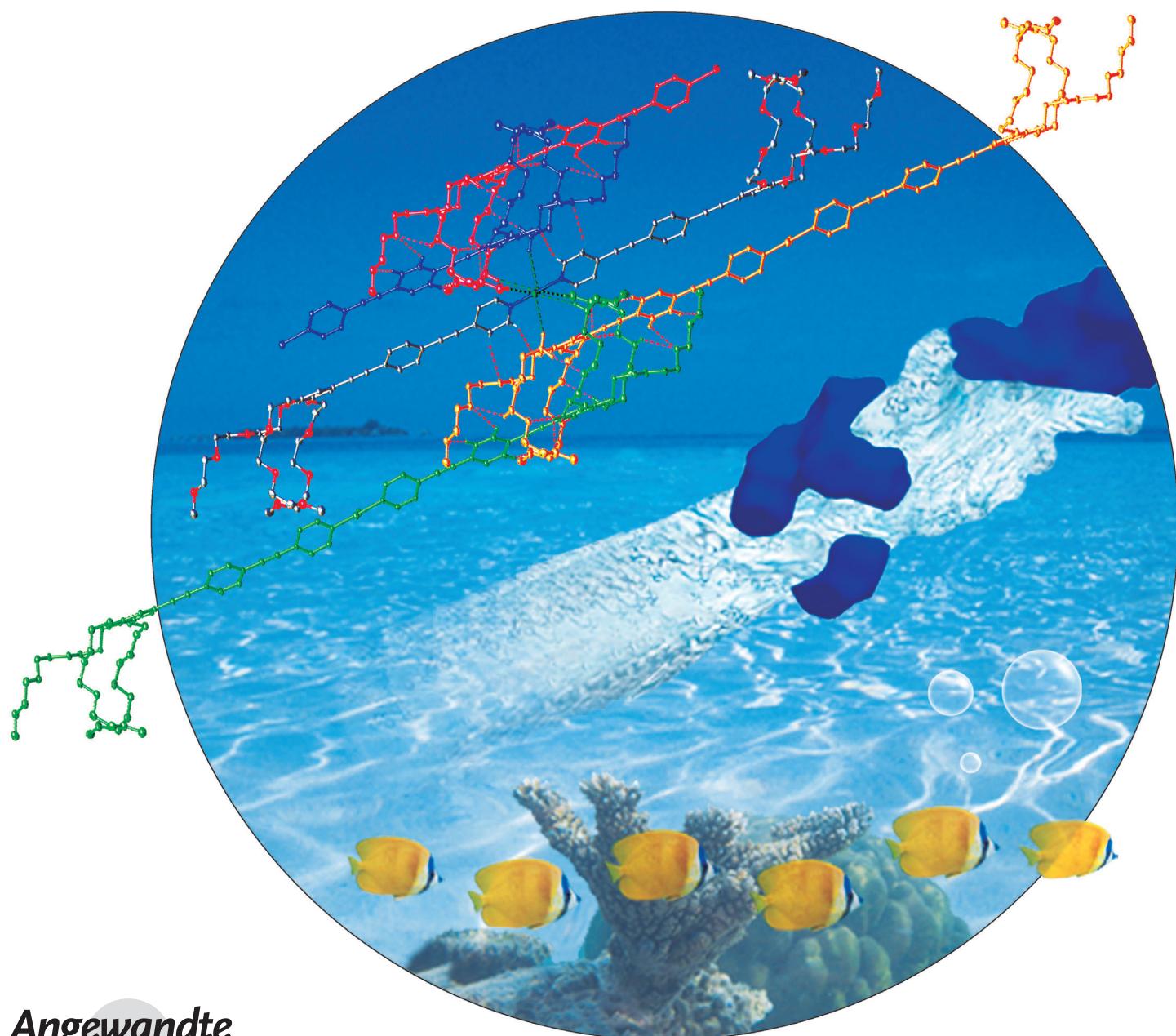


Selbstorganisation und Bildung von (Hydro-)Gelen durch kooperative π - π -Wechselwirkungen und unkonventionelle C-H...X-Wasserstoffbrücken**

Christina Rest, María José Mayoral, Katharina Fucke, Jennifer Schellheimer, Vladimir Stepanenko und Gustavo Fernández*

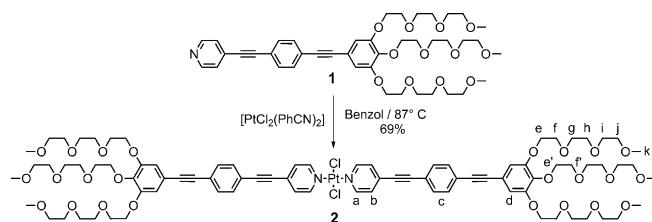


Abstract: Schwache C-H···X-Wasserstoffbrücken stellen bedeutende stabilisierende Kräfte im Bereich des Kristall-Engineerings und der Anionenerkennung in Lösung dar, doch ihr quantitativer Einfluss auf die Stabilisierung von supramolekularen Polymeren oder Gelen blieb bislang unerforscht. Hier berichten wir von einem Oligophenylenethinylen(OPE)-basierten, amphiphilen Pt^{II}-Komplex, der in der Lage ist, in wässrigem sowie polarem Medium supramolekulare, polymere Strukturen zu bilden. Dieser Selbstorganisationsprozess wird durch π - π - und verschiedene schwache C-H···X-Wechselwirkungen induziert, unter Einbeziehung von am Pt^{II}-Zentrum gebundenen Chloratomen, sowie von Sauerstoffatomen und polarisierten Methylengruppen der peripheren Glykolketten. Mithilfe verschiedener experimenteller Verfahren (UV/Vis-, 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie, DLS, AFM, SEM und Röntgenbeugung) kann gezeigt werden, dass das Zusammenspiel von verschiedenen schwachen, nichtkovalenten Wechselwirkungen zu einer kooperativen Bildung von eindimensionalen, selbstorganisierten Strukturen und Gelen führt, wobei die molekulare Anordnung auch im kristallinen Zustand erhalten bleibt.

