



Ein Supermolekül mit minimaler Metallbesetzung basierend auf einem fünffach-symmetrischen Baustein

Jana Schiller, Eugenia Peresypkina, Alexander V. Virovets und Manfred Scheer*

Prof. Maurizio Peruzzini zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Ein beispielloses, kationisches Supramolekül $[(Cp''Fe(\eta^5-P_5))_{12}(CuNCMe)_8]^{8+}$ mit einem Durchmesser von 2.66 nm wurde erstmals selektiv als Salz des schwach koordinierenden Anions $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse, PXRD, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Sein Kern enthält die kleinstmögliche Anzahl von Cu-Atomen zur Bindung an 12 Pentaphosphaferrocen-Einheiten und Bildung eines Supramoleküls mit Fullerene-Topologie, das, aus topologischer Sicht, zugleich das einfachste Homolog innerhalb der Familie der Metall-defizitären Pentaphosphaferrocen-basierten Supramoleküle $[(Cp^RFe(\eta^5-P_5))_{12}(CuX)_{20-n}]$ repräsentiert. Die höchste Anzahl bisher realisierbarer vakanter Metallpositionen (12) zwischen cyclo-P₅-Ringen machen diese Verbindung zu einem geeigneten Ausgangsstoff für potentielle innere und äußere Modifikationen des Kerns sowie für Funktionalisierungen mittels Substitution labiler Acetonitril-Liganden.

Riesige, selbstorganisierte, auf Metallkationen und starren zwei- oder mehrzähligen organischen Liganden basierende Supramoleküle stoßen seit gut 10 Jahren auf wachsendes Interesse.^[1] Sie repräsentieren eine attraktive Kombination von Löslichkeit und Funktionalität wie beispielsweise die selektive Umhüllung von Enantiomeren sowie eine katalytische bzw. photochemische Aktivität.^[2] Im Allgemeinen enthalten diese Supramoleküle Dutzende von Metallatomen in ihren hohlen Kernen, so z.B. sphärisches $[Pd_{30}(L1)_{60}](BF_4)_{60}$, $[Pd_{48}(L1)_{96}](BF_4)_{60}$ ($L1 =$ Selenophen-basierter Spacer), oktaedrisches $[M_{24}\{\text{pyrogallol}[4]\text{aren}\}_6]$ ($M = \text{Cu, Fe, Mg, V}$) oder ikosaedrisches $[M_{48}\{\mu_3\text{-}L2\}_{18}[\text{TC4A}]_{12}]$ ($M = \text{Co, Ni; H}_4\text{TC4A} = p\text{-}tert\text{-Butylthiacalix}[4]\text{aren; L2} = (1H\text{-tetrazol-1-}$

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13647–13650

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202004988

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202004988

yl)isophthalat] (Abbildung S14 in den Hintergrundinformationen).^[3] Obgleich normalerweise alle für die Metallkationen vorgesehenen Positionen im Supramolekül vollständig besetzt sind, ist es trotzdem durchaus vorstellbar, dass einige dieser Metallkationen fehlen, ohne dass dadurch die Intaktheit des Kerns des Supramoleküls in irgendeiner Weise beeinträchtigt wäre. Solche „Metall-defizitären“ Supramoleküle dürften als Ausgangsstoff für die Darstellung von Supramolekülen aus verschiedenen Metallen mittels anschließender Sättigung vakanter Koordinationsplätze mit Heterometallen von Interesse sein, weil durch sie die Möglichkeit eröffnet wird, die komplettene Ladung/Spinzustand des Supramoleküls oder die elektronische Struktur der Spacer maßzuschneidern. Darüber hinaus werden Variationen durch zusätzliche, an heterometallische Positionen koordinierte Liganden möglich. Nichtsdestoweniger wurden generelle Prinzipien für die Darstellung solcher metaldefizitärer Supramoleküle bis jetzt nicht entwickelt.

