 5내지 15°C를 1시간 유지시켜 디아조화 반응을 완결시킨다. 다른 500 mL 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 증류수 60 mL와 phenol (4.42g, 47 mmole), K₂CO₃ (7.5g, 54 mmole)를 넣고 저어 주면서 dropping funnel을 이용하여 앞에서 얻은 디아조화 반응 용액을 약 10분간에 걸쳐 투입해 주고 실온에서 3시간 교반 하여 반응을 완결 시킨다. 반응완료 후 초산으로 pH 4내지 5로 조절 후 여과하고 물로 세척 후 건조하여 얻은 고체를 에틸알코올 100 mL에서 재결정하여 노란색 고체를 얻었다.(10.932 g, 90.1%)

mp. : 129~131 °C

¹H-NMR (DMSO-D₆):

δ 10.16 (s, 1H), 7.72~7.80 (m, 4H), 7.14 (d, J=9.0 Hz, 2H), 6.91 (d, J=9.0 Hz, 2H), 4.90 (s, 1H), 4.07 (t, J=4.7 Hz, 2H), 3.75 (t, J=4.7 Hz, 2H)

2-{4-[4-(12-bromododecyloxy)phenylazo]phenoxy}ethanol (4)의 합성

250 mL 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 앞에서 합성한 4-[4-(2-hydroxyethoxy)phenylazo]phenol (10.328 g, 40 mmole), 1,12-dibromo dodecane (13.13 g, 40 mmole), K₂CO₃ (5.53g, 40 mmole) 및 DMF 80 mL를 넣고 질소 기류 하에서 저어 주면서 서서히 가열하여 내부 온도 75 내지 80°C에서 1시간 동안 저어준다. 그 후 실온으로 냉각하고, 이 반응용액을 증류수 약 400mL에 저어주면서 가해주면 노란색 고체가 생성된다. 실온에서 30분 저어주어 고체를 충분히 생성 시킨 후 여과하고 물로 세척 후 건조 하고 flash chromatography(SiO₂, chloroform : ethylacetate = 4:1)로 정제하여 노란색 고체를 얻었다.(5.324 g, 26.3%)

mp. : 129~131 °C

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 7.85~7.89 (m, 4H), 6.97~7.04 (m, 4H), 4.16 (t, J=4.2 Hz, 2H), 4.00~4.05 (m, 4H), 3.41 (t, J=6.8 Hz, 2H), 1.76~1.90 (m, 4H), 1.29 (broad, 16H)

malonic acid 2-{4-[4-(12-bromododecyloxy)phenylazo]phenoxy}ethyl ester (3)의 합성

100 mL 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 Dean-Stark trap을 설치하고 앞에서 합성한 2-{4-[4-(12-bromododecyloxy)phenylazo]phenoxy}ethanol (3.032 g, 6.0 mmole), diethyl malonate(1.064 g, 6.6 mmole), p-toluenesulfonic acid monohydrate (0.114 g, 0.6 mmole) 및 xylene (40mL)을 투입한 후 가열하여 3시간 동안 물이 분리되어 나오도록 환류시킨다. 그 후 용매를 감압증류 하여 제거하고, flash chromatography (SiO₂, 100% chloroform)로 정제하여 연노랑 고체를 얻었다.(1.732g, 46.7%)

mp. : 136~138 °C

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 7.85 (m, 4H), 6.96~7.02 (m, 4H), 4.53 (t, J=4.6 Hz, 2H), 4.16~4.28 (m, 4H), 4.02 (t, J=6.6 Hz, 2H), 3.38~3.52 (m, 4H), 1.83~1.88 (m, 4H), 1.29 (broad, 19H)

화합물 2의 합성

500 mL 2-neck 둥근 바닥 플라스크에 toluene 300 mL와 앞에서 합성한 malonic acid 2-[4-[4-(12-bromododecyloxy)phenylazo]phenoxy]ethyl ester (195.2 mg, 0.315 mmole), C₆₀ (fullerene, 207mg, 0.286 mmole), iodine (91mg, 0.36mmole)을 넣고 질소 기류 하에서 저어준다. 이 용액에 DBU(1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene, 0.107 ml, 0.71 mmole)을 가하고 7시간 동안 실온에서 저어준다. 용매를 감압제거하고 flash chromatography (SiO₂, chloroform : n-hexane=3:1)로 정제하여 갈색 고체를 얻었다 (135 mg, 35.3%)

mp. : >195 °C(dec.)

