

Selbstassemblierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201908002
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201908002

Kontrolle über Selbstassemblierung durch Ausnutzung von Koordinationsisomerie

Nils Bäumer, Kalathil K. Kartha, Naveen Kumar Allampally, Shiki Yagai, Rodrigo Q. Albuquerque und Gustavo Fernández*

Abstract: Hierin wird die inhärente geometrische Isomerie eines Pt^{II} Komplexes als neues Werkzeug zur Kontrolle von supramolekularen Assemblierungsprozessen ausgenutzt. Bestrahlung mit UV-Licht sowie die sorgfältige Auswahl des verwendeten Lösungsmittels, der Temperatur und Konzentration führen zu einer regelbaren Koordinationsisomerie. Dies ermöglicht ein vollständig reversibles Schalten zwischen zwei definierten aggregierten Spezies (1D Fasern ↔ 2D Lamellen) mit unterschiedlichem photoresponsivem Verhalten. Unsere Erkenntnisse erweitern nicht nur die Reichweite von Koordinationsisomerie, sondern eröffnen auch aufregende Möglichkeiten zur Entwicklung neuartiger stimuliresponsiver Materialien.

Das Auftreten von geometrischer Isomerie in Koordinationskomplexen – manchmal als Koordinationsisomerie (coordination isomerism) bezeichnet – wurde bereits vor mehr als einem Jahrhundert entdeckt und ist ein weit verbreitetes Phänomen in der Photochemie von quadratisch-planaren Komplexen.^[1,2] Die geometrische Isomerisierung unter UV-Bestrahlung wurde für Pt^{II}-Komplexe häufig berichtet. Die photostationären Zustände hängen dabei vornehmlich von den verwendeten Liganden und Lösungsmitteln ab.^[2,3] Bis heute wurde geometrische Isomerie von Metallkomplexen ausschließlich auf molekularer Ebene untersucht um üblicherweise unzugängliche Koordinationsverbindungen,^[4] Rotoren,^[5] und photoaktivierte Katalysatoren zu erhalten.^[6]

Um die vorhandene Reichweite von Koordinationsisomerie zu erweitern, könnte die inhärent unterschiedliche Geometrie von *cis*- und *trans*-Pt^{II}-Komplexen als neue Methode zur Kontrolle von Selbstassemblierungsprozessen dienen. Basierend auf der Versatilität von Metallkomplexen in der Ausbildung direktonaler Wechselwirkungen, würde diese Strategie das vorhandene Arsenal zur Erzeugung stimuliresponsiver Materialien^[7] und lebender supramolekularer Polymerisation^[8] erweitern.

Die Existenz von kleinen und/oder sterisch nicht eingeschränkten Liganden scheint für das Vorkommen von geometrischer Isomerie in Pt^{II}-Komplexen Voraussetzung zu sein.^[9,10] Andernfalls führen sterische Abstoßung zwischen *cis*-koordinierten Liganden sowie die stärkere Tendenz zur Aggregation der präorganisierten *trans*-Spezies zur Stabilisierung der *trans*-Form. Diese kann eine Isomerisierung verhindern,^[11] oder sogar Photozersetzung hervorrufen.^[12]

