

**Selbstorganisation**
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12132–12142

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202103178

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202103178

# Die Dreikomponenten-Selbstorganisation ändert ihre Richtung: Ein Sprung von einfachen Polymeren zu 3D-Netzwerken sphärischer Wirt/Gast-Aggregate

Eugenia Peresyphkina, Kevin Grill<sup>†</sup>, Barbara Hiltl<sup>†</sup>, Alexander V. Virovets, Werner Kremer, Jan Hilgert, Wolfgang Tremel und Manfred Scheer\*

Professor Peter Klüfers zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Eintopf-Selbstorganisationsreaktionen des Polyphosphor-Komplexes  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  (**A**), des Münzmetallsalzes  $AgSbF_6$  und flexibler aliphatischer Dinitrile  $NC-(CH_2)_xCN$  ( $x=1-10$ ) geben 1D-, 2D- und 3D-Koordinationspolymere. Die siebengliedrige Kette eines Dinitrils wurde experimentell als Grenze für das Selbstorganisationssystem zur Erzeugung verschiedenartiger Produkte detektiert. Bei  $x < 7$  werden ausschließlich verschiedene, eher einfache Polymere gebildet, die entweder 0D- oder 1D-Ag/A-Strukturmotive besitzen, die durch Dinitril-Linker verbunden sind, während bei  $x \geq 7$  die Selbstorganisation zu völlig neuen außergewöhnlichen, durch Nitrile verbundenen 3D-Netzwerken nano-dimensionierter Wirt/Gast-Aggregate von  $(SbF_6)_n@[A]_mAg_{12}^{11+}$  ( $x=7$ ) oder  $(A)_n@[A]_{12}Ag_{12}^{12+}$  ( $x=8-10$ ) wechselt. Die polykationischen Knoten stellen die ersten auf **A** und Silber basierenden Supersphären dar, die Wirt/Gast-fähig sind. Alle Produkte wurden durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Aggregate  $[A]_{12}Ag_{12}^{12+}$  wurden durch Transmissions-elektronenmikroskopie visualisiert.

## Einführung

In der supramolekularen Chemie stellt das Verständnis von Selbstorganisationsprozessen eine Herausforderung dar, und die Steuerung solcher Prozesse für praktische Zwecke ist eine noch kreativere und anspruchsvollere Aufgabe. Darunter fällt auch das Design von Matrices für die Gastumhüllung und -einlagerung zur Anwendung in der Chemosensorik, der Pharmakotherapie und der Steuerung der Absorption.<sup>[1]</sup> Die Konzepte der unterschiedlichen, in den letzten Jahren untersuchten Ansätze basieren entweder auf Gast- oder auf Wirt-

orientierten Strategien. Das erste Konzept beinhaltet die Anpassung der lokalen Umgebung an die Gastmoleküle und verwendet daher supramolekulare, mit Blick auf die Größe und Form<sup>[4]</sup> des Gastes maßgeschneiderte oder passend für Wirt/Gast-Wechselwirkungen<sup>[6]</sup> funktionalisierte<sup>[5]</sup> Wirt-Käfige<sup>[2]</sup> und -Kapseln.<sup>[3]</sup> Das zweite Konzept basiert auf der Bereitstellung von erweitertem Raum für die Gastmoleküle innerhalb der Hohlräume des Wirtes und nutzt daher mikroporöse Polymermatrices<sup>[7]</sup> oder mesoporöse Materialien.<sup>[8]</sup> Zur Steuerung des Designs unendlicher Netzwerke mit der gewünschten Struktur und Funktion vor- oder selbstorganisierter Bausteine und Verbindungseinheiten entwickelten sich sogar neue Forschungsfelder.<sup>[9]</sup> Eine Kombination dieser Ansätze könnte das Beste beider Welten verbinden, und die konzeptionelle Lücke könnte durch Materialien, die die vorteilhaften Eigenschaften endlicher Kapseln und massiver poröser Materialien verbinden, geschlossen werden.