Während unserer Untersuchungen zur Koordinationschemie von Polyphosphor-Ligandkomplexen wie beispielsweise der der Pentaphosphaferroocene, $[(Cp^RFe(\eta^5-P_5))]$ ($Cp^R = C_5(CH_2Ph)_5$ (Cp^{Bn} , **1a**), $C_5(CH_3)_5$ (Cp^* , **1b**), $1,3-C_5H_3tBu_2$ (Cp'' , **1c**)) fanden wir einen Weg, um verschiedene riesige Supramoleküle mit einer Größe von 4.6 nm über die Koordination von Cu-Kationen an P-Atome der cyclo-P₅-Ringe herzustellen.^[4] In der homologen Familie von Supramolekülen der Formel $[(Cp^RFe(\eta^5-P_5))_{12}(CuX)_{20}]$ (**2**: $Cp^R = Cp^*$, Cp^{Bn} ; X = Cl, Br, Abbildung 1a) koordinieren alle Phosphoratome aller cyclo-P₅-Ringe an Cu-Kationen und bilden idealerweise einen 80-Vertex- $\{Cu_{20}P_{60}\}$ -Kern mit Fullerene-I_h-C₈₀-Topologie und einer pentagonalen, dodekaedrischen Anordnung von Cu-Ionen (Abbildung 1b). Allerdings zeigte eine umfassende Studie von **1a**- und **1b**-basierten Supramolekülen im Festzustand und in Lösung, dass einige der $\{CuX\}$ -Positionen statistisch unbesetzt sind. Daher kristallisiert eine feste Lösung von verschiedenen $[(\mathbf{1a})_{12}(CuX)_{20-n}]$ *n*-vakanten Supramolekülen mit $0 < n < 4.8$ im Festzustand aus, anstelle einer einzigen Verbindung.^[4f] Es stellt sich nun die Frage, wie eine einzige Verbindung selektiv erhalten werden kann, die einem Supramolekül mit einem gegebenem *n* entspricht. Und welcher ist der maximal erreichbare Wert des Metaldefizits *n*?

Alle gegenwärtig bekannten 80-Vertex-Supramoleküle $[(\mathbf{1})_{12}(CuX)_{20-n}]$ sind aufgrund vorhandener, kupfergebundener Halogenidanionen X neutral und besitzen eine ähnliche Größe und Form, wie sie durch die substituierten Cyclopentadienyl-Liganden der 12 Einheiten von **1** vordefiniert sind. Augenscheinlich ist dies der Grund dafür, dass diese leicht

[*] J. Schiller, Dr. E. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg
Universitätsstr. 31, 93053 Regensburg (Deutschland)

E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Homepage: <https://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/startseite/index.html>

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202004988> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

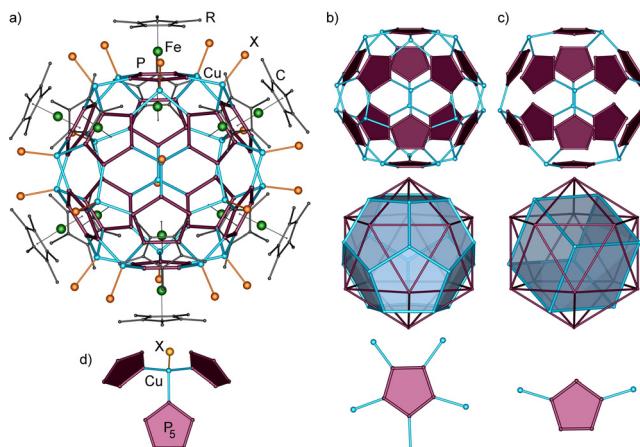


Abbildung 1. a) Sphärisches Supramolekül $\left[\{\text{Cp}'\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}(\text{CuX})_{20}\right]$ (2), b) sein anorganischer Kern $\{\text{Cu}_{20}\text{P}_{60}\}$, die entsprechende ikosaedrische Darstellung von *cyclo*- P_5 -Einheiten und die dodekaedrische für Kupfer und die Koordinationsform von *cyclo*- P_5 -Einheiten. c) Hypothetischer 12-facher Metall-defizitärer $\{\text{Cu}_8\text{P}_{60}\}$ -Kern und seine jeweilige polyedrische Darstellung. d) Koordinationsumgebung von Cu.