Das Auftreten verschiedenster schwacher C-H···X-Wechselwirkungen unter Einbeziehung von elektronegativen Atomen, Anionen oder π -Systemen ist ein bedeutendes Phänomen in zahlreichen natürlichen Prozessen, wie z.B. dem Membrantransport, Protein-Ligand-Wechselwirkungen und der Wirkstoff-Rezeptor-Erkennung.^[1] Diese schwachen Wasserstoffbrücken^[2] sind im Bereich des Kristall-Engineerings als bedeutende Wechselwirkungen anerkannt.^[3] In den letzten Jahren wurden C-H···X-Bindungen auch als zusätzliche Bindungsstellen^[4] sowie als relevante, schwache nichtkovalente Interaktionen^[5] in der Anionen-Erkennung durch eigenständige präorganisierte Rezeptoren genutzt. Dagegen ist der Einsatz dieser Kräfte zur Stabilisierung von selbstorganisierten Strukturen in Lösung oder in Gelphasenmaterialien bislang unerforscht.

Hier zeigen wir erstmals, dass kooperative π - π -Wechselwirkungen und verschiedene unkonventionelle C-H···X-Wasserstoffbrücken ausreichend stark sind, um eine supramolekulare Polymerisation und (Hydro-)Gelbildung amphiphiler Pt^{II}-Systeme auszulösen.

Das Design dieses Komplexes gründete ursprünglich darauf, dass an Metallionen gebundene Halogenatome einen ausreichend starken Akzeptor für Wasserstoffbrücken darstellen,^[6] sodass ihre Wechselwirkungen mit polarisierten C-H-Wasserstoffbrückendonoren begünstigt werden.^[7] Kürzlich veröffentlichte Forschungsergebnisse unserer Arbeitsgruppe unterstreichen, dass an Pd^{II}-Ionen koordinierte Chloratome einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung von selbstorganisierten Strukturen leisten können.^[8] Mit diesen Vorkenntnissen entwarfen wir einen amphiphilen Pt^{II}-Komplex **2**, in dem zwei hydrophobe Oligo(phenylenethinylen)(OPE)-Gerüste^[9] mit je drei hydrophilen Triethylenglykol(TEG)-Ketten über terminale Pyridinringe an ein zentrales Pt^{II}-Ion koordinieren (Schema 1).^[10] Unser System erfüllt die oben



Schema 1. Strukturformeln des in dieser Arbeit untersuchten OPE-basierten Liganden (**1**) und des Pt^{II}-Komplexes (**2**).

erwähnten Voraussetzungen, da es neben einer recht ausgedehnten aromatischen Oberfläche eine Cl-Pt^{II}-Cl-Einheit enthält, sowie eine große Anzahl durch elektronegative Sauerstoffheteroatome polarisierte Methylengruppen, die in der Lage sind, einen Beitrag zu schwachen Wasserstoffbrücken zu leisten. Demnach wurde angenommen, dass sich die Moleküle von **2** durch eine Kombination von kooperativen C-H···X- und π - π -Wechselwirkungen zusammenlagern, da das Vorhandensein von sterisch anspruchsvollen Chloratomen und von bis zu sechs sperrigen TEG-Ketten eine parallele Anordnung der Monomere^[11] und somit das Auftreten von metallophilen Pt···Pt-Wechselwirkungen behindert.^[12]

Der amphiphile Pt^{II}-Komplex **2** kann durch eine einfache Komplexierungsreaktion des pyridinbasierten Liganden **1** mit $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in Benzol bei 87°C mit einer Ausbeute von 69% erhalten werden (Schema 1, Charakterisierung siehe Hintergrundinformationen).^[13]

Das Absorptionsspektrum von **1** zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ein Maximum bei 332 nm (Abbildung S1; Hintergrundinformationen). In Wasser jedoch tritt eine schwache, rotverschobene Schulter bei 380 nm auf (Abbildung 1a und S1). Diese Beobachtung, einhergehend mit dem Auftreten einer rotverschobenen, schwachen Fluoreszenzbande (Abbildung S2), deutet auf eine Stapelung der aromatischen OPE-Einheiten hin.^[14] Temperaturabhängige UV/Vis-Studien (3.5×10^{-5} M, 279–327 K, in Wasser) lassen erkennen, dass das Verschwinden der Schulter bei 380 nm bei Temperaturerhöhung von einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 335 zu 326 nm begleitet wird (Abbildung 1a). Die Abkühlungskurve, die sich aus den spektralen Veränderungen während der temperaturabhängigen Experimente bei 300 nm

[*] C. Rest, Dr. M. J. Mayoral, J. Schellheimer, Dr. V. Stepanenko, Dr. G. Fernández
Institut für Organische Chemie und Center for Nanosystems Chemistry, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: gustavo.fernandez@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/lehrstuhlearbeitskreise/fernandez>

Dr. K. Fücke
Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

[**] Wir danken Prof. Frank Würthner für wertvolle Diskussionen und Unterstützung, Ana Reviejo für die Gestaltung der Graphiken und der Humboldt-Stiftung für die finanzielle Unterstützung (Sofja Kovalevskaja Programm).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307806> zu finden.