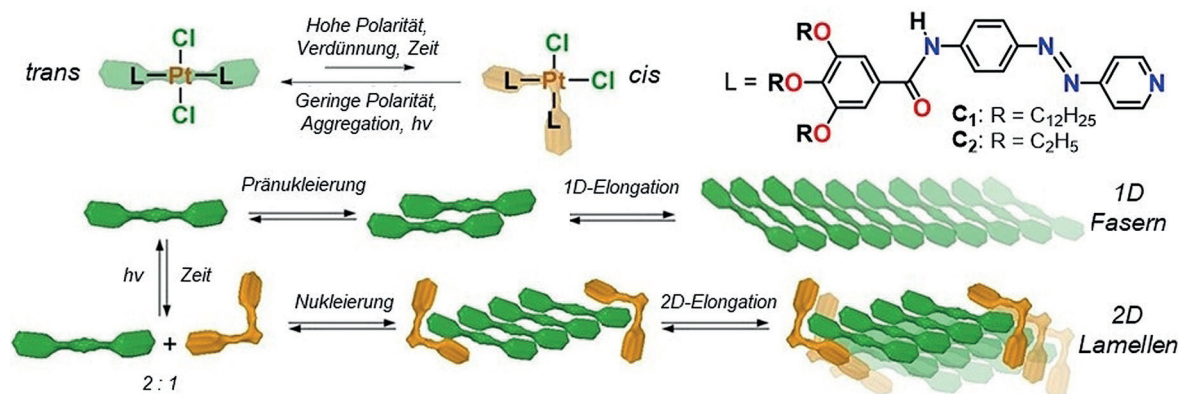
Bei der Überprüfung unserer Liganden-Bibliothek bemerkten wir, dass die Einbindung von Azobenzolen in das molekulare Design zu einer höheren konformationellen Freiheit des Systems führt.^[13,14] Dies könnte eine gute Balance zwischen Isomerisierung und Aggregation erlauben. Zusätzlich führt die Komplexierung mit Pt^{II} zu einer Inaktivierung des Azobenzols gegenüber Lichtbestrahlung, wodurch die Koordinationsisomerie nicht durch zusätzliche Isomerisierungsprozesse beeinflusst wird.^[15,16] Basierend darauf entwarfen wir den neuartigen Komplex Pt^{II}L₂Cl₂ (C₁), wobei L ein 4-phenylazopyridyl-basierter Ligand mit peripheren Amidgruppen und Dodekylseitenketten darstellt^[13,14] (Schema 1; für Synthese und Charakterisierung siehe Hintergrundinformationen). Diese rationale Wahl des Liganden, der hydrophoben Seitenketten und Wasserstoffbrückenbindungsstellen ermöglicht erstmals die simultane Kontrolle über Koordinationsisomerie und Selbstassemblierung. UV-Bestrahlung und die Wahl des angemessenen Lösungsmittels, sowie der Temperatur und Konzentration ermöglichen ein vollständig reversibles Schalten der Aggregatmorphologie (1D ↔ 2D). Dies repräsentiert eine innovative Strategie hin zu stimuliresponsiven selbst-assemblierten Materialien.

Zunächst wurde das Selbstassemblierungsverhalten von C₁, der in der reinen *trans*-Form synthetisiert wurde, in Methylcyclohexan (MCH) mittels UV-Vis Studien bei variabler Temperatur (variable-temperature, VT) bei $c = 2 \times 10^{-5}$ M untersucht. Diese Experimente zeigen vernachlässigbar geringe Absorptionsunterschiede, wenn eine Monomerlösung von 363 K auf 293 K abgekühlt wird (Abbildung 1 a). Wird allerdings weiter auf 273 K gekühlt, ist eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von 406 zu 418 nm mit einem

[*] N. Bäumer, Dr. K. K. Kartha, Dr. R. Q. Albuquerque, Prof. Dr. G. Fernández
Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: fernandg@uni-muenster.de
Dr. N. K. Allampally
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Prof. Dr. S. Yagai
Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University
1–33-Yayoi-cho, Inage-Ku, Chiba 263-8522 (Japan)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201908002> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Scheme 1. Molekulare Strukturen von C_1 und C_2 und Modellvorstellung der supramolekularen Assemblierung von C_1 hervorgerufen durch Koordinationsisomerie.

isosbestischen Punkt bei 401 nm und einem zeitgleichen Hyperchromismus zu beobachten (Abbildung 1 a). Diese spektralen Unterschiede, die unabhängig der Kühlrate auftreten (siehe Vergleich in Abbildung 1 a und S6 in den Hintergrundinformationen), können auf die Aggregation von C_1 zurückgeführt werden. Beachtenswerter Weise zeigen die korrespondierenden Auftrugungen der Absorption gegen die Temperatur bei verschiedenen Wellenlängen einen ungewöhnlichen, zweistufigen Verlauf (Abbildung 1 a Einschub und Abbildung S7): ein sanfter Übergang zwischen 363 K und ca. 293 K gefolgt von einem scharfen Übergang unterhalb der kritischen Elongationstemperatur ($T_e \approx 293$ K), was charakteristisch für eine nukleierte supramolekulare Polymerisation ist (für thermodynamische Analyse siehe Abbildung S8 und Tabelle S1). Der zunächst beobachtete sanfte Übergang lässt sich mit keinem existierenden Modell für supramolekulare Polymerisation modellieren. Dies lässt eine Pränukleierung

