



Kontrolle der Kinetik von Imin austauschreaktionen mit Photoschaltern zur lichtgesteuerten Modulation der Selbstheilung in Polysiloxannetzwerken

Michael Kathan⁺, Petr Kovaříček⁺, Christoph Jurissek, Antti Senf, Andre Dallmann, Andreas F. Thünemann und Stefan Hecht*

Abstract: Es wurden mehrere aldehydsubstituierte Photoschalter entwickelt, deren Reaktivität gegenüber Aminen ferngesteuert werden kann. Ein thermisch stabiles, difunktionelles Diarylethen, das in seiner ringgeschlossenen Form eine um den Faktor zehn erhöhte Reaktivität gegenüber Aminen aufweist, wurde als photoschaltbarer Vernetzer für ein kommerziell erhältliches, aminofunktionalisiertes Polysiloxan eingesetzt. Die Selbstheilungsgeschwindigkeit und viskoelastischen Eigenschaften dieses gummiartigen Materials können somit reversibel mit Licht moduliert werden.

Supra- oder makromolekulare Systeme, die auf Strukturveränderungen in ihrer Umgebung reagieren können, sind durch die Einführung reversibler Verknüpfungen auf molekularer Ebene,^[1,2] basierend auf entweder nicht-kovalenten Wechselwirkungen^[3] oder dynamisch-kovalenten Bindungen,^[4] realisierbar. Die dynamisch-kovalente Chemie ermöglicht starke und dennoch reversible Verknüpfungen zwischen makroskopischen Bausteinen, was diesen die Fähigkeit zur konstitutionellen Adaption verleiht.^[5] Einer der vielversprechendsten Stimuli, um ein responsives Material zu aktivieren, ist Licht,^[6] da es extern, in nicht-invasiver Form und mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung appliziert werden kann. Es gibt mehrere Wege, wie Licht das Verknüpfen oder Lösen von molekularen Bauelementen kontrollieren kann: Photodissoziation,^[7] (Retro-)Photodimerisierung^[8] und Photodimerisierungen von Ausgangsverbindungen oder Produkten in thermischen Cycloadditionen.^[9] In all diesen Fällen ist die Photoreaktion direkt mit dem (reversiblen) Bindungsaufbau oder -abbau verbunden, was zu einer nennenswerten Limitierung des Substratpools führt.

In einem Versuch, den vorgelagerten Photoprozess von der eigentlichen kovalenten (thermischen) Reaktion bestmöglich zu entkoppeln, haben wir nach einem Weg gesucht,

die Elektrophilie einer Carbonylverbindung mit Licht zu beeinflussen, da diese den dynamisch-kovalenten Austausch von Iminen (Hydrazonen, Oximen usw.) entscheidend beeinflusst.^[10] Imine sind besonders gut geeignet, denn sie bilden sich unter normalen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit) ohne Katalysator^[11] aus (aliphatischen) Aminen, die in großer Variabilität und Quantität erhältlich sind, und Aldehyden, deren Elektrophilie gut durch Photoisomerisierung modulierbar sein sollte.^[12] Hier berichten wir darüber, wie Licht die Kinetik von Imin austauschreaktionen kontrollieren kann. Um die Anwendbarkeit dieses Ansatzes zu demonstrieren, wurde ein photoschaltbarer, dynamisch-kovalenter Vernetzer verwendet, um die Selbstheilungseigenschaften eines Polymernetzwerkes nach der Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht zu modulieren.

Zu Beginn konzentrierten wir uns auf das Design eines Photoschalters, der die Modulation einer angefügten Formylgruppe ermöglicht (Abbildung 1a). Aus diesem Grund haben wir aldehydfunktionalisierte Photoschalter,^[13,14] die den drei prominentesten Photochromklassen angehören, hergestellt und untersucht: Spiropyran **SP**,^[15] Azobenzol **AB**^[16] und Diarylethen **DAE** (Abbildung 1b).^[17] Durch Bestrahlung mit UV-Licht können diese Photoschalter in ihre jeweiligen Isomere überführt werden, die jeweils eine erhöhte Carbonylgruppenreaktivität aufweisen.^[12] Mithilfe von sichtbarem Licht oder Hitze gelingt die entsprechende Rückreaktion zur weniger reaktiven Form. Der Mechanismus, mit dem die Carbonylgruppenreaktivität beeinflusst werden kann, unterscheidet sich jedoch in den drei Photochromen: Die Photoisomerisierung von **ABt** oder **SP** führt zu einer „Demaskierung“ einer aktivierenden *ortho*-Hydroxygruppe^[18] in **ABc** bzw. **[MC-H]⁺**. Im Unterschied dazu trägt ringoffenes **DAEo** zwei kreuzkonjugierte und damit entkoppelte Thiopheneinheiten und kann in das ringgeschlossene Derivat **DAEc** überführt werden, was eine synergistische Aktivierung der beiden terminalen, elektronenziehenden Formylgruppen durch π -Konjugation ermöglicht.