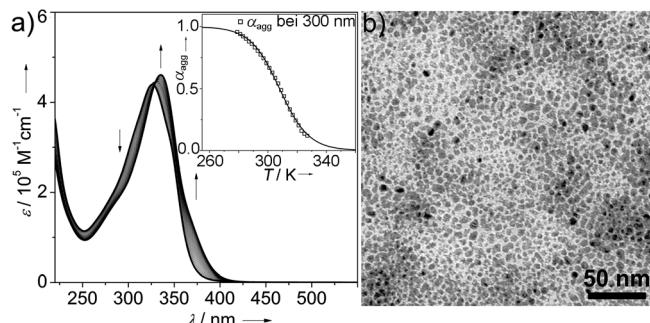


Abbildung 1. a) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von **1** (3.5×10^{-5} M, 279–327 K) in Wasser. Die Pfeile zeigen die spektralen Änderungen mit abnehmender Temperatur an. Einschub: Anteil an aggregierter Spezies (α_{agg}) gegen T und Anpassung der spektralen Änderungen bei 300 nm mit dem isodesmischen Modell. b) TEM-Aufnahme von **1** auf kohlenstoffbeschichtetem Gitter.

ergibt, lässt einen sigmoidalen Verlauf erkennen und zeigt an, dass **1** in Wasser auf nicht-kooperative Weise aggregiert (Abbildung 1 a, Einschub), woraus sich für die Bindungskonstante ein Wert von $4.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ergibt (Abbildung S3 und Tabelle S1).^[15] Die Abwesenheit weiterer intermolekularer Wechselwirkungen, neben der π -Stapelung, scheint für dieses nicht-kooperative Verhalten verantwortlich zu sein, das schließlich zur Bildung von relativ kleinen Aggregaten (ca. 140 nm) führt, wie Messungen der dynamischen Lichtstreuung (DLS) darlegen (Abbildung S4).

Untersuchungen unter dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) lassen die Bildung von wurmförmigen Aggregaten mit einer regelmäßigen Breite (1.8 ± 0.2 nm) und einer Länge im zweistelligen Nanometerbereich erkennen, die sich anschließend zu einem porösen Netzwerk verweben (Abbildung 1 b und S5). Diese Strukturen beruhen vermutlich auf π -Stapelung der OPE-Einheiten, die eine leichte Rotation zueinander aufweisen, um eine sterische Abstoßung zwischen den sperrigen TEG-Ketten zu vermeiden.

Die Koordination des pyridinbasierten Liganden **1** an die Cl-Pt^{II}-Cl-Einheit bringt beachtenswerte Änderungen in den optischen und supramolekularen Eigenschaften mit sich. Die Selbstorganisation des amphiphilen Pt^{II}-Komplexes **2** kann mit bloßem Auge verfolgt werden, da der Übergang der monomeren zur aggregierten Spezies von einem Farbumschlag von schwach zu intensiv Gelb begleitet wird (Abbildung 2 a). UV/Vis-Spektren zeigen einen Übergang bei 350–354 nm in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel, auch bei millimolaren Konzentrationen, bei denen die Moleküle als Monomere vorliegen (Abbildung S6). In Alkoholen und Wasser jedoch intensiviert sich die Farbe der Lösungen von **2** zu einem kräftigen Gelb, und ein rotverschobenes Absorptionsmaximum bei 370 nm tritt auf, was auf die Bildung von selbstorganisierten Spezies zurückzuführen ist (Abbildung 2 a und S6). Über einer bestimmten Konzentration bilden sich in verschiedenen Alkoholen und Wasser stabile, gelbe Gele (siehe Hintergrundinformationen), was höchstwahrscheinlich durch starke solvophobe Interaktionen und effiziente Solvatation der polaren TEG-Ketten von **2** in diesen Medien bedingt wird.

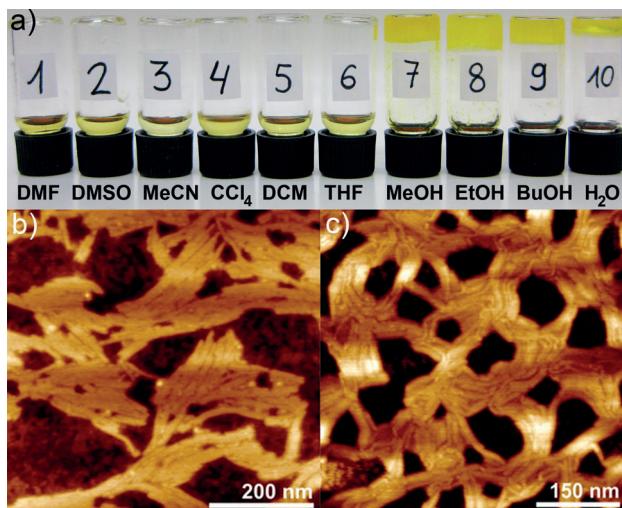


Abbildung 2. a) Farbänderung der Proben bei 9 mM aufgrund des Monomer-Aggregat/Gel-Übergangs von **2** in verschiedenen Lösungsmitteln. AFM-Aufnahmen nach Drop-Casting einer verdünnten Gel-Lösung von **2** in Wasser (b) und Ethanol (c) auf Glimmer.