vermuten, die auf konformationelle Änderungen der Azobenzolgruppen – wie zum Beispiel Planarisierung – zurückzuführen ist. VT Messungen der dynamischen Lichtstreuung (*dynamic light scattering*, DLS) bei Temperaturen oberhalb der T_e zeigen keine signifikanten Änderungen der Korrelations- und Größenverteilungsfunktionen, was diese Hypothese bestätigt (Abbildung S9). Weiteres Kühlen auf 283 K (unterhalb der T_e) initiiert die Selbstassemblierung von C_1 , was der ausgeprägte Anstieg der Partikelgrößen beweist (Abbildung S9). Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) auf hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) offenbart keine supramolekularen Strukturen oberhalb von 293 K (Abbildung S10). Bei Temperaturen um T_e konnten kurze Stäbe mit einer uniformen Höhe von 2–3 nm und einer Länge zwischen 40 und 70 nm beobachtet werden (Abbildung 1 b und S11), welche bei Absenken der Temperatur auf 273 K longitudinal zu Fasern mit einer Länge

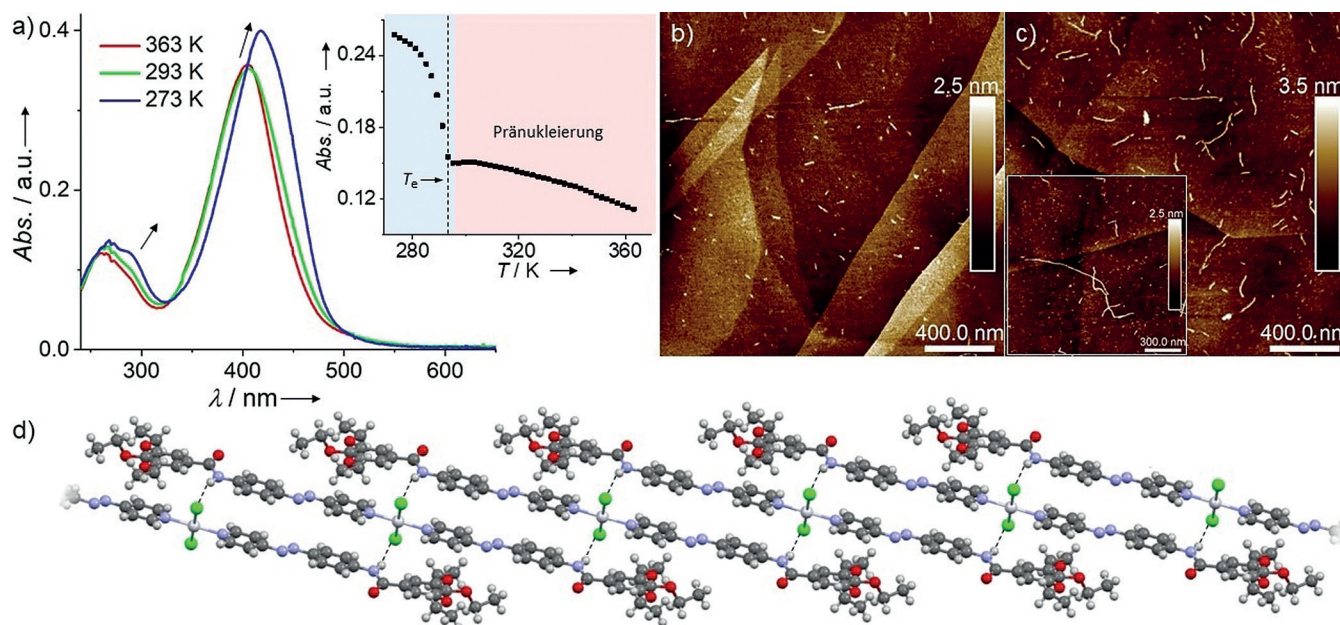


Abbildung 1. a) VT-UV-Vis Spektren von C_1 (MCH, 2×10^{-5} M, 363 K–273 K; 1 K min $^{-1}$). Einschub: Auftragung der Absorption vs. T entnommen aus VT-UV-Vis-Messungen ($\lambda = 450$ nm). b, c) AFM-Höhenbilder aufgenommen nach Rotationsbeschichtung einer Lösung von C_1 in MCH ($c = 5 \times 10^{-5}$ M) bei: b) 293 K; c) 273 K, auf HOPG. d) Packung von C_2 entnommen aus Kristallstrukturanalysen.