Die Unterschiede in der Reaktivität der Aldehydelektrophile in allen drei Photoisomerpaaren wurden durch Kondensationsreaktionen mit unterschiedlichen Aminnukleophilen untersucht. Die **AB**- und **SP**-Derivate wurden mit Pyridin-4-carbohydrazid versetzt, und die Bildung der entsprechenden Acylhydrazone wurde mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Durch kontinuierliche Bestrahlung wurden die Photoisomere **ABc** und **[MC-H]⁺** gebildet, wobei die Geschwindigkeiten der entsprechenden Kondensationsreaktio-

[*] M. Kathan,^[+] Dr. P. Kovaříček,^[+] C. Jurissek, A. Senf, Dr. A. Dallmann, Prof. S. Hecht
Department of Chemistry & IRIS Adlershof
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: sh@chemie.hu-berlin.de

A. F. Thünemann

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (Deutschland)

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605311> zu finden.

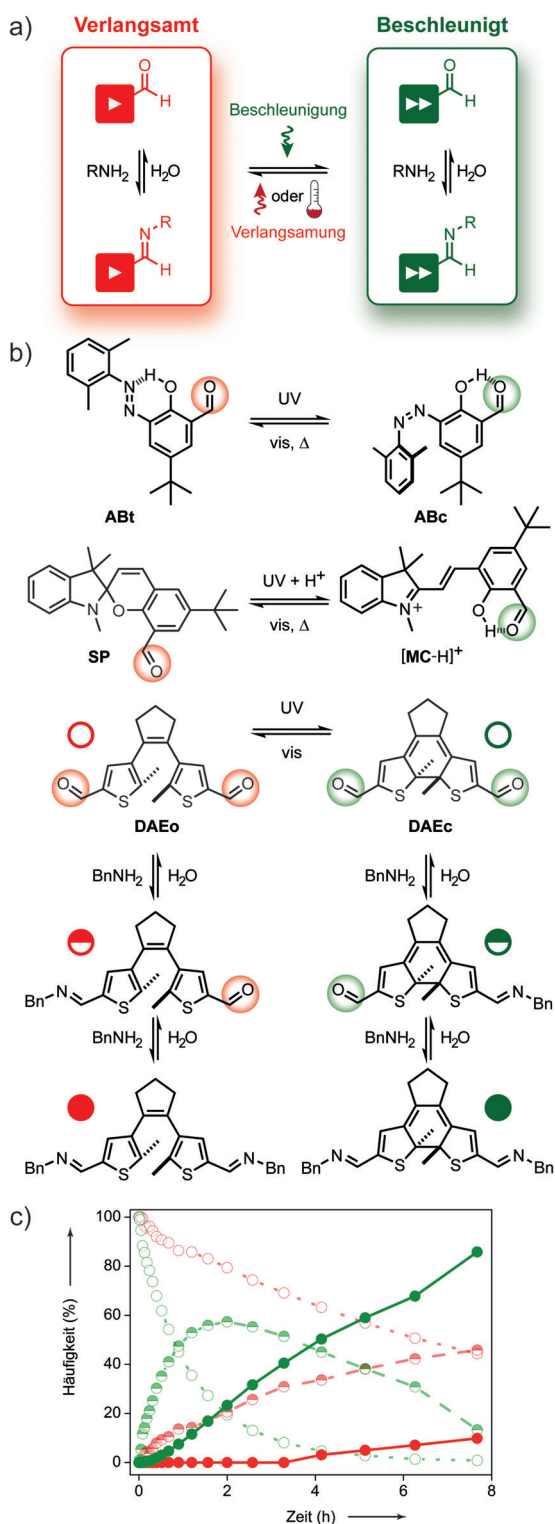


Abbildung 1. a) Durch Bestrahlung kann ein Aldehydschaltsubstituent eines Photochroms zwischen einer unreaktiven, verlangsamt und einer reaktiven, beschleunigten Form geschaltet werden (dargestellt durch ein rotes „play“- und ein grünes „fast-forward“-Symbol). b) Realisierung von Photoschaltern mit schaltbarer Reaktivität auf Basis von *E/Z*-konfigurierbarem Azobenzol **AB**, Spiropyran/Merocyanin **SP/MC** und offenem/geschlossenem **DAEo/DAEc**. Kondensation der beiden **DAE**-Isomere mit Benzylamin (BnNH_2) liefert die Mono- oder Bisimine. c) Experimentell bestimmte kinetische Profile der Umsetzung von Benzylamin mit Dialdehyden (Kreise) zu den Monoiminen (halb gefüllte Kreise) und Bisiminen (gefüllte Kreise) für verlangsamt (**DAEo**) (rot) und beschleunigtes (**DAEc**) (grün), wobei die Bisiminbildung für **DAEc** in etwa um das Zehnfache beschleunigt ist.

nen, im Unterschied zu denen der unbestrahlten Proben, die ausschließlich aus **ABt** bzw. **SP** zusammengesetzt sind, deutlich erhöht sind. Im Falle von **AB** erhöht sich die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion um den Faktor 2.4 im photostationären Zustand (PSS; siehe Abbildung S1 der Hintergrundinformationen), der ungefähr 22 % des *cis*-Isomers enthält (die thermische Halbwertszeit $t_{1/2}$ beträgt etwa 