

Supramolekulare Polymerbürsten

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601048
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601048

Kinetisch kontrolliertes, sequenzielles Wachstum von chiralen supramolekularen Copolymeren auf Oberflächen

Hendrik Frisch⁺, Eva-Corinna Fritz⁺, Friedrich Stricker, Lars Schmüser, Daniel Spitzer, Tobias Weidner, Bart Jan Ravoo* und Pol Besenius*

Abstract: Wir berichten über eine einfache Strategie zur Herstellung supramolekularer Copolymere an Goldoberflächen durch sukzessive Inkubation einer Initiatorbeschichteten Oberfläche mit Lösungen aus gegensätzlich geladenen peptidischen Comonomeren. Ein ladungsreguliertes Wachstum des Polymers verlangsamt die Kinetik der Selbstorganisation in dem Maße, dass kinetisch gehemmte Copolymere im nahezu neutralen pH-Bereich gebildet werden. Auf diese Weise erreichen wir eine Kontrolle der Polymerarchitektur auf drei Ebenen: Die β -faltblattkodierte Peptidsequenz steuert eine Wachstumsrichtung der Polymere senkrecht zur Oberfläche, die Höhe der supramolekularen Copolymerbürsten wird durch den schrittweisen Aufbau des alternierenden Wachstums bestimmt, und eine Ortsauflösung in zwei Dimensionen wird mithilfe einer Mikrostrukturierung des Initiatormonomers erreicht. Die Programmierbarkeit der Polymerarchitektur ist besonders für die Entwicklung maßgeschneiderter Biomaterialien oder chiraler Grenzflächen für optoelektronische und sensorische Anwendungen von Interesse.

Oligopeptid-basierte Grenzflächen werden in den Bereichen der Biomimetik und Polymerforschung intensiv erforscht, wodurch es möglich wurde, Oberflächeneigenschaften wie Benetzbarkeit, Biokompatibilität, Zelladhäsion oder Antifouling anzupassen.^[1] Bis heute ist jedoch die große Mehrheit der Polymerarchitekturen auf Oberflächen, die biologische Funktionen nachahmen sollen, rein kovalenter Natur.^[1a,d] In Pionierarbeiten stellten Gazit und Mitarbeiter vertikal angeordnete, supramolekulare Nanoröhrchen auf Oberflächen durch die Kristallisation oder Gasphasenabscheidung von hydrophobem Diphenylalanin her.^[2] Erst vor kurzem entwickelte die Matile-Gruppe eine elegante Me-

thode, eine so genannte selbstorganisierte oberflächeninitiierte Polymerisation,^[3] basierend auf der Ringöffnung von cyclischen Disulfiden als Monomere zur Herstellung synthetischer Photosysteme.^[4] Ternäre supramolekulare Cucurbituril-Komplexe auf Au-Oberflächen wurden von Kim und Mitarbeitern^[5] für die Anbindung von Poly(pseudorotaxanen) sowie von der Scherman-Gruppe^[6] für eine reversible Verankerung von Polymeren aus Polyethylenglycol verwendet. Bis heute war es nicht möglich, supramolekulare Polymerbürsten zu realisieren, da die kinetisch kontrollierte Selbstorganisation von supramolekularen Polymeren nach wie vor sehr anspruchsvoll ist^[7] und verhindert, dass eine dynamische Polymerisation oberflächengebunden stattfinden kann. Wir präsentieren hier ein simples Konzept in Form einer Kombination aus einer ladungsregulierten Selbstorganisation und einer supramolekularen Copolymerisation. Dieser kombinierte Ansatz ermöglicht eine Passivierung des wachsenden Kettenendes des oberflächengebundenen Polymers, was zu einer ausreichend verlangsamt Kinetik der Selbstorganisation führt, sodass ein schrittweises Wachstum der Copolymere senkrecht zur Oberfläche erfolgen kann. Mithilfe von Oberflächenplasmonenresonanz (surface plasmon resonance, SPR) kann gezeigt werden, dass sich die sequenzielle Polymerisation nahe einem neutralen pH-Bereich additiv verhält und nur im Sauren und Basischen wieder aufgehoben werden kann. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen mittels Infrarot(IR)-Spektroskopie und Summenfrequenzerzeugung (sum-frequency generation, SFG) bestätigen, dass die über Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirkenden Peptidsequenzen die Polymerisationsrichtung, senkrecht zur Oberfläche, steuern können. Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) in wässriger Lösung ermöglicht die Auflösung der Länge der oberflächengebundenen Copolymere sowie einer zweidimensionalen mikrostrukturierten Polymerarchitektur einer kontrollierten Höhe.