zusammen auskristallisieren. Gleichzeitig hat die molekulare Modellierung dieser sphärischen Systeme gezeigt, dass 8 die minimal notwendige Anzahl an Kupfer(I)-Kationen darstellt, um eine Kugel dieser Gesamtgröße in würfelähnlicher Anordnung (Abbildung 1c) zusammenzuhalten, was zu 20–8 = 12 vakanten Metallpositionen führt. Nach zahlreichen präparativen Versuchen kamen wir zunächst zum Ergebnis, dass eine solche supervakante Kugel sowohl für das **1a**/CuX- als auch für das **1b**/CuX-System nicht zugänglich ist.^[4b,f]

Einer der möglichen Zugänge zur Kontrolle der Bildung einer Cu-defizitären Kugel mit vorgegebenem n führt über positiv geladene Analoga der Supramoleküle **2** unter Verwendung von schwach koordinierenden Anionen (WCAs). Da die Stabilität der ionischen Struktur stark vom wechselseitigen Verhältnis von Größe und Ladung der Ionen (im vorliegenden Fall als Funktion von n) abhängt, ist davon auszugehen, dass die Größe des WCA eine wesentliche Rolle spielt. Erstens erfordert jede zusätzliche Metallposition ein zusätzliches Gegenanion und außerdem können verschiedene $\left[\{\mathbf{1}\}_{12}\text{Cu}_{20-n}\right]^{(20-n)+}(\text{WCA}^-)_{20-n}$ -Salze bei großem WCA nicht im selben Strukturtyp kristallisieren. Daher ist es möglich, eine unerwünschte Kokristallisation von Salzen mit unterschiedlichen n zu verhindern. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass unterschiedliche Salze auch unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen, was eine teilweise Kristallisation ermöglicht. Zweitens kann der Grad des Metaldefizits bis zu einem gewissen Ausmaß über die Größe des WCA kontrolliert werden, weil nur eine begrenzte Anzahl von großen Anionen vielfach geladene Kationen umgeben kann, wodurch wiederum Anion-Anion-Abstoßungen vermieden werden. Daher kann ein größeres WCA zu einem höheren Grad an Metaldefizit führen. Aufbauend auf diesen Beobachtungen berichten wir hier über die Synthese eines Cu-Salzes eines sterisch sehr anspruchsvollen WCA $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ (Teflonat, TEF) mit $[\text{Cp}'\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1c**), wobei eine Isolierung des achtfach positiv (8+) geladenen Supramoleküls $[(\mathbf{1c})_{12}\{\text{CuNCMe}\}_8](\text{TEF})_8$ (**3**, Abbildung 2b) mög-