3.5 min unter diesen Bedingungen). Für **MC** erhöht sich, trotz des äußerst geringen photochemischen Umsatzes im PSS (die thermische Halbwertszeit $t_{1/2}$ beträgt nur wenige Sekunden unter diesen Bedingungen), die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion um den Faktor 3.1 (siehe Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Im Unterschied zu den vorangegangenen Photochromen handelt es sich bei **DAE** um eine bistabile Verbindung, die nur mithilfe von Licht (nahezu quantitativ) hin- und zurückgeschaltet werden kann.

Die Kondensation von unbestrahltem und bestrahltem **DAEo** oder **DAEc** (ca. 95 % im PSS) mit zwei Äquivalenten Benzylamin wurde mit NMR-Spektroskopie verfolgt (siehe Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). Eine entscheidende Beobachtung ist, dass der thermisch stabile Diarylethen-Photoschalter – der das Strukturmotiv eines Vernetzers widerspiegelt – die Bisiminbildung mithilfe von Licht um eine Größenordnung beschleunigen kann (Abbildung 1c).

Um das Potenzial dieses signifikanten Reaktivitätsunterschieds zu nutzen, haben wir difunktionelles **DAE** als Vernetzer in dynamisch-kovalenten Polymernetzwerken eingesetzt, mit dem Ziel, die adaptive Bildung von Bindungen im so gebildeten Material zu modulieren.^[2,19] Dadurch, dass die photoschaltbare Komponente nur in kleinen Mengen eingesetzt wird, wird die optische Dichte reduziert und damit eine effiziente Photoisomerisierung begünstigt, was die Photoresponsivität des Materials maximiert. Wir haben ein kommerziell erhältliches, transparentes und aminofunktionalisiertes Siloxan-Copolymer (**AS**) mit niedriger Glastemperatur (T_g) gewählt und dieses mit dem **DAE**-Vernetzer (ca. 5 Gew.-%) vermischt, um das viskoelastische Polymernetzwerk **DAE@AS** zu erhalten (siehe Film S1 der Hintergrundinformationen). Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Vernetzer in unterstöchiometrischen Mengen verwendet wurde. Dies bedeutet, dass nur etwa 30 % der Aminogruppen des **AS**-Polymers tatsächlich mit den Aldehydfunktionen von **DAE** verbunden sind, wodurch ein konstanter Überschuss an freien Aminen zur Verfügung steht (keine freien Aldehyde im NMR-Spektrum; siehe Abbildungen S19–S21 der Hintergrundinformationen).