zwischen 60 und 700 nm wachsen (durchschnittliche Länge (l_{ave}) = 261 ± 72.9 nm, Abbildung 1 c, S12 und S13). Kombinierte 1D- und 2D-NMR Experimente, sowohl in CDCl_3 als auch in MCH-d_{14} (Abbildung S14–17), deuten auf eine longitudinal verschobene molekulare Packung hin, die durch aromatische und $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ Wechselwirkungen stabilisiert wird.^[11b,13] Diese vorgeschlagene Anordnung stimmt mit der beobachteten Kristallstruktur einer strukturell verwandten Verbindung C_2 mit kürzeren Ethoxyketten überein, die durch mehrere $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ und $\text{C}(\text{aromatisch})\text{-H}\cdots\text{Cl}$ Kontakte sowie aromatische Wechselwirkungen stabilisiert wird (Abbildung 1 d und S18). Nach detaillierten Selbstassemblierungsstudien von C_1 wurde bestätigt, dass die Azobenzoleinheiten tatsächlich inaktiv gegenüber UV-Strahlung sind, wenn sie an Pt^{II} koordiniert sind (Abbildung S19–25).^[15] In einem kürzlich veröffentlichten Beispiel konnten Shionoya und Mitarbeiter^[5] elegant zeigen, dass diskrete molekulare Pt^{II} -zentrierte Azaphosphatriptycenen-Zahnräder Koordinationsisomerie zeigen. Diese können dabei zwischen einer eingeschalteten *cis*- und einer entkoppelten *trans*-Form mittels Bestrahlung in geeigneten Lösungsmitteln geschaltet werden. Polare Lösungsmittel begünstigen dabei eine effiziente *trans* zu *cis* Umwandlung durch die präferenzielle Stabilisierung des Dipolmoments der *cis*-Form.^[3,5] Auf vergleichbarer Basis untersuchten wir, ob bei Molekül C_1 Koordinationsisomerie vorliegt. Unserer Erwartung entsprechend kann eine neue Gruppe von ^1H -NMR-Signalen beobachtet werden, die *cis*- C_1 zugeordnet werden konnten, wenn Lösungen von *trans*- C_1 unter Standardbedingungen in moderat polaren Lösungsmitteln, wie CDCl_3 und CD_2Cl_2 , gelagert wurden (Abbildung 2). Ein ähnliches Verhalten ist zu beobachten, wenn hochkonzentrierte Lösungen von *trans*- C_1 in CDCl_3 (20 mM) auf 1 mM verdünnt werden (Abbildung S26). Für zeit- und konzentrationsabhängige ^1H -NMR-Experimente in CDCl_3 wird ein Maximum von 33 % *cis*- C_1 im Gleichgewichtszustand erhalten. Der Anteil an *cis*- C_1 kann unter Anwendung er-

höheren Temperaturen in polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel DMSO auf 40 % gesteigert werden (Abbildung S27). Allerdings führt die hohe Hydrophobizität von C_1 , hervorgerufen durch die langen Alkylketten, selbst bei diesen harschen Bedingungen zu einem rapiden Ausfällen der Verbindung, was weitergehende Analysen in solch polaren Lösungsmitteln verhindert. Wird allerdings ein identisches Versuchsprotokoll auf den weniger hydrophoben Komplex C_2 angewendet, so können bis zu maximal 73 % des *cis*-Isomers in Lösung erhalten werden (Abbildung S28). Wird die Polarität durch die Verwendung von CD_2Cl_2 gesenkt, hat dies eine Reduktion des maximalen Gehalts an *cis*- C_1 auf 10 % zur Folge. Im Gegensatz dazu konnten in apolaren Lösungsmitteln wie MCH-d_{14} und TCE-d_2 keine Spuren von *cis*- C_1 nachgewiesen werden ($c = 1 \times 10^{-3}$ M, Abbildung 2 und S29,30). Dieses Verhalten lässt sich durch den Vergleich der Gibbs-Energie beider Isomere rationalisieren, die durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen erhalten wurden (Abbildung S31). Daraus folgt, dass polare Lösungsmittel und verdünnte Lösungen *cis*- C_1 stabilisieren, während hohe Konzentrationen und Lösungsmittel geringer Polarität die *trans*-Form begünstigen. Dieses Phänomen wird durch Aggregation zu supramolekularen Strukturen verstärkt. Folglich wird erwartet, dass ausschließlich *trans*- C_1 über die angemessene Geometrie verfügt, um die Aggregation voranzutreiben, was die verzerrte *cis*-Form als inaktiv bezüglich der Aggregation klassifiziert. Interessanterweise kann die Rückisomerisierung von *cis* zu *trans* durch einfaches Bestrahlen mit UV-Licht erreicht werden, ungeachtet des verwendeten Lösungsmittels (CDCl_3 33 % auf 16 % und CD_2Cl_2 10 % auf 2 %; Abbildung 2 und S32). Die Abwesenheit des freien Liganden in Lösung während dieses Übergangs deutet auf eine Verdrehung des Moleküls mit einem tetraedrischen Übergangszustand als wahrscheinlichsten Mechanismus der Isomerisierung hin.^[10] In jedem Fall ist jedoch die vollständige Rückgewinnung von *trans*- C_1 nach vorangehendem Verdampfen des polaren Lösungsmittels (z. B. CDCl_3) möglich, indem der erhaltene Rückstand in einem apolaren Lösungsmittel (z. B. MCH) bei hoher Konzentration gelöst wird (Abbildung S33).