Wir synthetisierten einen Satz an komplementären supramolekularen Comonomeren **1**, **2** und **3** auf Basis einer dendritischen, C_3 -symmetrischen Peptidstruktur^[8] (Abbildung 1). Die Integration der basischen (K) und sauren Aminosäuren (E) in eine alternierende hydrophil-hydrophobe Sequenz aus Oligophenylalaninen ergab die entgegengesetzt geladenen komplementären Comonomere **1** und **2**. Wir haben kürzlich ähnliche dendritische Amphiphile vorgestellt, die in Lösung durch die Kombination attraktiver Coulomb-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken und einer hydrophoben Abschirmung zu alternierenden supramolekularen Copolymeren einer nanostäbchenartigen Morphologie polymerisieren.^[9] Des Weiteren haben wir einen tripodalen Thioether **3**,

[*] H. Frisch,^[‡] F. Stricker, D. Spitzer, Prof. Dr. P. BeseniusInstitut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: besenius@uni-mainz.deH. Frisch,^[‡] E.-C. Fritz,^[‡] Prof. Dr. B. J. Ravoo
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Correnstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: b.j.ravoo@uni-muenster.deL. Schmüser, Dr. T. Weidner
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)
 eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601048> zu finden.

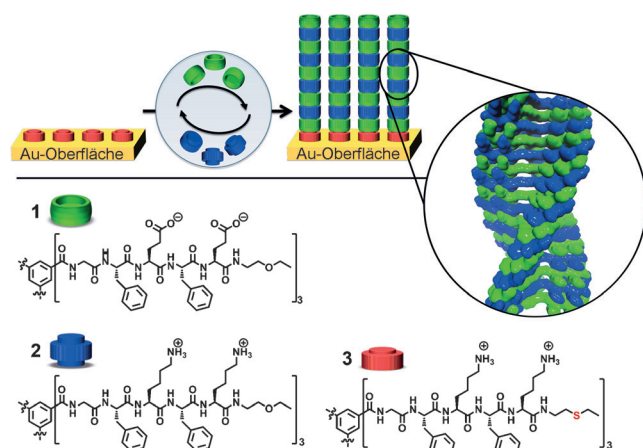


Abbildung 1. Supramolekulare Copolymerisation an Goldoberflächen sowie Molekülstrukturen der komplementären Comonomere **1** und **2** und des Initiators **3**.

ein Derivat des kationischen Comonomers, als oberflächenverankerten supramolekularen Initiator für Goldoberflächen hergestellt.

Für die Bestimmung des isoelektrischen Punkts des supramolekularen Copolymers des amphoteren Comonomerpaars **1** und **2** wurde die Polymerisation in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. In Lösungen, die nur eines der Comonomere enthalten, tritt durch die Auslöschung der Ladungen im sauren (**1**) oder basischen pH-Bereich (**2**) eine Selbstaggregation (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen) ein. Die Kurven der pH-Titration schneiden sich bei pH 5.2 (Abbildung S2). Werden beide Comonomere bei diesem pH-Wert miteinander gemischt, lässt sich eine deutliche Abweichung des Circular dichroismus (CD)-Spektrums von der Linearkombination der Spektren von **1** und **2** beobachten (Abbildung S3). Dabei tritt eine negative Bande bei $\lambda = 215$ nm auf, die charakteristisch für die Bildung eines parallelen β -Faltblattes ist.^[9,10] Die Bildung Nanostäbchenartiger Strukturen wurde zudem mittels transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen bestätigt (Abbildung S4).