Die Bestrahlung dünner **DAE@AS**-Filme mit UV- ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) oder sichtbarem Licht ($\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$) induziert den Ringschluss (ca. 95 % **DAEc** im PSS) bzw. die Ringöffnung (> 95 % **DAEo** im PSS) des Vernetzers, was durch UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Dies bedeutet, dass die Photoschaltbarkeit von **DAE**, trotz kovalenter Einbettung in das Polymernetzwerk, in beide Richtungen erhalten bleibt (siehe Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Für Optimierungen und Vergleichsstudien wurde zu-

sätzlich ein Polymernetzwerk mit Terephthalaldehyd (**T@AS**) hergestellt und untersucht, das keinerlei Photoaktivität aufweist.

Iminbindungen sind labil gegenüber Wasser. Diese wichtige Eigenschaft spiegelt sich in Wasser-Kontaktwinkelmessungen mit **T@AS** wider, die einen drastischen Abfall des Kontaktwinkels binnen Sekunden zeigen (siehe Abbildung S7 der Hintergrundinformationen) und auf eine (wenigstens teilweise) hydrolysierte Oberfläche des Polymernetzwerkes schließen lassen. Durch Zugabe eines potenteren Nukleophils wie Hydroxylamin kann dieser Effekt sogar noch verstärkt werden. Diese Befunde zeigen, dass die temporäre Spaltung der Iminbindungen, z. B. durch die Gegenwart von Wasser unter normalen Umgebungsbedingungen, zur Bildung reaktiver Aldehyde auf der Oberfläche des Polymers führt, was eine entscheidende Rolle bei der Beschädigung des Polymers spielt: Sind beschädigte Flächen nah beisammen, führt dies zu Kondensationsreaktionen zwischen freien Amino- und Aldehydfunktionen, was neue Iminverknüpfungen generiert und dabei gebrochene Bindungen zwischen Polysiloxanketten wiederherstellt (Abbildung 2a; siehe auch Abbildungen S13 und S14 der Hintergrundinformationen). Um den Austausch der Iminbindungen in dem dynamisch-kovalenten Polymernetzwerk zu visualisieren, haben wir den Selbstheilungsprozess des Materials mit einem optischen Mikroskop verfolgt. Hierzu haben wir einen durch Drop-

Casting erzeugten Polymerfilm, der einen maskierten (**DAEo@AS**, gelb) und bestrahlten Bereich (**DAEc@AS**, violett) enthält, beschädigt (Abbildung 2b; siehe auch Abbildung S25 der Hintergrundinformationen). Der Schaden in photochemisch aktiviertem **DAEc@AS** (Abbildung 2b, rechts) heilt schneller als der in unbestrahltem **DAEo@AS** (Abbildung 2b, links), wobei längere Heilzeiten zur vollständigen Heilung in beiden Bereichen führen. Dies zeigt, dass UV-Licht als Instrument zur lokalen Beschleunigung der Selbstheilung dient, wohingegen sichtbares Licht eine Verlangsamung bewirkt, da der dynamisch-kovalente Austausch eine intrinsische und dennoch aus der Ferne kontrollierbare Materialeigenschaft ist. Um inhärente Selbstheilung in einem Polymer zu ermöglichen, muss ein ausreichendes Maß an Fließvermögen vorhanden sein, was mit einem gewissen Rest an Retardation verbunden ist (siehe Abbildung S10 der Hintergrundinformationen).

Ermutigt durch diese ersten Ergebnisse haben wir das autonome Verwachsen von makroskopischen **DAE@AS**-Blöcken in den zwei jeweiligen Schaltzuständen untersucht. Hierzu wurden Druck- und Zugversuche (siehe Abbildung S9 der Hintergrundinformationen) durchgeführt,^[20] um die Materialstärke zu quantifizieren, was Auskunft über die Geschwindigkeit der Selbstheilung in makroskopischen Objekten gibt (Abbildung 3a,b). Die Heileffizienz (definiert als $HE = 100\% \cdot S_h/S_i$, wobei S_h der Stärke des geheilten Materials und S_i dessen ursprünglicher Stärke entspricht) wurde nach definierten Zeitabständen bestimmt. Polymerblöcke, die aus **AS** mit **DAEo**- oder **DAEc**-Vernetzer hergestellt wurden, wurden in zwei Stücke geteilt und danach für eine bestimmte Zeit wieder miteinander in Kontakt gebracht. Die verheilten Blöcke wurden anschließend solange komprimiert, bis der angewendete Druck zum Versagen des Materials führte (S_h). Das Gleiche wurde für das intakte Polymer wiederholt, um die ursprüngliche Materialstärke zu bestimmen (S_i). Nach 30 min beträgt die Heileffizienz von **DAEc@AS** ($40 \pm 4\%$), während **DAEo@AS** nur ($10 \pm 3\%$) aufweist. Eine vollständige Wiederherstellung der Materialstärke wurde für **DAEc@AS** bereits nach zwei Stunden beobachtet, wohingegen **DAEo@AS** in dieser Zeit nur ($54 \pm 17\%$) seiner ursprünglichen Stärke wiedergewonnen hat und erst nach fünf Stunden komplette Heilung zeigt (Abbildung 3c; siehe auch Abbildung S8 der Hintergrundinformationen).