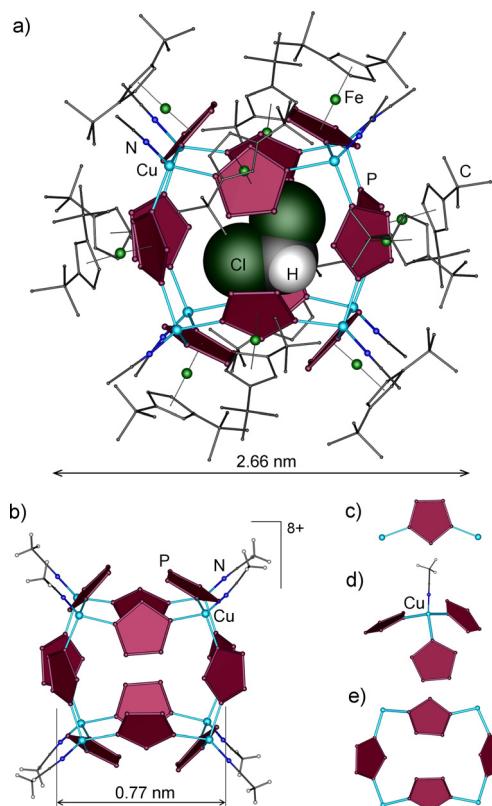


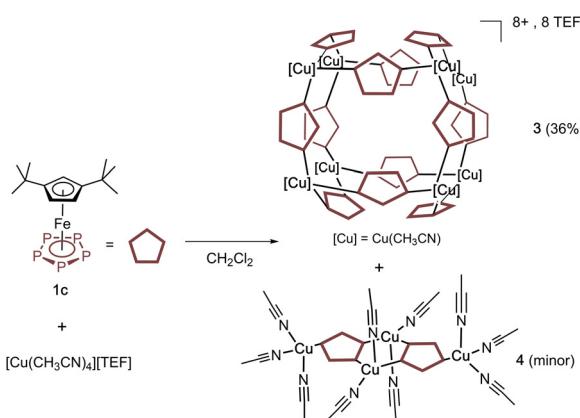
Abbildung 2. a) Die kationische supramolekulare Anordnung von **3**: b) der 68-Vertex, würfelähnliche anorganische Kern, c) 1,3-Koordinationsform der **1c** Einheit, d) Koordinationsumgebung von Cu und e) 18-gliedriger $[\text{Cu}_4\text{P}_{14}]$ -Ring.

lich wurde, das den ersten metaldefizitären 68-Vertex- $\{\text{Cu}_8\text{P}_{60}\}$ -Kern mit der kleinstmöglichen Anzahl von Kupferatomen besitzt, die ausreichend ist, um 12 *cyclo*- P_5 -Einheiten zu binden, wie für die Fullerene-Topologie notwendig.^[4b,f]

Die Reaktion von zwei Äquivalenten von **1c** mit drei Äquivalenten von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**2**) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur führte zur Bildung einer olivgrünen Lösung. Die Überschichtung dieser Lösung mit *n*-Pentan ergab grüne Oktaeder von $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1.25}@\{(\text{Cp}'\text{FeP}_5)_{12}\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_8\}_8\}(\text{TEF})_8$ (**3**, Schema 1) und grüne Platten von $[(\text{Cp}'\text{FeP}_5)_2\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{CN})_{10}](\text{TEF})_4$ (**4**). Durch Änderung der Stöchiometrie dieser Reaktion konnte lediglich das Verhältnis von **3** zu **4** variiert werden, wobei **3** immer das Hauptprodukt repräsentiert.

Erstaunlicherweise bildete sich **3** selektiv während eines ersten, allerdings erfolglosen Versuchs, die freien Koordinationsstellen an den *cyclo*- P_5 -Einheiten mit Ni^0 -Einheiten durch Zugabe von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) zum Reaktionsgemisch zu füllen. Innerhalb nur weniger Minuten fiel schwarzes metallisches Ni aus. Nach der Filtrierung und Überschichtung der olivgrünen Lösung mit *n*-Pentan konnte **3** in moderater Ausbeute isoliert werden. Seine Phasenreinheit wurde durch PXRD bestätigt (vgl. Abbildung S12 in den Hintergrundinformationen).

Verbindung **3** kristallisiert in Form grüner Oktaeder in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** ergab einen 68-Vertex-Ball $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)@$



Schema 1. Die Reaktion von **1c** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{[TEF]}$ (**2**), die zu **3** führt.