Wir postulieren, dass die β -faltblatt-dirigierte^[11] und durch Ladungen regulierte Selbstorganisation^[12] der kationischen und anionischen Monomere in Lösung auf feste Substrate übertragen werden kann, um auf diese Weise ein Wachstum der supramolekularen Polymere an Oberflächen zu erreichen. Das multivalente tripodale kationische Monomer **3** bindet durch die Bildung mehrfacher Gold-Schwefel-Wechselwirkungen stark an Goldoberflächen und fungiert dadurch als substratgebundener Initiator der Copolymerisation. SPR-Messungen ermöglichten es, der supramolekularen Copolymerisation in Echtzeit zu folgen und dabei die Comonomer-selektivität und die Polymerisationskinetik zu studieren. Um unspezifische Wechselwirkungen mit der blanken Goldoberfläche zu verhindern, wurden alle SPR-Experimente auf einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM) aus Triethylenglycolthioether (**4**) durchgeführt. Kontrollexperimente zeigten dabei, dass **1** und **2** keine Affinität für die SAM-beschichteten Oberflächen aufweisen (Abbildung S5). Im ersten Schritt

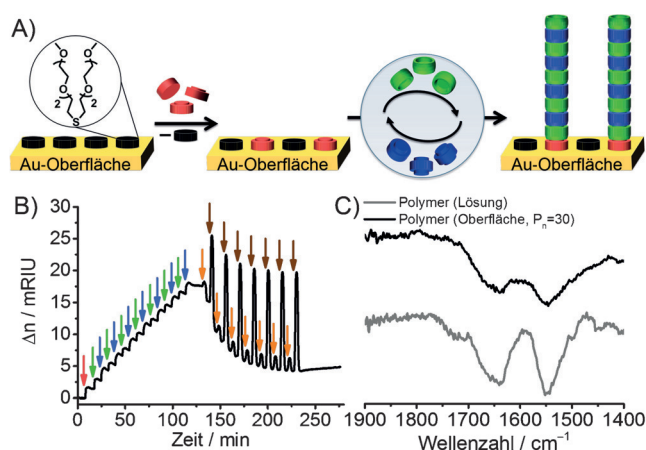


Abbildung 2. A) Experimenteller Aufbau der SPR-Messungen, bestehend aus der Austauschreaktion durch **3** (rote Scheiben) und der Copolymerisation von **1** und **2** (grüne und blaue Scheiben); B) SPR-Sensorgramm der Copolymerisation (Addition des Initiators **3** und der komplementären Comonomere **1** und **2**) mit anschließender Depolymerisation durch das Spülen mit Säure (pH 2, orangefarbener Pfeil) und Base (pH 12, brauner Pfeil); C) IR-Spektren der oberflächenengebundenen Copolymerbürsten und des in Lösung gebildeten Copolymers.

wurde der Initiator **3** durch die Verdrängung des schwächer bindenden Thioethers **4** angebunden (Abbildung 2A), was zu einer Erhöhung des Brechungsindex von 1.4 mRIU führte. Der partielle Austausch von **4** stellte dabei sicher, dass die SPR-Messungen nicht unter massenlimitierten Bedingungen stattfinden, was eine Voraussetzung ist, um die sequenzielle Addition und den Wachstumsmechanismus der Polymere untersuchen zu können (Abbildung 2B). Nach der Anbindung von **3** wurden sukzessiv Lösungen des Monomers **1** oder **2** im gleichen Zeitintervall über die Oberfläche geleitet. Jeder Anbindungsvorgang führte schrittweise zu einem sofortigen Anstieg des Signals um (1.2 ± 0.3) mRIU, wobei das innerhalb von 6 min auftretende Plateau auf die Absättigung der aktiven Kettenenden der oberflächenengebundenen Polymere schließen lässt. Dabei sei bemerkt, dass sich das beobachtete Plateau durch das Spülen der funktionalisierten Oberfläche mit Puffer, auch nach einer verlängerten Spülzeit von einer Stunde, nicht abschwächte. Zusammenfassend lässt sich mittels SPR ein schrittweiser Verlängerungsprozess beobachten, bei dem die Anzahl der zugänglichen Bindungsstellen am Kettenende des supramolekularen Copolymers auch nach der iterativen Zugabe von 15 Monomeren konstant blieb (Abbildung 2B, blaue und grüne Pfeile).