Des Weiteren wurden rheologische Messungen durchgeführt, um den Speichermodul (G') und die komplexe Viskosität ($|\eta^*|$) beider Polymerformen zu bestimmen (Abbildung 3d). Der Speichermodul von **DAEc@AS** (10.4 kPa) ist gegenüber dem von **DAEo@AS** (3.7 kPa) um den Faktor 2.8 vergrößert.^[21] Es ist daher auf den ersten Blick kontraintuitiv, dass das härtere **DAEc@AS** seine mechanische Stärke schneller regeneriert als sein weiches Analogon **DAEo@AS**. Wir schreiben dies der deutlich gesteigerten Reaktivität des ringgeschlossenen Vernetzers zu, der die geringere Diffusion durch erhöhte Elektrophilie überkompensiert.

Über Selbstheilung hinaus ermöglicht die lokale Modulation von Reaktivität in photoresponsiven Polymerbausteinen eine systematische Konstruktion aperiodischer Strukturen. Durch Bestrahlung einer gewünschten Fläche mit

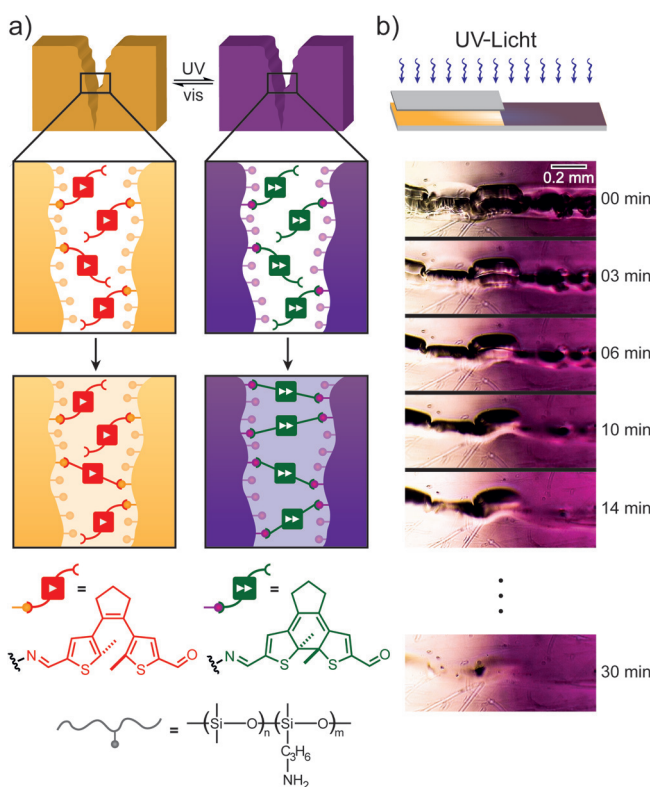


Abbildung 2. a) Schematische Darstellung von **DAE@AS**: Die Selbstheilung von **DAEc@AS** (violett; rechts) ist gegenüber der von **DAEo@AS** (gelb; links) beschleunigt, da der ringgeschlossene Vernetzer eine höhere Reaktivität aufweist. b) Selbstheilungseigenschaften von **DAEo@AS** (gelb; links) und **DAEc@AS** (violett; rechts) in einem beschädigten Polymerfilm.