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 7.86 (d, J= 9.0H, 4H), 7.00 (t, J=9.0 Hz, 4H), 4.90 (t, J=4.4 Hz, 2H), 4.52 (q, J=7.1 Hz, 2H), 4.46 (t, J=4.6 Hz, 2H), 4.03 (t, J=6.6 Hz, 2H), 3.41 (t, J=7.0 Hz, 2H), 1.79~1.90 (m,4H), 1.29~1.56 (m, 19H)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ 163.7, 163.4, 161.3, 160.0, 147.5, 146.8, 145.24, 145.23, 145.1, 145.0, 144.9, 144.8, 144.6, 144.5, 143.9, 143.8, 143.0, 142.9, 142.2, 141.8, 140.9, 139.3, 138.7, 124.4, 114.6, 71.5, 68.3, 65.7, 65.2, 63.6, 34.0, 32.8, 29.5, 29.4, 29.2, 28.7, 28.1, 26.0, 14.2

FAB-Mass : m/z 1337(M⁺), 818, 709, 665, 664, 625, 437, 415

화합물 1의 합성

40% trimethylamine 수용액 1.0g (6.77 mmole)을 10 mL의 chloroform에 가하여 저어준 후 chloroform층을 분리하여 무수 MgSO₄로 건조시킨다. 50mL 1-neck 둥근 바닥 플라스크에 chloroform 용액과 앞에서 합성한 화합물 2 (53.5 mg, 0.04mmole)을 넣고 septum sealing 후 실온에서 48시간 저어준다. 그 후 n-hexane 30mL를 가하여 고체를 석출 시켜 여과하고 n-hexane과 chloroform 1:1 혼합용액에서 재결정 하여 갈색 고체를 얻었다.(43 mg, 76.9%)

mp. : >215 °C(dec.)

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 7.85 (d, J= 6.6H, 4H), 6.97~7.03 (m, 4H), 4.89 (t, J=3.5 Hz, 2H), 4.52 (q, J=5.3 Hz, 2H), 4.44 (t, J=3.3 Hz, 2H), 4.03 (t, J=5.0 Hz, 2H), 3.52~3.57 (m, 2H), 3.44 (s, 9H), 1.78~1.85 (m,4H), 1.28~1.47 (m, 19H)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ 163.7, 163.3, 161.3, 160.0, 147.5, 146.8, 145.2, 145.1, 145.05, 145.0, 144.8, 144.6, 144.59, 144.54, 143.9, 143.8, 143.0, 142.9, 142.2, 141.8, 140.9, 139.3, 138.7, 124.4, 114.7, 71.4, 68.3, 67.2, 65.8, 65.2, 63.6, 53.4, 31.5, 29.4, 29.2, 26.1, 26.0, 23.2, 14.2

UV/VIS (CHCl₃, 10⁻⁵): λ_{max}(nm) [ε]=351[38358]

Anal. Calcd for C₉₄H₅₀BrN₃O₆ : C 80.80, H 3.61, N 3.01. Found C 80.72, H 3.58, N 3.05

3. 결과 및 고찰

광 이성질화 특성을 부여하기 위해 필요한 아조벤젠(azobenzene)기 합성은 일반적으로 문헌²³⁾에 잘 알려진 디아조커플링 반응을 응용하여 합성하였고 전자적 특성을 부여할 플러렌(fullerene)의 도입은 Felder등의 합성법²⁴⁾을 적용하여 DBU(1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene)와 iodine 존재 하에서 플러렌을 malonate 류와 같이 양쪽에 카보닐기를 갖는 acidic한 methylene기를 갖도록 합성된 중간체인 화합물 3 과 반응시켜 목적 화합물을 합성하였다. 화합물 3 과 같이 acidic한 methylene기를 이용하는 방법은 플러렌과 아조벤젠기를 공유결합으로 연결 하는 가장 바람직한 방법으로 생각된다.