$[(\text{Cp}'\text{Fe}(\eta^5:\eta^1,\eta^1-\text{P}_5))_{12}\text{Cu}_8]^{8+}$ (Abbildung 2), der aus 12 Einheiten von **1c** besteht, die als Ikosaeder angeordnet sind, in dem Cu^I-Ionen systematisch acht von 20 der zur Verfügung stehenden trigonalen Flächen abdecken (Abbildung 1c). Die verbleibenden 12 trigonalen Flächen liefern sechs 18-gliedrige Ringe $\{\text{Cu}_4\text{P}_{14}\}$, die einer Fläche eines darunterliegenden Würfels des anorganischen Kerns entsprechen (Abbildung 2e). Jeder dieser Ringe teilt sich eine Kante mit vier analogen Ringen und verfügt über zwei Positionen, die potentiell für die weitere Metallkoordination zur Verfügung stehen. Jeder *cyclo*-P₅-Ligand koordiniert an Cu in 1,3-Position mit Cu-P-Abständen von 2.287(2)–2.314(2) Å und P-Cu-P-Bindungswinkeln von 99.53(8)–103.80(8)°. Eine sphärische Anordnung, die lediglich aus zweifach koordinierten Einheiten von **1** besteht, war zwar vorhergesagt, zuvor aber niemals beobachtet worden.^[4b,f] Die Cu-Atome sind tetraedrisch durch drei Einheiten von **1c** und ein Acetonitril-Molekül (Cu–N: 1.98(1)–1.974(7) Å, Abbildung 2d) koordiniert. Die zweifach-koordinierte Pentaphosphaferrocen-Einheit erlaubt eine eingeschränkte Rotation um alle Cu-P-Koordinationsbindungen und liefert damit eine gewisse Anpassung an den anorganischen Kern. Die Cu···Cu-Abstände in dieser würfelähnlichen Anordnung betragen 7.53–7.59 Å, was auf eine gewisse Deformierung des Kerns entlang einer der Körperdiagonalen hindeutet.

Eine weitere Besonderheit des anorganischen Kerns ist eine für einen Gast zugängliche innere Kavität von 0.77 nm (Abbildung 2). In **3** wird die Kavität statistisch durch eine oder zwei CH₂Cl₂-Moleküle besetzt. Daher scheint die Aufnahme kleiner Gastmoleküle möglich zu sein.^[4f,5]

Das metalldefizitäre Supramolekül besitzt einen äußeren Durchmesser von 2.66 nm, der doppelt so groß ist wie ein TEF-Anion (1.32 nm).^[6] Die Anforderungen an das Ladungsgleichgewicht in **3** schreiben zwingend ein Verhältnis von 1:8 des Supramoleküls zu den TEF-Anionen in den Außensphären vor. Daher ist jedes Supramolekül durch TEF-Anionen und CH₂Cl₂-Lösungsmoleküle vollständig von jeglichen Wechselwirkungen mit benachbarten Supramolekülen isoliert (Abbildung S11 in den Hintergrundinformationen).

Es ist bemerkenswert, dass die Bildung von **3** nicht von metallreicheren $[(\mathbf{1b})_{12}[\text{CuNCMe}]_{8+m}]^{8+m}$ -Salzen begleitet

wird. Es kann sein, dass diese Phasen mit $m > 0$ aufgrund der elektrostatischen Abstoßung von $8 + m$ großen Anionen pro Supramolekül im Kristall weniger begünstigt sind.

Das Nebenprodukt **4** kristallisiert in Form grüner Platten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}'\text{Fe}(\eta^5:\eta^1,\eta^1-\text{P}_5))_{12}\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{CN})_{10}](\text{TEF})_4$ (**4**) (Abbildung 3) sind tetrakationische Dimere von sterisch anspruchsvollen TEF-Anionen und Lösungsmolekülen umgeben. Die Komplexe $[(\mathbf{1c})_2\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{CN})_{10}]^{4+}$ bestehen aus zwei Einheiten von **1c**, die drei Kupferkationen in 1,2,4-Anordnung koordinieren. Zwei Cu^I-Ionen sind jeweils von zwei Einheiten von **1c** koordiniert und bilden einen viergliedrigen $\{\text{Cu}_2\text{P}_4\}$ -Ring mit Cu-P-Bindungslängen von 2.2592(9)–2.278(1) Å und P-Cu-P-Winkel von 107.11(4)–108.13(4)°, die sich damit im normalen Bereich befinden.^[7] Zwei Acetonitril-Liganden koordinieren an die Kupferionen zur Komplettierung ihrer tetraedrischen Umgebung und weisen Cu-N-Bindungslängen von 1.997(3)–2.019(3) Å auf. Zwei weitere Cu-Kationen sind an den *cyclo*-P₅-Ring an Position 4 koordiniert (Cu–P: 2.216(1)–2.224(1) Å). Ihre Koordinationssphäre ist von drei Acetonitril-Liganden mit Cu-N-Bindungslängen von 1.974(3)–2.008(3) Å abgesättigt (Abbildung 3).