Wir erwogen, dass diese präzise Kontrolle über die Koordinationsisomerie von C_1 eine effiziente Methode zur Steuerung von supramolekularen Assemblierungsprozessen darstellen könnte. Hierzu wurden kleine Volumina (30 μL) einer äquilibrierten Mischung von *trans*- C_1 (67 %) und *cis*- C_1 (33 %) bei einer hohen Konzentration in Chloroform (1 mM) rapide im Argonstrom getrocknet, um die Rückisomerisierung zu verhindern. Das so erhaltene feine Pulver wurde direkt im Anschluss in MCH (3 mL) gelöst um eine finale Konzentration von 1×10^{-5} M zu erreichen (100-fach niedriger konzentriert als in NMR-Experimenten, die die Rückisomerisierung zeigten). Anschließend wurden die Lösungen auf 363 K erhitzt und mittels VT-UV-Vis untersucht. Das Abkühlen von 363 K auf 283 K führt zu geringen Fluktuationen der Absorption ohne einen klaren Trend, was auf schwache Wechselwirkungen der π -konjugierten Grundgerüste zurückzuführen ist (Abbildung S34). Weiteres Kühlen auf 273 K hat eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge, was ein Merkmal von Aggregaten mit einer

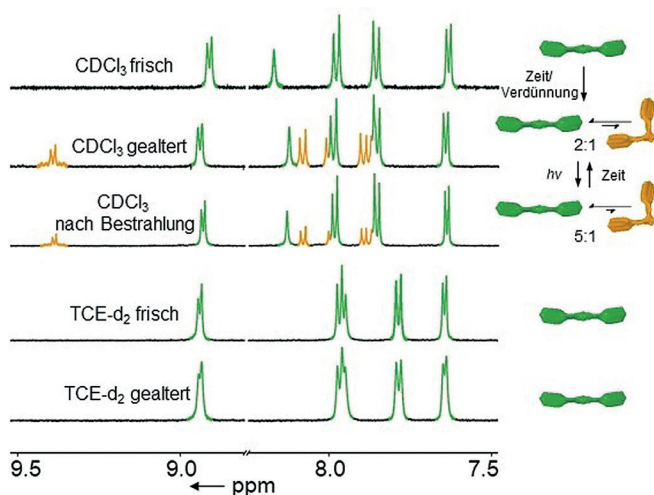


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren von C_1 in CDCl_3 , die die zeitabhängige Bildung von *cis*- C_1 und die reversible Rückisomerisierung durch UV-Strahlung ($\lambda = 365$ nm) zeigen (oben). ^1H -NMR-Spektren von C_1 in TCE-d_2 , die keine zeitabhängige Isomerisierung aufweisen (unten) ($c = 1 \times 10^{-3}$ M, $T = 298$ K).