Erste Ansätze in dieser Richtung kamen von der Atwood-Gruppe.<sup>[10]</sup> Durch die Nutzung der Selbstorganisation von Pyrogallol[4]arenen (L) als mehrzählige Liganden mit  $M^{II}$ -Salzen ( $M^{II} = Cu, Ni, Mg$ ) wurde eine Reihe kristalliner 1D- und 2D-supramolekularer Koordinationspolymere (CPs) erhalten, in denen die Knoten durch große Metall-organische Polyeder (MOP)  $[M_{24}L_6]$  gebildet wurden, während die Endgruppen derselben Liganden L zusätzlich an MOPs als Linker binden und supramolekulare CPs bilden.<sup>[10]</sup> Diese elegante Eintopf-Zweikomponenten-Selbstorganisation ist jedoch auf Liganden beschränkt, die über diese Doppelfunktion verfügen. Eine direkte Eintopf-Reaktion eines Metallsalzes, eines MOP-bildenden Liganden und eines Linkers würde eine wünschenswerte Vereinfachung dieser Syntheseroute darstellen. Unseres Wissens nach wurde jedoch über

[\*] Dr. E. Peresyphkina, K. Grill,<sup>[†]</sup> Dr. B. Hiltl,<sup>[†]</sup> Dr. A. V. Virovets, Prof. Dr. M. Scheer

Institut für Anorganische Chemie  
 Universität Regensburg  
 93040 Regensburg (Deutschland)  
 E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Prof. Dr. W. Kremer  
 Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie  
 Universität Regensburg  
 93040 Regensburg (Deutschland)

Dr. J. Hilgert, Prof. Dr. W. Tremel  
 Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
 Universität Mainz  
 55128 Mainz (Deutschland)

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

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202103178> zu finden.

 © 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. 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.

keine supramolekularen CPs berichtet, die auf diese Weise erhalten wurden. In vielen Fällen ist es notwendig, die polyedrischen Metallkomplexe zuerst zu isolieren. Anscheinend werden stattdessen oder zusammen mit dem gewünschten Produkt Koordinationspolymere mit Knoten, die aus einzelnen Metallkationen oder kleinen, kompakten Metallkomplexen bestehen, gebildet. Die vorgeformten supramolekularen Knoten<sup>[11]</sup> erfordern entweder eine Aktivierung für die weitere direkte Polymerisierung<sup>[11b,c]</sup> oder die Einführung von Spacer-Liganden im zweiten Schritt.<sup>[11d,12]</sup> Neben dieser ungünstigen zweistufigen Synthese führt ihre weitere Polymerisierung häufig zu amorphen Produkten, eine Eigenschaft, die die Produktcharakterisierung erheblich kompliziert. Darüber hinaus wäre es möglich, in supramolekularen CPs enthaltene, Metall-organische Polyeder weiterzuentwickeln, wenn sie eine Funktionalität, wie z. B. den zielgerichteten Einschluss eines Gastes, besitzen, ein immer noch selten anzutreffendes Phänomen in diesem Bereich der supramolekularen Chemie.<sup>[10f]</sup>