디아조커플링 반응은 90% 이상의 만족스런 수득률을 나타내었지만 화합물 4 합성에서 탄소수 12의 알킬체인 도입 반응 수율이 30% 미만으로 저조한데, 반응온도와 시간을 더 조절하면 반응 수율은 더 올라갈 것으로 판단된다. 플러렌 도입반응은 Felder등이 기록한 37%와 비슷한 35.3%의 수율로 화합물 2를 합성하였다. 화합물 2 의 FAB-Mass Spectrum을 Fig. 1 에 나타내었는데 분자량과 일치하는 peak(M⁺)를 확인 할 수 있다.

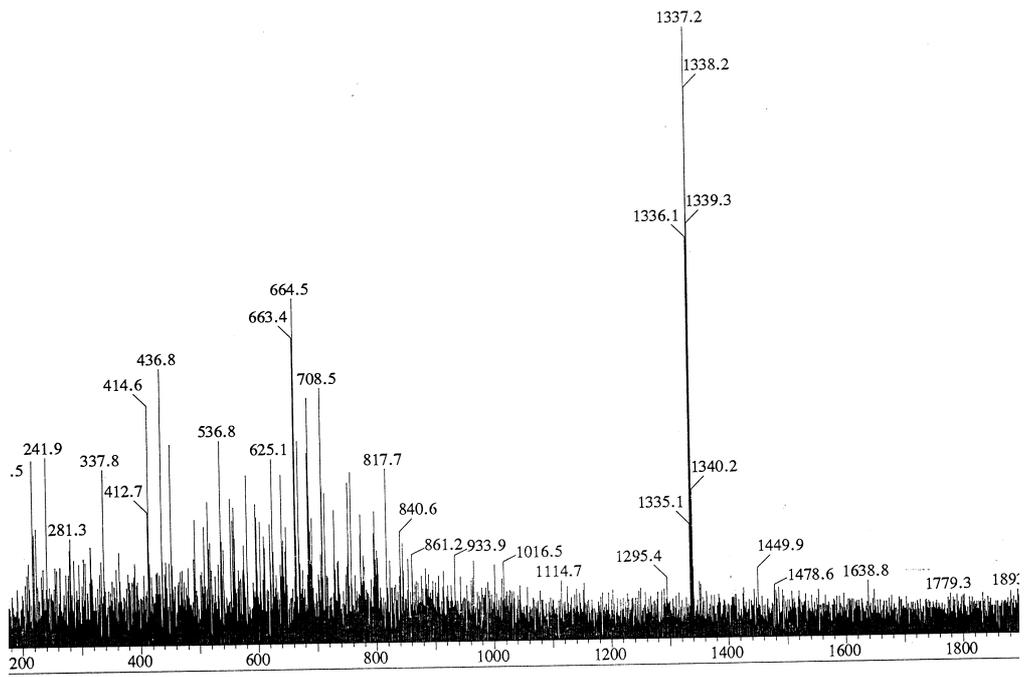


Fig. 1 FAB-Mass Spectrum of Compound 2.