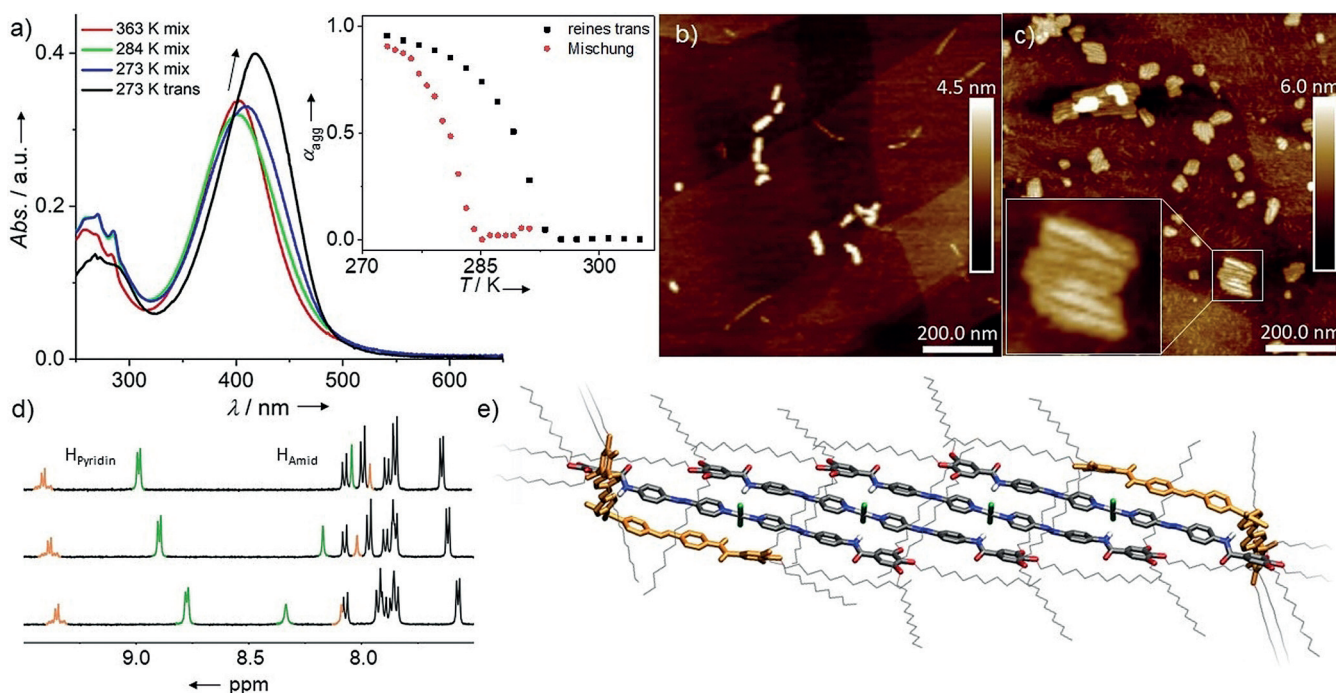


Abbildung 3. a) VT-UV-Vis Spektren einer Mischung beider Isomere in MCH bei 5×10^{-5} M verglichen mit dem Spektrum von reinem C₁ bei 273 K; Einschub: Auftragung von α_{agg} vs. T für *trans*-C₁ und einer Mischung beider Isomere, die aus den spektralen Änderungen bei 450 nm entnommen wurden. b,c) AFM-Höhenbilder einer Mischung beider Isomere bei 2×10^{-5} M in MCH auf HOPG rotationsbeschichtet bei b) 283 K; c) 273 K. d) VT-¹H-NMR-Spektren einer Mischung beider Isomere ($c = 2.5 \times 10^{-3}$ M in CDCl₃) bei 323 K (oben), 303 K (mittig) und 283 K (unten). e) Dispersionskorrigierte PM6-optimierte Hexamerstruktur einer 2:1 Mischung des *trans*- und *cis*-Isomers.

verschobenen molekularen Anordnung ist. Allerdings ist zu beachten, dass das so erhaltene Spektrum nicht identisch mit dem Spektrum ist, was für reines *trans*-C₁ erhalten wurde (Abbildung 3 a). Diese Beobachtung deutet auf eine veränderte Aggregation der Mischung hin. Eine genaue Betrachtung der VT-Kühlungskurven offenbart eine niedrigere T_c für die Mischung von *cis*- und *trans*-C₁ im Vergleich zu reinen *trans*-C₁ auf (Abbildung 3 a Einsatz, Abbildung S36).

Dieser verzögerte Aggregationsprozess (> 4 h für die Mischung vs. < 10 min für das reine *trans* Isomer) zeigt sich auch in kinetischen UV-Vis-Studien (Abbildung S37). VT-¹H-NMR-Messungen zeigten eine deutlich höhere kritische Aggregationskonzentration der *cis*- und *trans*-Mischung ($c = 2.5 \times 10^{-3}$ M, 2.5 mal höher) im Vergleich zu reinem *trans*-C₁ in CDCl₃, was ebenfalls die ruhende Natur des *cis*-C₁ Isomers bestätigt. Beachtenswerter Weise folgen alle Signale von *trans*-C₁ in der Mischung demselben Trend wie in reinen Proben des *trans*-Isomers (Abbildung 3 d und S38). Dies deutet auf einen identischen Packungsmodus hin. Im Gegensatz dazu zeigen die meisten Signale der *cis*-C₁ Spezies in der Mischung keine Verbreiterung und weniger ausgeprägte Verschiebungen während des Kühlens (Abbildung 3 d und S38). Jedoch deutet die leichte Tieffeldverschiebung einiger Signale, wie zum Beispiel das des Amidprotons H_e, (Abbildung 3 d, oranges Signal bei ca. 8 ppm) auf eine Eingliederung in das Polymer hin, zum Beispiel als Endgruppe des aktiven Endes der supramolekularen Faser. Dieses abgeschwächte Wachstum wird durch dispersions-korrigierte PM6 Simulationen unterstützt. Die Stabilität eines Hexamers, das neben *trans*- auch *cis*-Isomere beinhaltet, weist eine deutlich