Eine entscheidende Beobachtung ist dabei, dass durch das Spülen der Oberfläche mit Puffer keine Depolymerisation eintritt, was darauf schließen lässt, dass die Copolymere kinetisch gehemmt sind, und zudem die Stabilität der oberflächenengebundenen Copolymere verdeutlicht. Um zu bestätigen, dass die Ensembles durch reversible elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert werden, wurden wässrige Lösungen von pH 2 und pH 12 über die Oberfläche gespült. Durch das Ausschalten der attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen wird der Zerfall des Copolymers initiiert, und ein Materialverlust kann nach der abwechselnden Zugabe von Säure und Base beobachtet werden (Abbildung 2B, orange-

farbene und braune Pfeile). Diese Beobachtungen zeigen, dass es möglich ist, einen kinetisch gehemmten polymeren Zustand nahe dem neutralen pH-Regime zu erzeugen, dessen Strukturen ansprechbar gegenüber externen Reizen bleiben und sich durch eine Veränderung des pH-Wertes abbauen lassen.

Für die Untersuchung der molekularen Ordnung und Sekundärstruktur der von der Goldoberfläche weg wachsenden supramolekularen Copolymere wurden FT-IR-Messungen durchgeführt, wobei der Fokus auf den Amid-I- und Amid-II-Absorptionsbanden lag, die charakteristisch für wasserstoffverbrückte Sekundärstrukturen sind.^[13] Die oberflächengebundenen Copolymere zeigen mit ansteigendem Polymerisationsgrad ($P_n = 10, 20, 30$) zwei ansteigende Banden bei $\tilde{\nu} = 1638\text{ cm}^{-1}$ (Amid I; C=O-Streckschwingung) und bei $\tilde{\nu} = 1550\text{ cm}^{-1}$ (Amid II; CN-Streckschwingung, NH-Deformationsschwingung). Diese Banden stimmen gut mit denen der **1-2**-Copolymere überein, die in Lösung selbstorganisiert und im Anschluss auf eine Goldoberfläche abgeschieden wurden ($\tilde{\nu} = 1641$ und 1548 cm^{-1} ; Abbildungen 2 C, S6). Diese Beobachtungen zeigen, dass die Sekundärstruktur mit einem hohen Anteil an β -Faltblatt, die durch das oberflächeninitiierte Wachstum erzeugt wurde, identisch mit der durch Selbstorganisation in Lösung generierten Struktur ist. Die FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen stützen damit die Schlussfolgerungen aus den CD-spektroskopischen Befunden und liefern zusammen mit den SPR-Experimenten deutliche Hinweise darauf, dass die sperrigen und rigiden Phenylalanin-basierten, anionischen und kationischen Monomere geordnete Copolymere mit einer Wachstumsrichtung senkrecht zur Oberfläche bilden.