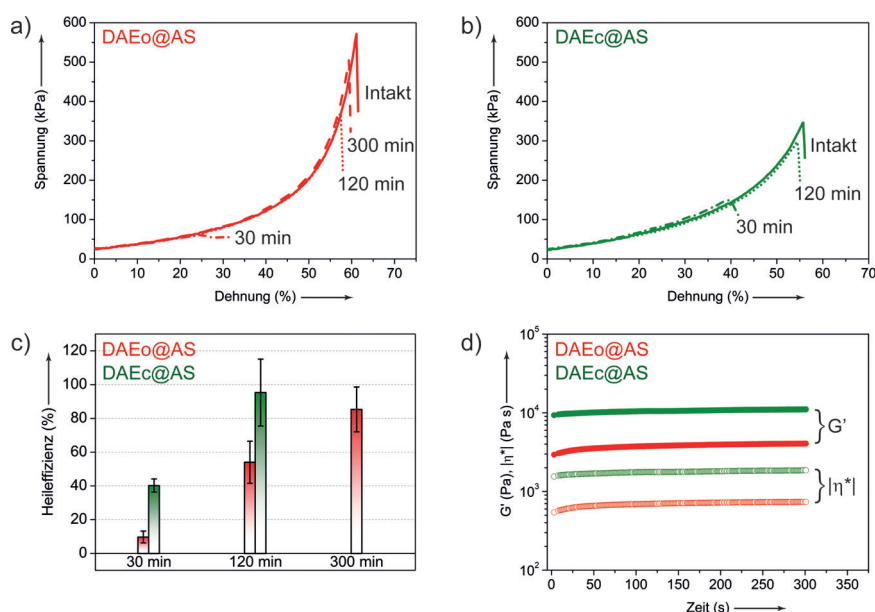


Abbildung 3. a, b) Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von a) **DAEo@AS** und b) **DAEc@AS**, die durch Kompressionstests erhalten wurden. c) Heileffizienz (HE) von **DAEo@AS** (rot) und **DAEc@AS** (grün; Abbildung S8 der Hintergrundinformationen). d) Speichermodul (G' ; gefüllte Kreise) und komplexe Viskosität ($|\eta^*|$; Kreise) von **DAEo@AS** (rot) und **DAEc@AS** (grün) bei variabler Zeit und konstanter Kreisfrequenz und Auslenkung ($\omega = 1$ Hz, $\gamma = 0.1\%$).

UV-Licht kann ein Baustein aktiviert werden, was ihn „klebrig“ macht und damit für die Verknüpfung mit anderen Bausteinen vorbereitet.^[22] Nachdem sich die neuen kovalenten Bindungen zwischen den Polymerbausteinen gebildet haben, kann sichtbares Licht das Material lokal wieder deaktivieren und den mit Licht modulierbaren Verwachsungsprozess abschließen. Um dies zu verdeutlichen, wurde ein **DAEo@AS**-Polymerblock in drei gleich große Stücke geteilt, wobei die Schnittkanten zweier Stücke 10 min mit UV-Licht ($\lambda_{\text{irr}} = 366$ nm) bestrahlt wurden. Die jeweiligen Schnittflächen (jeweils die beiden bestrahlten und die beiden unbestrahlten) wurden anschließend wieder 30 min lang in Kontakt gebracht. Anschließendes Ziehen an beiden Enden des vereinten Polymerblocks führt reproduzierbar zum Bruch der unbestrahlten Kontaktflächen (Abbildung 4a; siehe auch Film 2 der Hintergrundinformationen). Nach einem vollen Heilzyklus, der aus einer Aktivierung der Schnittflä-

chen mit UV-Licht, deren Wiederverknüpfung, Selbstheilung und anschließender Desaktivierung mit sichtbarem Licht besteht, kann das ursprüngliche Polymerstück ohne sichtbare Verletzung wiederhergestellt werden (Abbildung 4b; siehe auch Abbildung S11 der Hintergrundinformationen).

Um die Anwendbarkeit unseres Systems noch weiter auszuloten, testeten wir die Empfänglichkeit unseres Materials für gewöhnliche Lichtquellen. Wenn **DAEo@AS** Sonnenlicht (ca. 100000 lux) ausgesetzt wird, geht das Polymer binnen einer Minute in seine aktivierte Form **DAEc@AS** über. Durch den Einsatz eines Steilkantenfilters ($\lambda_{\text{irr}} \geq 400$ nm) oder einer handelsüblichen Energiesparlampe (11 W; siehe Abbildung S11 der Hintergrundinformationen) kann das Polymer wieder in seine Ausgangsform **DAEo@AS** zurückgeschaltet werden (siehe Film S3 der Hintergrundinformationen). Dies zeigt, dass alltägliche Lichtquellen dazu genutzt werden können, reaktive Muster, wie die Form eines miniaturisierten Brandenburger Tors, in dem Material zu erzeugen.