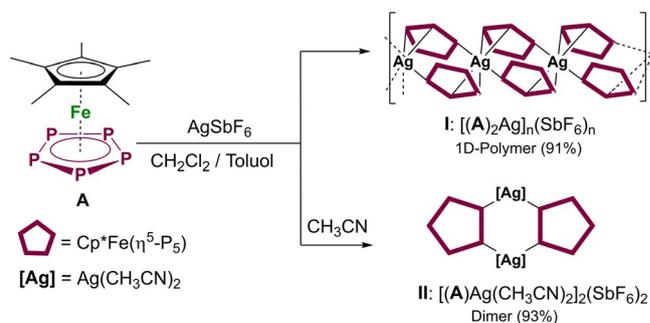
Wir haben die Wirt/Gast-Eigenschaften verschiedener sphärischer Aggregate, die auf den Polyphosphor-Komplexen  $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  ( $\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$  (**A**),  $\text{Cp}^{\text{Bn}} = (\text{Cp}(\text{CH}_2\text{Ph})_5)$ ) und  $\text{CuX}$  oder  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  oder Triflat) basieren, erfolgreich untersucht.<sup>[13]</sup> Deren nanodimensionierte anorganische Gerüste können über 8 bis 24 *cyclo-P*<sub>5</sub>-Einheiten und Dutzende von Kupferatomen oder  $\{\text{Cu}_n\text{X}_m\}$ -Fragmente verfügen.<sup>[14]</sup> Um diese supramolekularen Aggregate als in einer Polymerstruktur gebundene Wirt-Knoten verwenden zu können, ist es notwendig, Koordinationsstellen an den Metallkationen für die zusätzlichen Linker, die länger sein sollten als der Van-der-Waals-Kontakt der Supramoleküle, bereitzustellen. Darüber hinaus sollte das gewünschte Polymer bestehend aus Supramolekülen über eine Eintopf-Selbstorganisation zugänglich sein. Zu diesem Zweck haben wir das Silber Salz mit dem nicht koordinierenden  $\text{SbF}_6^-$ -Anion ausgewählt, das in der Reaktion mit dem Polyphosphor-Liganden **A** Fulleren-ähnliche, Wirt/Gast-fähige Supramoleküle bilden können sollte, die über freie Koordinationsstellen an den Silberzentren verfügen. Zur Verknüpfung dieser in situ gebildeten Supramoleküle wurden die flexiblen aliphatischen Dinitrile  $\text{NC}(\text{CH}_2)_x\text{CN}$  (**DN<sub>x</sub>**,  $x = 1-10$ ) ausgewählt, da ihre Koordinationschemie mit Silbersalzen bereits Gegenstand von Untersuchungen war.<sup>[15]</sup>

Hier berichten wir über ein steuerbares Dreikomponenten-Selbstorganisationssystem, das entweder zu CPs oder zu supramolekularen CPs, die Wirt/Gast-fähige Knoten enthalten, führt. Während dieser Untersuchung wurde das Phänomen des dramatischen Wechsels des Selbstorganisationspfades von einem CP hin zu einem supramolekularen CP entdeckt: Bei **DN<sub>x</sub>** mit  $x = 1-6$  führt die Selbstorganisation zu einfachen CPs, wenn allerdings von  $x \geq 7$  ausgegangen wird, wechselt die Selbstorganisation plötzlich zur Bildung von supramolekularen CPs, die nur sporadisch von CPs als Nebenprodukten begleitet werden. Die entstandenen supramolekularen CPs werden in Eintopf-Reaktionen in hohen Ausbeuten erhalten, und die supramolekularen Knoten eignen sich für die Verwendung in der Wirt/Gast-Chemie.

## Ergebnisse und Diskussion

### Zweikomponenten-Selbstorganisation

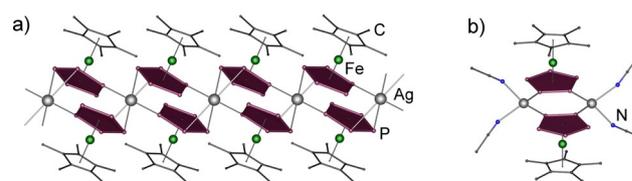
Zum Nachweis der Bildung freier Koordinationsstellen an den Silberkationen wurde zuvor die Zweikomponenten-Selbstorganisation von **A** und  $\text{AgSbF}_6$  sowohl in koordinierenden als auch in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln untersucht (Schema 1). Eine Lösung von  $\text{AgSbF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Scheme 1.** Reaktionen von **A** mit  $\text{AgSbF}_6$  in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die isolierten kristallinen Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

wurde zuerst mit einem Gemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol (2:1), um die Bildung von Pulvern zu verhindern, und danach mit einer Lösung von **A** in Toluol überschichtet. Nach einem Tag hatten sich dunkelbraune Kristalle des 1D-Polymers  $[(\text{A})_2\text{Ag}]_n(\text{SbF}_6)_n$  (**I**) gebildet. Nach dem Austausch des Lösungsmittels der Ag-haltigen Schicht gegen ein Gemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2:1) und nachfolgender Überschichtung der komplett diffundierten Reaktionslösung mit *n*-Pentan wurden grüne Platten des dimeren  $[(\text{A})\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2(\text{SbF}_6)_2$ -Komplexes (**II**) erhalten. Die Verbindungen **I** und **II**, die in stöchiometrischen Verhältnissen von 1:1 bzw. 1:2 von **A**: $\text{AgSbF}_6$  vorliegen, konnten in ausgezeichneten kristallinen Ausbeuten erhalten werden.