Um zu zeigen, dass unser schrittweiser Polymerisationsansatz für die Herstellung maßgeschneiderter Materialien auf Goldoberflächen genutzt werden kann, wurden Bürsten supramolekularer Polymere auf mikrostrukturierten Oberflächen hergestellt. Mittels Mikrokontaktdruck^[14] erfolgte die Strukturierung der Goldoberflächen durch eine SAM aus Tetraethylenglycolthiol (**5**; Abbildung 3 A). Im nächsten Schritt wurden die erhaltenen unfunktionalisierten Zwischenräume mit dem Initiator **3** aufgefüllt, um lineare Mikrostrukturierungen des oberflächengebundenen supramolekularen Initiators zu erhalten. Dabei sei bemerkt, dass **3** direkt als freie Base an der Oberfläche angebunden wurde, um eine möglichst dichte Packung des Initiators zu erhalten, die für bürstenartige Polymerstrukturen grundlegend ist.^[15] Das Wachstum der Copolymere senkrecht zur Oberfläche durch die sukzessive Zugabe von Monomer **1** und **2** wurde mithilfe von AFM untersucht. Diese Experimente wurden in Phosphatpuffer (20 mM, pH 5.2) durchgeführt, um die Materialien in ihrem hydratisierten und nativen Zustand zu untersuchen.^[16] Da die Monomere keine Affinität zur Ethylenglycol-SAM aufweisen, konnten die Höhe der oberflächengebundenen Bürste und damit die Länge des Copolymers relativ zur SAM bestimmt werden. Dazu wurden topographische AFM-Aufnahmen unterschiedlicher Polymerisationsgrade ($P_n = 10, 20, 30$) kombiniert mit verschiedenen linienartigen Strukturen analysiert (Abbildungen 3 B und S7). Es ließ sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und der Höhe des an der Oberfläche gewachsenen Po-

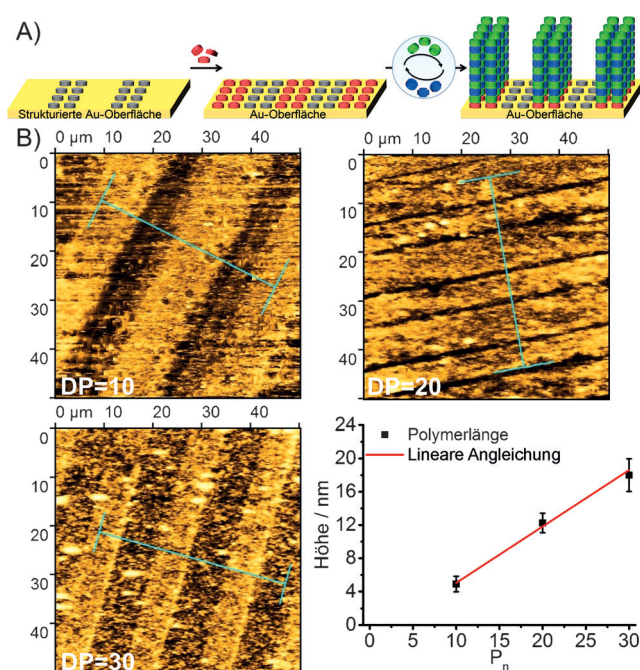


Abbildung 3. A) Strukturierte Polymerisation durch AFM; B) topographische AFM-Aufnahmen verschiedener Polymerisationsgrade ($P_n = 10, 20, 30$) und dazugehöriges Höhenprofil, aufgetragen gegen die Polymerlänge.

lymers erkennen, und eine lineare Regression zeigt einen Anstieg der Polymerlänge von $(0.68 \pm 0.05)\text{ nm}$ pro Monomer. Dieser Wert stimmt gut mit unseren früheren Moleküldynamik-Simulationen überein, die für Alanin-basierte Derivate von **1** und **2** Comonomerabstände von 0.47 nm in Wasser ergaben.^[9a] Die Robustheit und Selektivität unserer schrittweisen Wachstumsstrategie ermöglicht es, die Höhe der geordneten supramolekularen Polymerbürsten einzustellen, und demonstriert damit das große Potenzial dieses Ansatzes.