Des Weiteren ist es möglich, Polymerbausteine mit definierten Eigenschaften, z. B. spezifischen Emissionen durch Vermengen mit Fluoreszenzfarbstoffen, in einem Top-down-Ansatz miteinander zu komplexen, freistehenden Strukturen

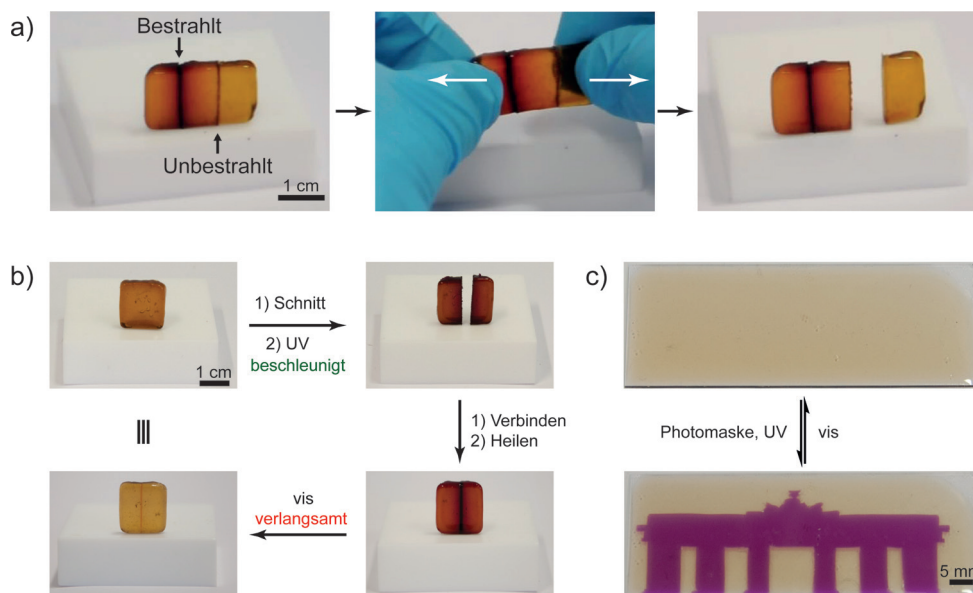


Abbildung 4. a) Remontage von drei Polymerteilen, mit bestrahlten und unbestrahlten Schnittflächen (links). Nach 30 min wurde gleichmäßig an beiden Enden gezogen (Mitte). Der Kontakt zwischen den unbestrahlten Flächen bricht zuerst (rechts). Die komplette Sequenz wurde unter normalen Umgebungsbedingungen durchgeführt. b) Individuelle Schritte eines kompletten Zyklus, der mit Licht moduliert wurde. Verbleibender Streifen wird durch restlichen **DAEc**-Vernetzer verursacht. c) In einem **DAEo@AS**-Film erzeugtes Brandenburger Tor, wobei eine einfache Photomaske und eine herkömmliche UV-Lampe ($\lambda_{\text{irr}} = 366$ nm) für den Laborgebrauch verwendet wurden.

zu verbinden (siehe Abbildung S12 der Hintergrundinformationen), ohne dass eine frisch geschnittene Fläche^[3a] oder kontinuierliche Bestrahlung^[3c] benötigt wird.

Die hier gezeigte Methode verleiht konventionellen Materialien die Fähigkeit zur Adaption und Photoresponsivität gegenüber alltäglichen Lichtquellen (wie Sonnenlicht). Hierzu wurden nur geringe Mengen eines kleinen, photoschaltbaren Vernetzermoleküls mit einem kommerziell und in großen Mengen erhältlichen Polysiloxan kombiniert. Unser System, das nur aus diesen beiden Komponenten besteht (keine zusätzlichen Additive), heilt autonom unter normalen Umgebungsbedingungen und benötigt keinen kontinuierlichen Eintrag von Energie. Die Eigenschaften dieses nachhaltigen Materials, wie Textur, Farbe und Selbstheilung, können nach Belieben mit einem Lichtstimulus moduliert werden, der als Information reversibel im Material gespeichert wird und die lokale Austauschdynamik kontrolliert. Damit erlaubt Licht eine örtliche Beschleunigung der Austauschkinetik und eine Verstärkung von intrinsischen Materialeigenschaften in einer permanenten, aber dennoch reversiblen Art und Weise. Wir erwarten, dass unsere vielseitige und einfach anzuwendende Methode zur Kontrolle der Kinetik einer reversiblen, kovalenten Reaktion zur Entwicklung von maßgeschneiderten dynamisch-kovalenten Materialien und autonom adaptiven Systemen beitragen wird. Derzeitige Arbeiten in unseren Laboratorien konzentrieren sich auf die Herstellung von verbesserten Photoschaltern, die keine Restreaktivität im verlangsamten Zustand aufweisen und zwischen einem „dynamischen“ und „statischen“ Zustand hin und her geschaltet werden können, was ein tatsächliches „An-aus“-Verhalten ermöglicht und Kriechen in der nicht aktivierten Form unterdrückt.