Abbildungen 2 b,c zeigen AFM-Aufnahmen einer verdünnten Gel-Lösung von **2** in Ethanol (4.9×10^{-3} M) und Wasser (2.2×10^{-3} M) auf Glimmer. Für beide Gele geben die Aufnahmen ein Netzwerk aus langen, flexiblen Nanofasern mit einem Durchmesser von 5.8 ± 0.4 nm und einer Länge von bis zu 500 nm zu erkennen (Abbildung 2 b,c, S7 und S8). Vergleichbare Netzwerke der Aggregate können auch in SEM-Studien beobachtet werden (Abbildung S9 und S10). Die Tatsache, dass sich sowohl die Morphologie der Gelnanofasern als auch die UV/Vis-Spektren der Gelmaterialien in den Alkoholen und Wasser sehr ähnlich sind, weist auf eine analoge Anordnung der monomeren Einheiten von **2** in beiden Medien hin.

Temperaturabhängige UV/Vis-Experimente in Wasser bei 1.02×10^{-5} M lassen erkennen, dass der Übergang bei 370 nm durch Temperaturerhöhung unwe sentliche Veränderungen erfährt, was darauf hindeutet, dass die Moleküle von **2** in diesem Medium stark gebunden sind (Abbildung S11a). Der Grund für den erhöhten Aggregationsgrad von **2** in Wasser im Vergleich zu Ligand **1** liegt vermutlich in der Erweiterung der aromatischen Fläche durch Metallkoordination, einhergehend mit der Beteiligung der Cl-Pt^{II}-Cl-Einheit an intermolekularen Wechselwirkungen. Jedoch ist es möglich, das komplett e Monomer-Aggregat-Gleichgewicht zu verfolgen, indem der wässrige Lösung von **2** die geeignete Menge an Methanol zugegeben wird (siehe Abbildung S11).^[16] Abbildung 3 a zeigt die temperaturabhängigen UV/Vis-Studien von **2** in Methanol/Wasser (70:30) bei 1.28×10^{-4} M. Über 313 K tritt eine Absorption bei 353 nm auf, die charakteristisch für die monomere Spezies ist.

Bei Temperaturerniedrigung nimmt die Intensität dieses Übergangs ab, wobei eine rotverschobene Bande bei 370 nm erscheint, die auf selbstorganisierte Spezies schließen lässt (Abbildung 3 a). Die Abkühlungskurven ($\lambda = 420$ nm; Kühlrate = 0.2 K min^{-1}), die aus diesen Experimenten bei vier verschiedenen Konzentrationen gewonnen werden können, lassen einen deutlich nicht-sigmoidalen Verlauf erkennen und

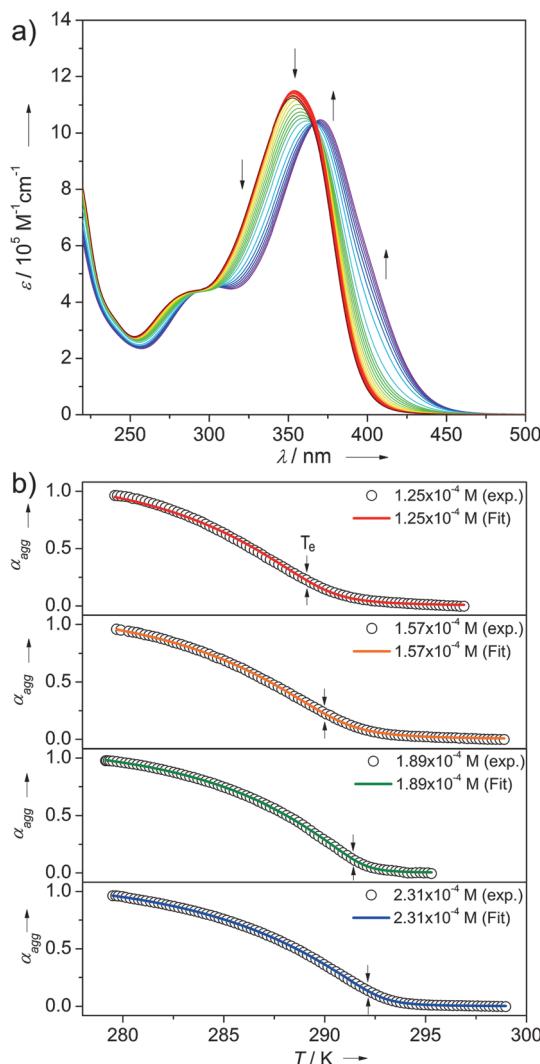


Abbildung 3. a) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von **2** (MeOH/H₂O (70:30), 1.28 × 10⁻⁴ M). Die Pfeile zeigen die spektralen Veränderungen mit abnehmender Temperatur an. b) Abkühlungskurven, die man durch Auftragung der Absorption von **2** in MeOH/H₂O (70:30) bei 420 nm bei vier verschiedenen Konzentrationen erhält. Die farbigen Linien stellen die Kurvenanpassungen mit dem kooperativen ten Eikelder-Markvoort-Meijer-Modell dar.