Um Informationen über die innere Ordnung des Ensembles zu sammeln, haben wir SFG genutzt. SFG ist eine oberflächenspezifische Schwingungsspektroskopie, wobei die Intensität des Signals proportional zur Ordnung und Dichte der Spezies an einer Grenzfläche ist. Die Auswahlregeln von SFG diktiert dabei, dass nur geordnete Strukturen an Grenzflächen sichtbar sind. Ungeordnete Liganden oder Moleküle in Lösung nahe der Oberfläche werden nicht detektiert.^[17] Dies ermöglichte es uns, SFG-Spektren in situ an Goldoberflächen aufzunehmen, die mit dem Initiator **3** beschichtet sind, während diese abwechselnd Lösungen ausgesetzt wurden, die Monomer **1** oder **2** enthalten. Der Fokus lag hierbei auf den Moden der Glutaminsäureseitenketten, um die innere Ordnung des Ensembles zu untersuchen, da die mittels IR-Spektroskopie beobachteten Amidbanden des β -Faltblattes (Abbildung 2 C) SFG-inaktiv sind.^[18] Die SFG-Spektren zeigen eine deutliche Bande nahe $\tilde{\nu} = 1725\text{ cm}^{-1}$, die geordneten C=O-Funktionen der Glutaminsäureseitenketten von **1** zugeordnet werden kann (Abbildung 4 A).^[19] Die Polarität des Signals, (d. h. die Phase des Signals) zeigt die Netto-Orientierung aller C=O-Gruppen des Polymerstapels an. Die beobachteten Signale beginnen mit einem positiven Signal

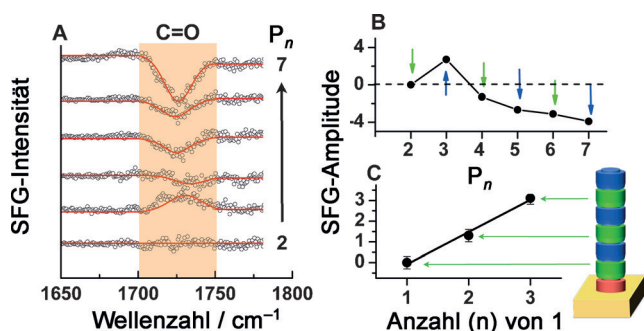


Abbildung 4. A) SFG-Spektren der Banden der C=O-Seitenketten verschiedener Polymerisationsgrade (P_n); B) Amplitude der C=O-Moden; C) absolute SFG-Amplituden als Funktion der steigenden Anzahl von 1.

bei der trimeren Spezies ($P_n=3$) und werden dann negativ. Abbildung 4B fasst die SFG-Amplituden als eine Funktion von P_n zusammen. Der Grund für die positive Polarität bei $P_n=3$ ist wahrscheinlich auf eine bipolare Ladungsverteilung in dem Trimer zurückzuführen. Abbildung 4C fasst die Gesamtamplitude des SFG-Signals für die Anzahl n an 1 innerhalb des Stapels zusammen. Eine lineare Angleichung der SFG-Amplitude führt zu einer Steigung von $1.5/n$. Da das SFG-Signal von der Anzahl und der Ordnung der C=O-Gruppen der Glutaminsäure abhängt, lässt eine Steigung $>1/n$ darauf schließen, dass die Gesamtordnung des Ensembles steigt.^[17,20] Es ist anzumerken, dass sich das Gesamtsignal der C=O-Gruppe nach jeder Zugabe des Lysin-basierten Monomers 2 erhöht. Dies zeigt, dass die Ordnung des oberflächengebundenen supramolekularen Stapels durch die Wechselwirkung von 1 mit 2 gefördert wird.