Danksagung

Wir sind E. Lorenz, T. Garchow, K. Brademann-Jock und P. Fengler für die Hilfe bei den Materialtests, J. Schwarz für die Hochskalierung der Synthese des photoschaltbaren Vernetzers sowie Dr. A. Goulet-Hanssens und Dr. D. J. van Dijken für bereichernde Diskussionen sehr dankbar. Diese Arbeit wurde großzügig durch den ERC (über ERC-2012-STG 308117 „Light4Function“) und die DFG (über SFB 765) unterstützt.

Stichwörter: Adaptive Materialien · Diarylethene · Dynamisch-kovalente Chemie · Photochromie · Selbstheilung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13882–13886
Angew. Chem. **2016**, 128, 14086–14090

- [1] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, 335, 813–817.
- [2] N. Roy, B. Bruchmann, J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 3786–3807.
- [3] Wichtige Beispiele: a) P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, 451, 977–980; b) Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, 463, 339–343; c) M. Burnworth, L. Tang,

- J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, 472, 334–337.
- [4] Wichtige Beispiele: a) X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, 295, 1698–1702; b) K. Imato, M. Nishihara, T. Kanehara, Y. Amamoto, A. Takahara, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1138–1142; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1164–1168; c) H. Ying, Y. Zhang, J. Cheng, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3218.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3276–3289; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3326–3340.
- [6] Übersichtsartikel: a) G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7278–7288; b) R. Göstl, A. Senf, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1982–1996.
- [7] Wichtige Beispiele: a) B. Ghosh, M. W. Urban, *Science* **2009**, 323, 1458–1460; b) Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1660–1663; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1698–1701; c) Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3975–3980.
- [8] Wichtige Beispiele: a) C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, J.-G. Kim, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3982–3984; b) J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 18373; c) S. Radl, M. Kreimer, T. Griesser, A. Oesterreicher, A. Moser, W. Kern, S. Schlögl, *Polymer* **2015**, 80, 76–87.
- [9] Wichtige Beispiele: a) V. Lemieux, S. Gauthier, N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6820–6824; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6974–6978; b) R. Göstl, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8784–8787; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8929–8932.
- [10] M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2003–2024.
- [11] Wichtige Beispiele: a) E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 832–837; b) E. G. Sander, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6154–6162; c) M. Ciacchia, R. Cacciapaglia, P. Mencarelli, L. Mandolini, S. Di Stefano, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 2253–2261.
- [12] D. Wilson, N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5431–5434; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5527–5530.
- [13] G. Vantomme, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16188–16193.
- [14] L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1998**, 2313–2314.
- [15] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 148–184.
- [16] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809–1825.
- [17] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174–12277.
- [18] P. Kovářček, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9446–9455.
- [19] Wichtige Beispiele: a) Y. Zhang, L. Tao, S. Li, Y. Wei, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 2894–2901; b) K. Fukuda, M. Shimoda, M. Sukegawa, T. Nobori, J.-M. Lehn, *Green Chem.* **2012**, 14, 2907–2911; c) L. Greb, H. Mutlu, C. Barner-Kowollik, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1142–1145.
- [20] a) Z. Wei, J. H. Yang, Z. Q. Liu, F. Xu, J. X. Zhou, M. Zrínyi, Y. Osada, Y. M. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 1352–1359; b) C. H. Fox, G. M. ter Hürne, R. J. Wojtecki, G. O. Jones, H. W. Horn, E. W. Meijer, C. W. Frank, J. L. Hedrick, J. M. García, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7417.
- [21] O. R. Cromwell, J. Chung, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6492–6495.
- [22] A. M. Asadirad, S. Boutault, Z. Erno, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3024–3027.

Eingegangen am 31. Mai 2016

Online veröffentlicht am 8. Juli 2016