sprechen für einen Phasenübergang (Abbildung 3b), was eindeutig einen kooperativen supramolekularen Polymerisationsprozess anzeigt.^[17] Eine nähere Analyse der Kurven mithilfe eines kürzlich entwickelten Nukleierungs-Elongations-Modells^[18] brachte exzellente Kurvenanpassungen (Abbildung 3b und S12). Demnach kann der Selbstorganisationsprozess von **2** in einen thermodynamisch ungünstigen Dimerisierungsschritt und einen anschließenden, stark begünstigten Elongationsprozess unterteilt werden. Die Enthalpie der Elongation (ΔH_e) beträgt ca. -120 kJ mol⁻¹, die Werte für die Dimerisierungs- (K_2) sowie Elongationskonstante (K) liegen bei 63.8 bzw. 8 × 10³ M⁻¹, und der Kooperativitätsfaktor (σ), der sich aus $\sigma = K_2/K$ berechnet, beträgt 7.9 × 10⁻³ (Tabelle S3).

Um Informationen über die Triebkraft dieses kooperativen Aggregationsprozesses zu erhalten, wurden 1D- und 2D-

NMR-Studien durchgeführt. Da das ¹H-NMR-Spektrum von **2** in D₂O aufgrund einer starken Aggregation enorm verbreitert ist (Abbildung S14), wurde CD₃OD als Lösungsmittel gewählt. In diesem Medium findet ein ähnlicher Aggregationsprozess wie in Wasser statt (siehe Abbildung S6c), wobei die NMR-Signale jedoch ausreichend scharf sind. Konzentrationsabhängige ¹H-NMR-Spektren (CD₃OD, 400 MHz, 0.4–13 mm, 298 K) weisen bei Konzentrationserhöhung eine gleichzeitige Abschirmung und Verbreiterung aller Signale auf, was darauf hindeutet, dass sowohl die aromatischen als auch die TEG-Einheiten stark in die Bildung der aggregierten Strukturen eingebunden sind. ROESY-NMR-Experimente im Lösungsmittel CD₂Cl₂, in dem **2** in seiner monomeren Form vorliegt, weisen keine Kreuzsignale auf (Abbildung S16). Dagegen treten in CD₃OD tatsächlich mehrere ROESY-Kopplungssignale zwischen Protonen auf, die sich in räumlicher Nähe zueinander befinden (Abbildung S17).^[19] Bei genauerer Betrachtung können eindeutige Kreuzsignale zwischen den Protonen des äußeren Phenylrings (H_d) und den Protonen H_a und H_b der Pyridin-Einheit identifiziert werden (Abbildung 4a). Basierend auf diesem Kopplungsmuster, erweist sich nur die Anordnung der Moleküle als passend, in der eine Cl-Pt^{II}-Cl-Einheit direkt über dem äußeren Phenylring des Moleküls liegt, welches sich in der Stapelung unmittelbar darunter befindet. Zur Stabilisierung dieser Anordnung tragen wahrscheinlich π-π- und Cl-···π-Wechselwirkungen bei, wie in Abbildung 4c deutlich wird. Diese strukturelle Annahme wird von allen im ROESY auftretenden, intramolekularen (H_c···H_d und H_b···H_c) und intermolekularen (H_a···H_c und H_b···H_c) Kreuzsignalen (dargestellt in Rot bzw. Grün in Abbildung 4a) gestützt. Des Weiteren deutet das Auftreten von Kopplungssignalen zwischen den meisten Protonen der TEG-Ketten (H_{c-k}) und den Protonen H_{a-d} (Abbildung 4b) darauf hin, dass die TEG-Ketten eines Monomers die aromatische Fläche eines benachbarten Moleküls umschließen.

Durch langsames Verdampfen einer Aggregatlösung von **2** in Methanol konnten gelbe Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenbeugung geeignet waren. Die erhaltene Kristallstruktur konnte in der triklinischen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst und verfeinert werden und enthält ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit (Tabelle S5 und Abbildung S20).^[20] Das Vorhandensein von sterisch anspruchsvollen Cl-Pt^{II}-Cl- und TEG-Fragmenten zwingt die OPE-Einheiten, sich in einer parallelverschobenen Weise über gestapelte CH···π-Interaktionen zusammenzulagern (Abbildung 5a,b). Diese Anordnung wird durch C-H···Cl- und C-H···O-Wasserstoffbrücken unterstützt (Tabelle S6). Jedes Chlor-Atom ist an bis zu vier C-H···Cl-Interaktionen mit O-CH₂-Gruppen der TEG-Ketten von vier verschiedenen Molekülen beteiligt, was das Wachstum der Struktur in eine Dimension ermöglicht (siehe Abbildung 5a, grün gepunktete Linien). Ein weiteres Wachstum wird durch zahlreiche C-H···O-Wechselwirkungen zwischen den drei TEG-Ketten eines Moleküls und weiteren drei TEG-Ketten einer benachbarten Einheit bedingt. Dies führt zu einem exotischen, „Handschlag“-ähnlichen Ineinandergreifen der Ketten, woran teilweise aromatische C-H-Gruppen (Abbildung 5a, rot gepunktete Linien) beteiligt sind. Diese kristalline Pa-