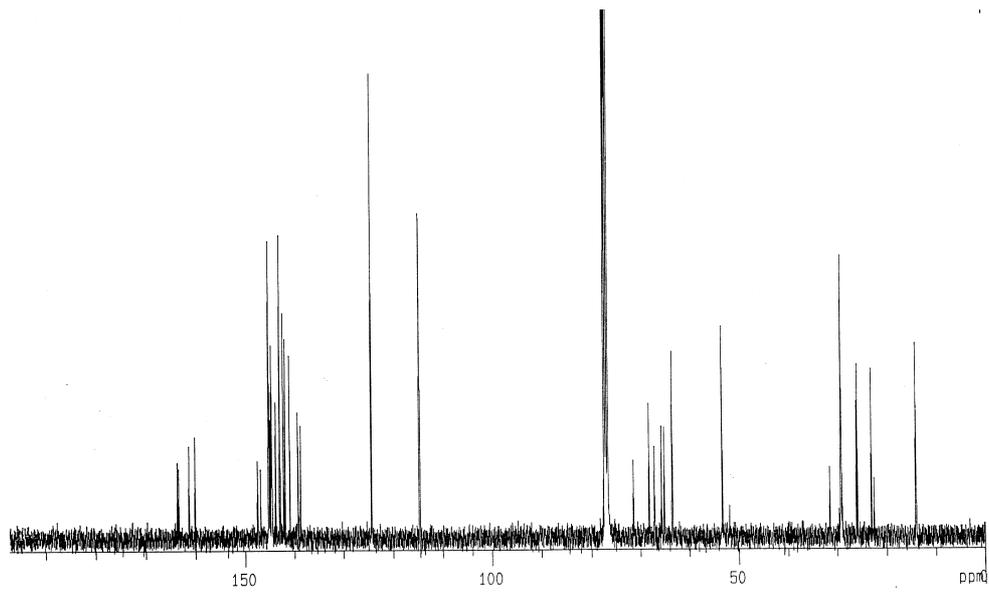


Fig. 2. ^{13}C -NMR Spectrum of Compound 1(in CDCl_3)

플러렌의 불규칙한 엉킴현상을 조절하기 위해 Ohishi등이 사용한 ammonium salt 도입방법을 조금 변형하여, 즉 trimethylamine gas를 toluene 에 과량 녹여 반응시키는 대신에 trimethylamine 수용액을 사용하여 chloroform 층으로 trimethylamine을 추출한 다음 화합물 2 와 반응시키는 방법을 시도하였는데, Ohishi 등이 기록한 79%의 수율과 거의 대등한 76.9%의 수율로 화합물 1을 합성하였다. Trimethylamine gas를 사용하는 대신 수용액 상태의 trimethylamine을 chloroform 층으로 추출하여 사용해도 동일한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

화합물 1 이나 2 처럼 분자 내에 플러렌이 도입된 화합물은 ^{13}C -NMR Spectrum에서 135ppm과 148ppm 사이의 영역에서 플러렌의 특징적인 peaks 들이 나타나는데 Fig. 2 에 나타난 화합물 1 의 ^{13}C -NMR Spectrum에서도 확인할 수 있다.

화합물 2 는 FAB-Mass spectrum에서 분자량에 해당하는 peak를 정확하게 확인 할 수 있었지만 ammonium salt가 도입된 화합물 1 은 바람직한 FAB-Mass Spectrum을 얻기가 어려워 원소분석(Elemental Analysis)을 의뢰하여 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR Data와 더불어 최종 목표화합물이 바람직하게 합성되었음을 확인하였다.

이렇게 합성한 화합물 1 은 예상 했던 데로 가역적인 광 이성질화(photoisomerization) 특성을 잘 나타내주었다.

화합물 1 을 10^{-5}M 의 chloroform 용액으로 만들어 UV/VIS를 측정하면 351 nm에서 최대 흡광 peak ($\log \epsilon = 4.58$)를 나타내는데 *trans*-azobenzene 발색단의 전형적인 모습²⁵⁾이다. 여기에 365 nm의 빛을 쬐어주며 관찰하면, 351nm영역의 흡광도는 점차 줄어들고 450nm 영역의 흡광도는 미약하나마 늘어나는 모습을 확인할 수 있는데, 이것은 *trans*-azobenzene 이 *cis*-azobenzene 으로 변해가는 증거로 전형적인 광 이성질화(photoisomerization) 특성을 잘 보여준다.(Fig. 3) 약 150초 이후에는 더 이상 양쪽 영역에서 흡광도가 줄어들거나 늘어나지 않는 포화상태 (photostationary state)에 도달하게 되고, 그 후 암실에서 25°C 약 6시간 방치하면 다시 원래 상태의 *trans*-azobenzene 의 흡광도를 나타

내는 열적반전(thermal reversion)을 관찰 할 수 있다. 그러나 암실방치 대신 밝은 햇빛을 약 5초간 쬐어주면 마찬가지로 *trans*-azobenzene 으로 바로 전환됨을 확인할 수 있다. 이렇게 관찰된 현상들을 종합해 보면 플러렌과 아조벤젠기가 공유 결합을 통해 연결되어 있는 화합물 1 에는 reversible한 광 이성질화 특성을 방해할 정도의 강한 공간적 영향들이 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 또한 아조벤젠기가 플러렌과 공유 결합으로 연결되어 있어도 광 감응 특성은 변하지 않는다는 것을 보여준다.