verringerte Stabilität auf. Dies ist auf den Verlust an intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. Des Weiteren zeigen die Simulationen, dass die Coassemblierung des *cis*-Isomers die Hülle aus Alkylketten um die gestapelten aromatischen Einheiten des *trans*-C₁ zerstört (Abbildung 3 e und S39–S41). VT-DLS-Untersuchungen in MCH ($c = 2 \times 10^{-4}$ M) weisen deutlich kleinere Partikel für Mischungen aus *cis* und *trans* im Vergleich zur reinen *trans*-Spezies unter identischen Bedingungen auf (Maxima bei 170 nm vs. 2600 nm, Abbildung S42). AFM-Messungen bei 2×10^{-5} M demonstrieren die Bildung von kurzen rigiden Stäben (Abbildung 3 c) bei T_c (283 K) mit einer uniformen Höhe von 2 nm und Längen zwischen 30 und 110 nm ($l_{ave} = 48.4 \pm 11.9$ nm), was den Ergebnissen des reinen *trans*-C₁ entspricht (Abbildung S11 und S45). Interessanterweise führt weiteres Kühlen auf 273 K nicht zu einem longitudinalen Wachstum, sondern zu einer Transformation der kurzen Stäbe zu 2D-Lamellen mit ähnlichen Höhen und Längen ($l_{ave} = 69.5 \pm 15.6$ nm), jedoch etwas größeren Breiten (zwischen 20 und 60 nm). Diese Strukturen sind ein Produkt des Bündelns der Stäbe, die bereits bei höherer Temperatur (T_c) beobachtet wurden (Abbildung 3 d und S44). Dieses Verhalten lässt sich erneut durch Simulationen erklären, da die Alkylketten, die den aromatischen Kern des Stapels umgeben, mögliche van-der-Waals-Bindungsstellen anbieten. Diese schwachen Kräfte in Kombination mit der verringerten Bewegungsfreiheit, verglichen mit den längeren Fasern des reinen *trans*-Isomers, fördern ein Bündeln der Stäbe.

Letztlich wurde die reversible Natur des Systems durch die vollständige Rückgewinnung der *trans*-Form bestätigt.

Dazu wurden die lamellaren Aggregate der *cis/trans*-Mischung zum Monomierzustand erhitzt (363 K) und anschließend mit UV-Licht bestrahlt um die Rückisomerisierung des *cis*-Isomers (ca. 33% vor Bestrahlung) voranzutreiben. Anschließendes Kühlen der heißen Lösungen folgte dem identischen Aggregationspfad wie frisch präparierte Lösungen von reinem *trans*-C₁ in MCH ($c = 2 \times 10^{-4}$ M, Abbildung S47), was auf eine annähernd quantitative Rückgewinnung der *trans*-Form hindeutet. Dies konnte durch die Beobachtungen von kurzen Fasern in AFM-Aufnahmen bestätigt werden (Abbildung S48).

Schlussfolgernd haben wir einen Pt^{II}-Komplex (C₁) beschrieben, welcher sowohl geometrische Isomerie als auch supramolekulare Polymerisation unter kontrollierten experimentellen Bedingungen aufweist. Während apolare Medien (MCH) die Bildung von dünnen 1D-Fasern aus *trans*-C₁ ermöglichen, führt die Verwendung von polareren Lösungsmitteln (CHCl₃) bei der Präparation der Aggregatlösungen zur Bildung der verzerrten *cis*-Form und letztlich zu einem abgeschwächten Wachstum von 2D-Lamellen. Die derzeitige Arbeit unserer Gruppe zielt auf eine Optimierung der Effektivität der Koordinationsisomerie hin, mit dem Ziel dadurch die Größe von supramolekularen Assemblierungsprodukten präzise zu steuern.