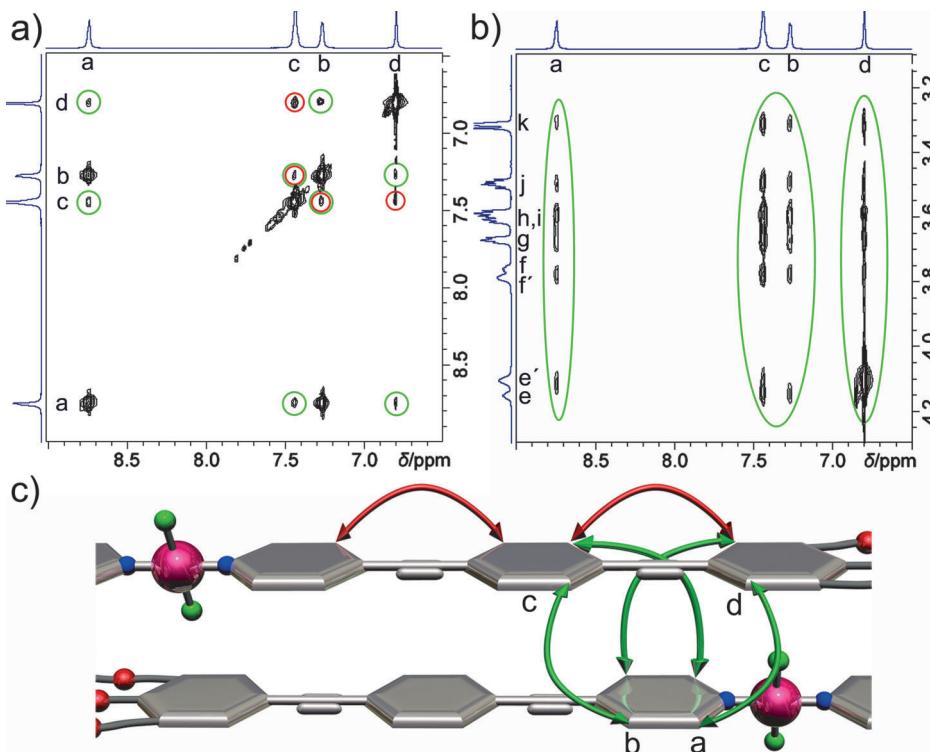


Abbildung 4. a,b) Ausgewählte Bereiche des ROESY-NMR-Spektrums (CD_3OD , 600 MHz, 14.1 mM, 293 K) von **2**. Die roten und grünen Kreise heben die intra- bzw. intermolekularen ROESY-Kopplungssignale hervor. c) Auf ROESY-Studien basierende Modellvorstellung der molekularen Organisation von **2** in den selbstorganisierten Strukturen.