Gemäß der Röntgenstrukturanalyse koordinieren die *cyclo-P*<sub>5</sub>-Liganden im 1D-Polymer **I** in 1,2,3-Form an die Ag-Atome, die pseudotetraedrisch von sechs P-Atomen von vier *cyclo-P*<sub>5</sub>-Liganden der **A**-Einheiten (Abbildung 1 a) koordiniert werden. Die entsprechenden kationischen Teile von **I** und dem zuvor beschriebenen 1D-Polymer  $[(\text{A})_2\text{Ag}]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ <sup>[16]</sup> weisen zusammen mit den dazugehörigen massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Eigenschaften ebenfalls auf ein Monomer-Oligomer-Gleichgewicht in Lösung hin.<sup>[17]</sup>



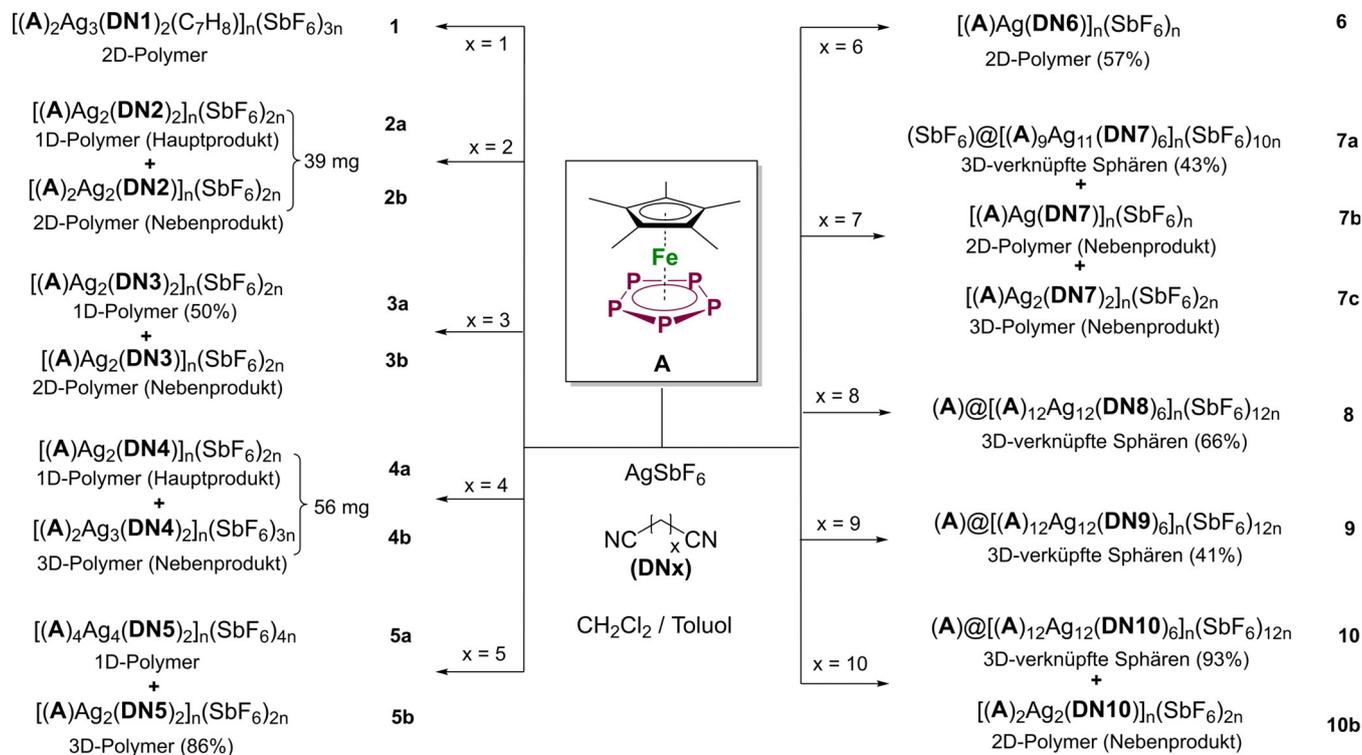
**Abbildung 1.** Struktur des kationischen a) 1D-Polymers **I** und b) Dimers **II**. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