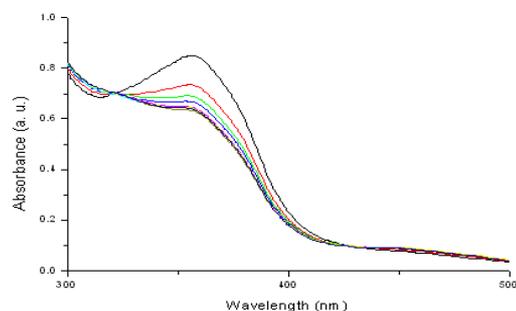


Fig. 3. UV absorption spectra of compound 1 under irradiation conditions (365nm: 0, 15, 30, 60, 90 and 150s)

4. 결론

광 감응 특성이 있는 아조벤젠(azobenzene)기를 공유결합을 통해 플러렌(fullerene)과 연결시키고 용매에 대한 용해도 조절을 위해 알킬체인 길이를 탄소수 12로 정한 후, 플러렌의 불규칙한 엉킴현상을 해결하기 위해 ammonium salt를 도입한 화합물 1 을 디자인하고 합성하여 얻은 결과는 다음과 같이 제시 되었다.

- 1) 아조벤젠(azobenzene)기에 acidic한 methylene기를 도입하여 플러렌(fullerene)과 반응시키는 합성법은 플러렌과 아조벤젠기가 공유결합으로 연결된 화합물을 합성하는 바람직한 합성 방법이다.
- 2) Ammonium salt를 도입하여 최종 화합물 1 을 합성하는 과정에서 trimethylamine gas

를 사용하는 대신 trimethylamine 수용액을 chloroform 층으로 추출하여 사용해도 동일한 결과를 얻을 수 있다.

- 3) 이렇게 합성된 최종 화합물 1 은 전형적인 광 이성질화(photoisomerization) 특성을 잘 나타낸다. 화합물 1 에는 가역적인 광 이성질화 특성을 방해할 정도의 강한 공간적 영향들이 존재하지 않는다는 것을 의미하며 아조벤젠기가 플러렌과 공유결합으로 연결되어 있어도 광감응 특성은 변하지 않는다는 것을 보여준다.