Das Supramolekül **3** und das Nebenprodukt **4** sind in CH₂Cl₂ leicht löslich, in anderen gängigen Lösungsmitteln wie beispielsweise THF, Toluol und *n*-Pentan hingegen völlig unlöslich. In Donor-Lösungsmitteln wie CH₃CN sind **3** und **4** gut löslich, allerdings auf Kosten partieller Fragmentierung. Daher wurden alle Charakterisierungen in Lösung in einem Gemisch aus CH₂Cl₂(CD₂Cl₂)/CH₃CN(CD₃CN) durchgeführt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt drei Singulets für die H-Atome von Cp' bei 4.12 ppm (2H), 3.98 ppm (1H) und 1.18 ppm (18H). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3** konnten fünf Signale für die Cp'-Liganden detektiert werden (31.35 ppm, 32.90 ppm, 72.37 ppm, 73.94 ppm, 111.84 ppm). Die Signale in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind, im Vergleich zu unkoordiniertem **1c**, alle leicht tieffeldverschoben, was für ein dynamisches Verhalten von **3** in Lösung spricht. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **3** zeigt für den koordinierten *cyclo*-P₅-Ligandkomplex **1c**, im Vergleich zu freiem **1c** (168.9 ppm), ein hochfeldverschobenes Singulett bei 163.2 ppm. Die ESI-Massenspektren weisen Peaks für die kationischen Fragmente $[(\mathbf{1c})_2\text{Cu}]^+$, $[(\mathbf{1c})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ auf. Beide Verbindungen sind im Festzustand tagelang luft- und lichtstabil, zerfallen jedoch in Lösung an Luft innerhalb von Stunden.

Zusammenfassend berichteten wir über einen neuartigen Zugang zu metalldefizitären Pentaphosphaferrocen-basierten Supramolekülen, der auf der Verwendung von WCAs als

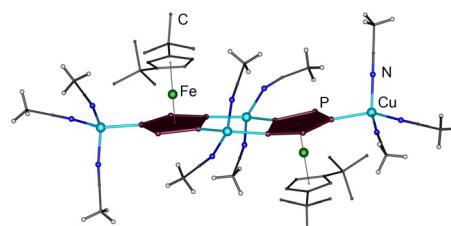


Abbildung 3. Die Molekülstruktur des tetraedrischen Dimers in **4**.

Gegenanionen basiert und die Kontrolle des Metaldefizits des anorganischen Kerns ermöglicht. Auf diese Weise wurde das hohle Supramolekül **3** erhalten, das auf 12 *cyclo-P₅*-Ringen und der bis dato kleinstmöglichen Anzahl (acht) von Münzmetallatomen, die labile Acetonitril-Liganden tragen, basiert. Diese Eigenschaften eröffnen die potentielle Verwendung dieses aussichtsreichen multifunktionalisierbaren Ausgangsstoffes in der supramolekularen Chemie, was jedoch nicht im Fokus dieses ersten Berichts über die grundsätzliche Zugänglichkeit solcher metalldefizitären Sphären stand. Zukünftige Perspektiven sind: (i) Das Vorhandensein von 12 präzedenzlosen freien Metallpositionen macht solche Sphären zu interessanten Ausgangsstoffen für die weitere Substitution des Supramoleküls durch Heterometalle oder Metallkomplexe; (ii) die zentrale Kavität von 0.77 nm, die für kleine Moleküle zugänglich ist, ermöglicht innere Funktionalisierungen; (iii) die endständigen Acetonitril-Liganden könnten durch verschiedene verbrückende N-Donor-Liganden substituiert werden, was den Weg zu ausgedehnten Netzwerken aus Supramolekülen eröffnet. Mit Blick auf die Beschaffenheit der entsprechenden Cp-Liganden bzw. der Münzmetalle bedarf dieser Zugang in Zukunft noch einer Feinjustierung und sollte auf jegliche Art von Supramolekülen, deren Kerne aus Metallkationen und neutralen, mehrzähligen Liganden aufgebaut sind, ausgeweitet werden.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung. Teile dieser Forschung (Projekte II-20180597 und I-20190225) wurden auf PETRA III bei DESY, einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft (HGF), durchgeführt. Wir danken Dr. Martin Tolkiehn und Dr. Sofiane Saouane für ihre Unterstützung hinsichtlich des Einsatzes der Beamlines P24 bzw. P11 sowie Christian Klmas (Universität Regensburg) für die Durchführung von PXRD-Messungen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Kupfer · Pentaphosphaferrocen · Schwach koordinierende Anionen · Selbstorganisation · Supramolekülchemie