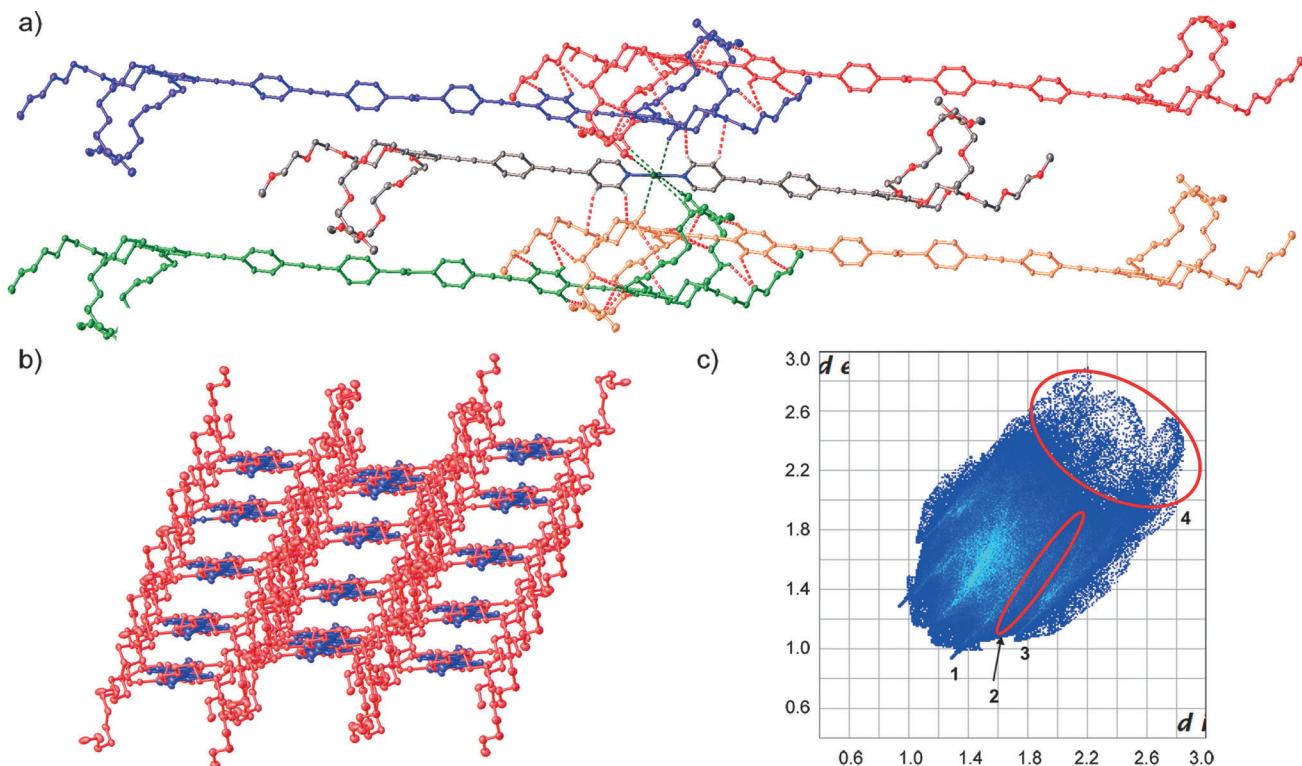


Abbildung 5. a) Packung von **2** aufgrund von C-H...Cl- (grün) und C-H...O-Wasserstoffbrücken (rot). b) Gesamtpackung der Kristallstruktur entlang der OPE-Einheiten betrachtet. OPEs (blau) und TEG-Ketten (rot). C grau, O rot, N blau, Pt dunkelblau, Cl grün, H weiß. Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet, nicht an Wasserstoffbrücken beteiligte Wasserstoffatome in (a) und alle Wasserstoffatome in (b) sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. c) Fingerprint-Diagramm der Hirshfeld-Oberfläche von **2**. Die Farbmarkierung zeigt die Häufigkeit eines bestimmten Abstands an: blau für seltenes und hellgrün für häufiges Auftreten.

ckung stimmt perfekt mit der verschobenen molekularen Anordnung von **2** in Lösung überein und erklärt zudem alle Kreuzsignale zwischen den meisten Protonen der TEG-Ketten ($\text{H}_{\text{e-k}}$) und den Protonen $\text{H}_{\text{a-d}}$ (siehe Tabellen S7–10), die in den ROESY-Studien auftraten. Um die Wechselwirkungen dieses Moleküls zu veranschaulichen, wurde die Hirshfeld-Oberfläche berechnet (Abbildung S21);^[21] das zugehörige Fingerprint-Diagramm ist in Abbildung 5c dargestellt (siehe auch Abbildung S22). Vier Regionen zeigen interessante Merkmale auf: Region 1 stellt C-H...O-Wasserstoffbrücken dar, die insgesamt 16.6 % der Fläche ausmachen. Dieser Prozentsatz ist für eine einzige Art von Wechselwirkungen relativ hoch und macht somit deren Bedeutung für die Selbstorganisation von **2** deutlich. Diese Wechselwirkungen

stellen auch die kürzesten Kontakte dar und können als die stärksten Wechselwirkungen interpretiert werden (siehe Tabelle S6).^[22] Etwas versteckt ist Region 2, die die Nahkontakte für C-H···C- und C-H···π-Wechselwirkungen aufzeigt. Diese Interaktionen sind erheblich länger als die C-H···O-Wasserstoffbrücken und folglich nicht so stark, wobei sie mit 22.3 % auch einen großen Anteil der Oberfläche darstellen. Mit nur 4.5 % der Fläche tragen C-H···Cl-Wechselwirkungen (Region 3) etwas weniger zur Gesamtstabilität der Kristallpackung bei, obgleich sie von der Länge her vergleichbar mit C-H···C-Interaktionen sind. In Lösung und der Gelphase jedoch scheinen diese Kräfte eine bedeutendere Rolle zu spielen, da der Pt^{II}-Komplex **2** eine kooperative Gelbildung zeigt, während die pyridinbasierte OPE-Vorstufe **1**, welcher die Cl-Pt^{II}-Cl-Einheit fehlt, nur kleinere Aggregate auf nicht-kooperative Weise bildet. Region 4 schließlich zeigt, dass die Kristallpackung relativ große Zwischenräume enthält, was auf die Abmessungen und die hohe Flexibilität der monomeren Einheiten zurückzuführen ist.

Zusammenfassend haben wir zum ersten Mal gezeigt, dass kooperative π-π-Wechselwirkungen und eine Vielzahl an unkonventionellen CH···X-Wasserstoffbrücken (X = O, Cl) die Triebkraft für eine supramolekulare Polymerisation und für die Bildung eines (Hydro-)Gels darstellen.^[23] UV/Vis-, NMR- und Röntgenbeugungsstudien belegen, dass die molekulare Anordnung des amphiphilen Pt^{II}-Komplexes **2** in Lösung und im kristallinen Zustand sehr starke Ähnlichkeit aufweist. Den Zusammenhang zwischen der Molekülpakung im Kristall und der Anordnung der Moleküle in Aggregaten zu verstehen, ist derzeit eine der größten Herausforderungen in der Chemie.^[24] Unsere Ergebnisse verdeutlichen, dass CH···X-Wasserstoffbrücken, neben dem Bereich des Kristall-Engineerings und der Anionen-Erkennung, auch für die Bildung von supramolekularen Polymeren und Gelen eine wichtige Rolle spielen.