In einem analogen Ansatz zur Festphasenpeptidsynthese^[21] haben wir hier von der alternierenden supramolekularen Copolymerisation gegensätzlich geladener Peptid-basierter Monomere für die Herstellung chiraler Polymerbürsten auf Goldoberflächen berichtet. Äußerlich betrachtet ist unsere Strategie nicht unähnlich zum Layer-by-Layer-Aufbau von Multischichten durch gegensätzlich geladene Polyelektrolyte.^[7c,22] Unsere Strategie ermöglichte die Entwicklung einer oberflächengebundenen dynamischen Polymerisation aufgrund der Ladungsregulation am aktiven Kettenende des Polymers, was die Kinetik während des Prozesses der Selbstorganisation verlangsamt und somit zu kinetisch gehemmten Ensembles nahe dem neutralen pH-Bereich führt. Diese Ensembles können nur durch eine Auslöschung der Ladungen bei hohem oder niedrigem pH-Wert abgebaut werden. Unser Ansatz ermöglicht eine Kontrolle der Polymerarchitektur auf drei Ebenen:

- 1) Eine chirale β -faltblattkodierte Ordnung auf der molekularen Ebene dirigiert die Polymerisation senkrecht zur Goldoberfläche.
- 2) Die Anzahl der sequenziellen Monomerzugaben bestimmt die Höhe der Copolymerbürste.
- 3) Eine 2D-Ortsauflösung kann durch die Mikrostrukturierung des Initiators erreicht werden.

Diese leicht zugängliche Strategie und die programmierbare Natur der hergestellten, oberflächengebundenen Mor-

phologien eröffnen Möglichkeiten für ein breites Feld an Anwendungen, darunter die Entwicklung anpassungsfähiger Biomaterialien oder chiraler Oberflächen für optoelektronische und sensorische Anwendungen.

Acknowledgements

Wir danken Rebecca Niebuhr (WWU Münster) für die Synthese des Moleküls 3 sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig- [P.B.] und ein Doktoranden-Stipendium [H.F.]. Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858) [E.-C.F. und B.J.R.]. L.S. und T.W. danken dem Max Planck Graduate Center für seine Unterstützung.

Stichwörter: Kinetische Kontrolle · Ladungsregulation · Mikrostrukturierung · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7242–7246
Angew. Chem. **2016**, 128, 7358–7362

- [1] a) M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 101–113; b) S. T. Milner, *Science* **1991**, 251, 905–914; c) M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, 32, 1424–1431; d) S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14–22; e) W. Senaratne, L. Andruzzi, C. K. Ober, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2427–2448; f) X. Liu, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, *Soft Matter* **2012**, 8, 2070–2086; g) Q. Wei, T. Becherer, S. Angioletti-Uberti, J. Dzubiella, C. Wischke, A. T. Neffe, A. Lendlein, M. Ballauff, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8004–8031; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8138–8169; h) B. B. Hsu, K. S. Jamieson, S. R. Hagerman, E. Holler, J. Y. Ljubimova, P. T. Hammond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8093–8098; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8231–8236.
- [2] a) M. Reches, E. Gazit, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 195–200; b) L. Adler-Abramovich, D. Aronov, P. Beker, M. Yevnin, S. Stempler, L. Buzhansky, G. Rosenman, E. Gazit, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 849–854.
- [3] N. Sakai, M. Lista, O. Kel, S.-i. Sakurai, D. Emery, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15224–15227.
- [4] a) G. Sforazzini, R. Turdean, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1847–1851; b) H. Hayashi, A. Sobczuk, A. Bolag, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4610–4614; c) K.-D. Zhang, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8980–8983; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 9108–9111.
- [5] K. Kim, D. Kim, J. W. Lee, Y. H. Ko, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 848–849.
- [6] C. Hu, F. Tian, Y. Zheng, C. S. Y. Tan, K. R. West, O. A. Scherman, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5303–5310.
- [7] a) J. M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4763–4768; b) X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, M. A. Winnik, *Science* **2007**, 317, 644–647; c) N. Sakai, R. Bhosale, D. Emery, J. Mareda, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6923–6925; d) Y. Tidhar, H. Weissman, S. G. Wolf, A. Gulino, B. Rybtchinski, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6068–6075; e) P. A. Korevaar, S. J. George, A. J. Markvoort, M. M. J. Smulders, P. A. J. Hilbers, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. De Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2012**, 481, 492–496; f) P. A. Korevaar, C. Grenier, A. J. Mark-