- [1] a) F. J. Rizzuto, L. K. S. von Krbek, J. R. Nitschke, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 204–222; b) M. Han, D. M. Engelhard, G. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860; c) P. S. Bols, H. L. Andersson, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2083–2092; d) M. D. Ward, C. A. Hunter, N. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2073–2082; e) C. M. Hong, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2447–2455.

- [2] a) T. R. Schulte, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5562–5566; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5618–5622; b) Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4497–4500; c) R.-J. Li, J. J. Holstein, W. G. Hiller, J. Andréasson, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2097–2103; d) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, *316*, 85–88; e) Y. Ueda, H. Ito, D. Fujita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6090–6093; f) R.-J. Li, M. Han, J. Tessarolo, J. J. Holstein, J. Lübben, B. Dittrich, C. Volkmann, M. Finze, C. Jenne, G. H. Clever, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 378–383.

- [3] a) D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563–567; b) C. Zhang, R. S. Patil, C. Liu, C. L. Barnes, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2920–2923; c) K. Su, M. Wu, D. Yuan, M. Hong, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4941–4946; d) D. Geng, X. Han, Y. Bi, Y. Qin, Q. Li, L. Huang, K. Zhou, L. Song, Z. Zheng, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8535–8541.

- [4] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) E. Peresypkina, C. Heindl, A. Virovets, M. Scheer in *Structure and Bonding, Bd. 174* (Hrsg.: S. Dehnen), Springer International Publishing, Switzerland, **2016**, S. 321–373; c) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. Peresypkina, A. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100; d) C. Heindl, E. Peresypkina, A. V. Virovets, I. S. Bushmarinov, M. G. Medvedev, B. Krämer, B. Dittrich, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13237–13243; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13420–13426; e) H. Brake, E. Peresypkina, C. Heindl, A. V. Virovets, W. Kremer, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2940–2944; f) F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. Gschwind, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6208–6214.

- [5] a) E. Peresypkina, C. Heindl, A. Virovets, E. Mädl, H. Brake, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2503–2508; b) E. Peresypkina, C. Heindl, A. Schindler, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, M. Scheer, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 735–741; c) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; d) A. Schindler, C. Heindl, G. Balazs, C. Groeger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835.

- [6] Der Außendurchmesser im Supramolekül **3** wird als der Abstand zwischen den H-Atomen der beiden am weitesten voneinander entfernten Cp''-Liganden zzgl. den doppelten Van-der-Waals-Radien von H (1.2 Å) berechnet. Der Außendurchmesser des TEF-Anions wird als der Abstand zwischen H-Atomen der beiden am weitesten voneinander entfernten F-Atome (1.47 Å) berechnet. Die Größe des Hohlraums in **3** wird als der Abstand zwischen den Schwerpunkten jeder einzelnen *cyclo-P₅*-Einheit und dem Schwerpunkt des Knoten abzüglich des doppelten Van-der-Waals-Radius von P (1.8 Å) berechnet, gemäß: M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

- [7] a) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179; b) M. Elsayed Moussa, M. Piesch, M. Fleischmann, A. Schreiner, M. Seidl, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16031; c) A. Cavaillé, N. Saffon-Merceron, N. Nebra, M. Fustier-Boutignon, N. Mezailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1874; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1892.

Manuskript erhalten: 6. April 2020

Akzeptierte Fassung online: 24. April 2020

Endgültige Fassung online: 26. Mai 2020