References

1. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., "C60: buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162(1985)
2. Kraetschmer, W., Lamb, Lowell D., Fostiropoulos, K. and Huffman, Donald R., "Solid C60: a new form of carbon", *Nature*, **347**, 354(1990)
3. Nierengarten, J. F., "Fullerodendrimers: A New Class of Compounds for Supramolecular Chemistry and Materials Science Applications", *Chemistry: a European journal*, **6**(20), 3667(2000)
4. Wooley, K. L., Hawker, C. J., Frechet, J. M. and Wudle, F., "Fullerene-bound dendrimers. Soluble, isolated carbon clusters", *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(21), 9836(1993)
5. Hawker, C. J., Wooley, K. L. and Frechet, J. M., "Dendritic Fullerenes: a New Approach to Polymer Modification of C60", *J. Chem. Soc. Chemicalcommunications*, **1994**(8), 925(1994)
6. Catalano, V. J. and Parodi, N., "Reversible C60 Binding to Dendrimer-Containing Ir(CO)Cl(PPh₂R)₂ Complexes", *Inorg. Chem.*, **36**(4), 537(1997)
7. Nierengarten, J. F., Schall, C. and Nicoud, J. F., "Amphiphilic Cyclic Fullerene Bisadducts: Synthesis and Langmuir Films at the Air-Water Interface", *Tetrahedron Letters*, **39**(32), 5747(1998)
8. Nierengarten, J. F., Felder, D. and Nicoud, J. F., "Preparation of dendrons with peripheral fullerene units", *Tetrahedron Letters*, **40**(2), 269(1999)
9. Felder, D., Gallani, J. L. and Guillon, D., "Investigations of Thin Films with Amphiphilic Dendrimers Bearing Peripheral Fullerene Subunits", *Angewandte Chemie. international edition*, **39**(1), 201(2000)
10. Djojo, F., Ravanell, E. and Vostrowsky, O., "Fullerene Dendrimers and Lipofullerenes with an Inherently Chiral Hexaaddition Pattern", *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**(6), 1051(2000)
11. Schwell, M., Wachter, N. K. and Rice, J. H., "Coupling a dendrimer and a fullerene chromophore: a study of excited state properties of C61(poly(aryl)acetylene)₂", *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 29(2001)
12. Dardel, B., Deschenaux, R. and Even, M., "Synthesis, Characterization, and Mesomorphic Properties of a Mixed [60]Fullerene-Ferrocene Liquid-Crystalline Dendrimer", *Macromolecules*, **32**(16), 5193(1999)
13. Kumar, G. S. and Neckers, D. C., "Photochemistry of azobenzene-containing polymers", *Chemical Reviews*, **89**(8), 1915(1989)
14. Shinkai, Seiji and Manabe, Osamu, "Photocontrol of ion extraction and ion transport by photofunctional crown ethers", *Topics in Current Chemistry*, **121**,

- 67(1984)
15. Archut, A., Vogtle, F., De Cola, L., Azzellini, G. C., Balzani, V., Ramanujam, P. S. and Berg, R. H., "Azobenzene-functionalized cascade molecules: photoswitchable supramolecular systems", *Chemistry- A European Journal*, **4**(4), 699(1998)
 16. Han, Ki-Jong and Kay, Kwang-Yol, "Synthesis and absorption properties of zinc-phthalocyanines with photoresponsive azobenzene groups", *Heterocycles*, **63**(12), 2869(2004)
 17. Jiang, Dong-Lin and Aida, Takuzo, "Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons", *Nature*, **388**, 454(1997)
 18. Junge, D. M. and McGrath, D. V., "Photoresponsive Azobenzene-Containing Dendrimers with Multiple Discrete States", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(20), 4912(1999)
 19. Archut, A., Azzellini, G. C. and Balzani, V., "Toward Photoswitchable Dendritic Hosts. Interaction between Azobenzene-Functionalized Dendrimers and Eosin", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(47), 12187(1998)
 20. Sidorenko, A., Houphouet-Boigny, C. and Villavicencio, O., "Photoresponsive Langmuir Monolayers from Azobenzene-Containing Dendrons", *Langmuir*, **16**(26), 10569(2000)
 21. Ohishi, K., Okamura, J., Ishi-i, T. and Shinkai S., "Large Monolayer Domain Formed by C60-Azobenzene Derivative", *Langmuir*, **15**(6), 2224(1999)
 22. Sano, M., Ohishi, K. and Ishi-i, T., "Vesicle Formation and Its Fractal Distribution by Bola-Amphiphilic [60]Fullerene", *Langmuir*, **16**(8), 3773(2000)
 23. Chao, Y. C. and Chen, S.S., "Dyes for polyester microfibers", *Dyes and Pigments*, **24**(3), 205(1994)
 24. Felder, D., Guillon, D., Levy, R., Mathis, A., Jean-Francois, N. and Jochen S., "A water soluble methanofullerene derivative: synthesis, micellar aggregation in aqueous solutions, and incorporation in sol-gel glasses for optical limiting applications", *J. Mater. Chem.*, **10**, 887(2000)
 25. Kay, K. Y., Han, K., Yu, Y. and Park, Y. D., "Dendritic fullerenes(C₆₀) with photoresponsive azobenzene groups", *Tetrahedron Letters*, **43**, 5053(2002)