- voort, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 17205–17210; g) P. A. Korevaar, C. J. Newcomb, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8540–8543; h) S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 188–195; i) A. G. L. Olive, N. H. Abdullah, I. Ziemecka, E. Mendes, R. Eelkema, J. H. van Esch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4132–4136; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4216–4220; j) S. Ogi, V. Stepanenko, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3300–3307; k) J. Kang, D. Miyajima, T. Mori, Y. Inoue, Y. Itoh, T. Aida, *Science* **2015**, *347*, 646–651; l) A. Pal, M. Malakoutikhah, G. Leonetti, M. Tezcan, M. Colomb-Delsuc, V. D. Nguyen, J. van der Gucht, S. Otto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7852–7856; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7963–7967; m) A. Aliprandi, M. Mauro, L. De Cola, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 10–15.
- [8] a) K. Matsuura, K. Murasato, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10148–10149; b) B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275–6540.
- [9] a) H. Frisch, J. P. Unsleber, D. Lüdeker, M. Peterlechner, G. Brunklaus, M. Waller, P. Besenius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10097–10101; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10282–10287; b) H. Frisch, Y. Nie, S. Raunser, P. Besenius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3304–3309; c) P. Ahlers, H. Frisch, P. Besenius, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 7245–7250.
- [10] S. Brahm, J. Brahm, G. Spach, A. Brack, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 3208–3212.
- [11] a) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324–327; b) J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* **2001**, *294*, 1684–1688; c) J. P. Schneider, D. J. Pochan, B. Ozbas, K. Rajagopal, L. Pakstis, J. Kretsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15030–15037; d) R. V. Ulijn, A. M. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 664–675; e) I. W. Hamley, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4122–4138; f) J. B. Matson, R. H. Zha, S. I. Stupp, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2011**, *15*, 225–235.
- [12] a) K. L. Niece, J. D. Hartgerink, J. J. J. M. Donners, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7146–7147; b) H. A. Behanna, J. J. J. M. Donners, A. C. Gordon, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1193–1200; c) R. M. Capito, H. S. Azevedo, Y. S. Velichko, A. Mata, S. I. Stupp, *Science* **2008**, *319*, 1812–1816.
- [13] a) M. Jackson, H. H. Mantsch, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1995**, *30*, 95–120; b) S. E. Paramonov, H.-W. Jun, J. D. Hartgerink, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7291–7298; c) H. Jiang, M. O. Guler, S. I. Stupp, *Soft Matter* **2007**, *3*, 454–462.
- [14] a) A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004; b) T. Kaufmann, B. J. Ravoo, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 371–387.
- [15] T. Wu, K. Efimenko, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394–9395.
- [16] W. F. Heinz, J. H. Hoh, *Biophys. J.* **1999**, *76*, 528–538.
- [17] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1984**.
- [18] T. Weidner, J. S. Apte, L. J. Gamble, D. G. Castner, *Langmuir* **2010**, *26*, 3433–3440.
- [19] D. Schach, C. Globisch, S. J. Roeters, S. Woutersen, A. Fuchs, C. K. Weiss, E. H. G. Backus, K. Landfester, M. Bonn, C. Peter, T. Weidner, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 22D517.
- [20] M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 576–584.
- [21] a) R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149–2154; b) A. A. Hariri, G. D. Hamblin, Y. Gidi, H. F. Sleiman, G. Cosa, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 295–300.
- [22] a) Y. Lvov, G. Decher, H. Moehwald, *Langmuir* **1993**, *9*, 481–486; b) Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6117–6123; c) A. Laschewsky, E. Wischerhoff, S. Denzinger, H. Ringsdorf, A. Delcorte, P. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 34–38; d) P. T. Hammond, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1271–1293; e) N. Cini, T. Tulun, G. Decher, V. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8264–8265; f) J. J. Richardson, M. Björnmalm, F. Caruso, *Science* **2015**, *348*, 0.

Eingegangen am 29. Januar 2016

Online veröffentlicht am 17. März 2016