Danksagung

Wir danken der europäischen Kommission (ERC-StG-2016 SUPRACOP-715923) für die Finanzierung.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Koordinationsisomerie · Photoresponsives Verhalten · Selbstassemblierung · Supramolekulare Polymere · π -Konjugierte Systeme

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15626–15630
Angew. Chem. **2019**, *131*, 15772–15776

- [1] I. Lifschitz, W. Froentjes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 224, 173.
- [2] „Rearrangements in Ground and Excited States“: P. de Mayo, *Organic Chemistry: A Series of Monographs, Vol. 3*, Elsevier Science, Burlington, **1980**.
- [3] P. Haake, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3774.
- [4] S. H. Mastin, P. Haake, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 202.
- [5] H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14296.
- [6] V. N. Spevak, D. A. de Vekki, N. K. Skvortsov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, *74*, 921.
- [7] a) S. Yagai, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325; b) *Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: R. G. Weiss), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2018**; c) A. Sorrenti, J. Leira-Iglesias, A. J. Markvoort, T. F. A. de Greef, T. M. Hermans, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5476; d) M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5536; e) Y. Kim, H. Li, Y. He, X. Chen, X. Ma, M. Lee, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 551; f) M. Yamauchi, T. Ohba, T. Karatsu, S. Yagai, *Nat. Commun.* **2015**, *8*, 8936; g) S. S. Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973; h) Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3878; i) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813; j) A. Gopal, M. Hifsudheen, S. Furumi, M. Takeuchi, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10505; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10657.
- [8] Für aktuelle Beispiele zu keiminduzierter supramolekularer Polymerisation, siehe: a) A. Jain, S. Dhiman, A. Dhayani, P. K. Vemula, S. J. George, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 450; b) S. Ogi, K. Matsumoto, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2339; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2363; c) T. Fukui, T. Uchihashi, N. Sasaki, H. Watanabe, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15465; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15691; d) E. E. Greciano, B. Matarranz, L. Sánchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4697; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4787; e) Q. Wan, W.-P. To, C. Yang, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3089; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3143; f) G. Ghosh, S. Ghosh, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5720; g) W. Wagner, M. Wehner, V. Stepanenko, S. Ogi, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16008; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16224; h) K. Zhang, M. C.-L. Yeung, S. Y.-L. Leung, V. W.-W. Yam, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 11844; i) A. Aliprandi, M. Mauro, L. De Cola, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 10; j) R. D. Mukhopadhyay, A. Ajayaghosh, *Science* **2015**, *349*, 241; k) J. Kang, D. Miyajima, T. Mori, Y. Inoue, Y. Itoh, T. Aida, *Science* **2015**, *347*, 646.
- [9] a) D. Cornacchia, R. Z. Pellicani, F. P. Intini, C. Pacifico, G. Natile, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10800; b) D. Cornacchia, L. Cerasino, C. Pacifico, G. Natile, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1822; c) F. Bolletta, M. Gleria, V. Balzani, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3934.
- [10] L. Moggi, G. Varani, N. Sabbatini, V. Balzani, *Mol. Photochem.* **1971**, *3*, 141.
- [11] a) L. Herkert, J. Droste, K. K. Kartha, P. A. Korevaar, T. F. A. de Greef, M. R. Hansen, G. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11344; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11466; b) A. Langenstroer, K. K. Kartha, Y. Dorca, J. Droste, V. Stepanenko, R. Q. Albuquerque, M. R. Hansen, L. Sánchez, G. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5192; c) C. Rest, M. J. Mayoral, K. Fucke, J. Schellheimer, V. Stepanenko, G. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 700; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 716.
- [12] Y. Zhao, G. M. Roberts, S. E. Greenough, N. J. Farrer, M. J. Paterson, W. H. Powell, V. G. Stavros, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11263; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11425.
- [13] K. K. Kartha, N. K. Allampally, A. T. Politi, D. D. Prabhu, H. Ouchi, R. Q. Albuquerque, S. Yagai, G. Fernández, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 752.
- [14] K. K. Kartha, N. K. Allampally, S. Yagai, R. Q. Albuquerque, G. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2019**, <https://doi.org/10.1002/chem.201900775>.
- [15] M. E. Moustafa, M. S. McCready, P. D. Boyle, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8405.
- [16] a) E. Borré, J.-F. Stumbé, S. Bellemin-Laponnaz, M. Mauro, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8344; b) G. Auböck, M. Chergui, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 629–633.

Manuskript erhalten: 27. Juni 2019

Akzeptierte Fassung online: 27. Juli 2019

Endgültige Fassung online: 9. September 2019