Eingegangen am 5. September 2013,
veränderte Fassung am 14. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 18. Dezember 2013

Stichwörter: Amphiphile · Kooperativität · π-Konjugierte Systeme · Supramolekulare Polymerisation · X-H-Wasserstoffbrücken

- [1] a) H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 894–906; b) A. V. Jentsch, A. Hennig, J. Mareda, S. Matile, *Acc. Chem. Res.* **2013**, DOI: 10.1021/ar400014r.
- [2] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52–60; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52–59; b) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619–1636; c) B. P. Hay, V. S. Bryansev, *Chem. Commun.* **2008**, 2417–2428.
- [3] a) R. Custelcean, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3675–3685; b) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76; c) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [4] a) H. Maeda, Y. Bando, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4100–4113; b) P. A. Gale, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 216–226; c) P. Ballester,

Chem. Soc. Rev. **2010**, *39*, 3810–3830; d) D. J. Mercer, S. J. Loeb, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3612–3620; e) Y. Hua, A. H. Flood, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1262–1271; f) J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 506–519; g) C.-H. Lee, H. Miyaji, D.-W. Yoon, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2008**, 24–34; h) D.-W. Yoon, D. E. Gross, V. M. Lynch, J. L. Sessler, B. P. Hay, C.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5116–5120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5038–5042; i) Z. R. Laughrey, T. G. Upton, B. C. Gibb, *Chem. Commun.* **2006**, 970–972.

- [5] a) S. Lee, C.-H. Chen, A. H. Flood, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 704–710; b) Y. Li, A. Flood, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2689–2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2649–2652; c) S. S. Zhu, H. Staats, K. Brandhorst, J. Grunenberg, F. Gruppi, E. Dalcanale, A. Lützen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 800–804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 788–792.
- [6] G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 653–654.
- [7] F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5979–5989.
- [8] M. J. Mayoral, C. Rest, J. Schellheimer, V. Stepanenko, R. Albuquerque, G. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2148–2151.
- [9] OPEs bilden in Lösung verschiedenste supramolekulare Strukturen. Siehe z.B.: a) A. Gopal, M. Hifsdheen, S. Furumi, M. Takeuchi, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10657–10661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10505–10509; b) A. Gopal, R. Varghese, A. Ajayaghosh, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2061–2067; c) F. García, L. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 734–742; d) F. Wang, M. A. J. Gillissen, P. J. M. Stals, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11761–11770; e) A. Florian, M. J. Mayoral, V. Stepanenko, G. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14957–14961; f) S. Mahesh, R. Thirumalai, S. Yagai, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, *Chem. Commun.* **2009**, 5984–5986.
- [10] Neuere Beispiele von amphiphilen Pt^{II}-Systemen: a) L.-B. Xing, S. Yu, X.-J. Wang, G.-X. Wang, B. Chen, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10886–10888; b) J. Wang, Y. Chen, Y.-C. Law, M. Li, M.-X. Zhu, W. Lu, S. S.-Y. Chui, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3011–3019; c) C. Po, A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12136–12143; d) W. Lu, Y. Chen, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7757–7761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7621–7625; e) V. W.-W. Yam, Y. Hu, K. H.-Y. Chan, C. Y.-S. Chung, *Chem. Commun.* **2009**, 6216–6218.
- [11] Pt···Pt-Wechselwirkungen werden erschwert, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten an das Pt^{II}-Zentrum gebunden sind. Siehe z.B.: X.-D. Xu, J. Zhang, L.-J. Chen, X.-L. Zhao, D.-X. Wang, H.-B. Yang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1659–1667.
- [12] Sterisch zugängliche Pt^{II}-Komplexe bilden in Lösung verschiedene supramolekulare Strukturen bzw. Gele durch Pt···Pt-Wechselwirkungen. Siehe z.B.: a) A. Y.-Y. Tam, V. W.-W. Yam, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1540–1567; b) J. Zhang, C.-Y. Su, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1373–1408; c) K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 424–434; d) M.-O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1960–2004.
- [13] Die Synthese des Liganden **1** findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [14] H.-J. Kim, T. Kim, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 72–82.
- [15] a) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584; b) T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754; c) D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471–3491.
- [16] Bei einem MeOH/H₂O-Verhältnis von 60:40 oder 50:50 kann bei Temperaturerhöhung kein kompletter Übergang von ag-

gregierter zu monomerer Spezies beobachtet werden; bei 80:20 liegt der Komplexe nur teilweise aggregiert vor (Abbildung S11).

- [17] *Supramolecular Polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Ciferri), Taylor Francis, New York, **2005**.
- [18] a) H. M. M. ten Eikelder, A. J. Markvoort, T. F. A. de Greef, P. A. J. Hilbers, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5291–5301; b) A. J. Markvoort, H. M. M. ten Eikelder, P. A. J. Hilbers, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 509–517.
- [19] Wenn **2** direkt in CD_3OD gelöst wird, ist anfangs ein scharfes ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten. Während der für ROESY benötigten Messzeit (30–180 min) wird die Probe jedoch viskos und Signalverbreiterung tritt auf (Abbildung S14a), was auf die starke Neigung von **2** zur Gelbildung zurückzuführen ist. Um dies zu vermeiden, wurde **2** (18 mg) zunächst in einer geringen

Menge (0.05 mL) CD_2Cl_2 gelöst, welches anschließend wieder entfernt wurde, um einen trockenen Film zu erhalten. Die Zugabe von 0.6 mL CD_3OD brachte schließlich eine klare, stabile Lösung.

- [20] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [21] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
- [22] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, OUP, Oxford, **1997**.
- [23] In letzter Zeit wurden auch Halogenbrücken für die Bildung von Gelen genutzt. Siehe: L. Meazza, J. A. Foster, K. Fucke, P. Metrangolo, G. Resnati, J. W. Steed, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 42–47.
- [24] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.