## Dreikomponenten-Selbstorganisation

Für die Durchführung von Dreikomponenten-Selbstorganisationsreaktionen wurde eine Lösung von  $\text{AgSbF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einem Gemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol und danach mit einer Toluol-Lösung von **A** und dem flexiblen **DNx** ( $x = 1-10$ ) überschichtet. Die Selektivität der Reaktion wurde durch die Verwendung einer verminderten Konzentration von  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  in den betreffenden Schichten und einem äquimolaren Verhältnis von **Ag:A** gesteuert. Das entsprechende Dinitril wurde in 10-fachem Überschuss in Bezug auf **A** hinzugefügt. Sowohl die Erhöhung der Konzentration des **Ag-Salzes** und die von **A** als auch die Reduzierung des Dinitrilüberschusses ergaben ein 1D-Polymer **I** als Nebenprodukt. Das Zusammenführen des **DNx** und des Komplexes **A** in der Toluolschicht erwies sich als der entscheidende Faktor, da flexible aliphatische Dinitrile leicht mit  $\text{Ag}^+$  reagieren und unlösliche Polymerprodukte geben.<sup>[15f]</sup> Diese Produkte erwiesen sich jedoch im Fall von kürzeren **DNx** ( $x < 4$ ), selbst bei Einhaltung aller notwendigen Vorkehrungen (siehe Hintergrundinformationen), als unvermeidlich. Bei Verwendung des kürzesten Dinitrils, Dicyanomethan  $\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CN}$ , wird selektiv ein 2D-Polymer  $[(\text{A})_2\text{Ag}_3(\text{DN1})_2(\text{C}_7\text{H}_8)]_n(\text{SbF}_6)_{3n}$  (**1**) isoliert, und zwar unabhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen von **A:AgSbF<sub>6</sub>**, welche lediglich die Mengen des farblosen Nebenprodukts  $[\text{Ag}(\text{DN1})](\text{SbF}_6)$ , das manuell separiert werden kann (Schema 2), beeinflussen. Was das Dinitril **DN2** angeht, so werden zwei Polymerprodukte als ein Gemisch von 1D- $[(\text{A})\text{Ag}_2(\text{DN2})_2]_n(\text{SbF}_6)_{2n}$ - (**2a**: Platten) und 2D- $[(\text{A})_2\text{Ag}_2(\text{DN2})]_n(\text{SbF}_6)_{2n}$ -Polymeren (**2b**: Nadeln) gebil-

det, welches von kleinen Mengen des **A**-freien Produkts  $[\text{Ag}(\text{DN2})](\text{SbF}_6)$  begleitet wird. Die Verwendung von **DN3** ergibt das 1D- $[(\text{A})\text{Ag}_2(\text{DN3})_2]_n(\text{SbF}_6)_{2n}$  (**3a**: Platten) und eine kleinere Menge eines 2D-Polymers  $[(\text{A})\text{Ag}_2(\text{DN3})]_n(\text{SbF}_6)_{2n}$  (**3b**: Prismen). Das Hauptprodukt **3a** kann selektiv isoliert werden, während von **3b** lediglich wenige Kristalle auftreten. Was **DN4** angeht, so wird ein 2D-Polymer  $[(\text{A})\text{Ag}_2(\text{DN4})]_n(\text{SbF}_6)_{2n}$  (**4a**) von einigen Kristallen des ersten 3D-Polymers im System **A/AgSbF<sub>6</sub>/DNx**  $[(\text{A})_2\text{Ag}_3(\text{DN4})_2]_n(\text{SbF}_6)_{3n}$  (**4b**) und einer geringfügigen unvermeidbaren Verunreinigung durch  $[\text{Ag}(\text{DN4})](\text{SbF}_6)$  begleitet. Was **DN5** betrifft, so werden ein 1D-Polymer  $[(\text{A})_4\text{Ag}_4(\text{DN5})_2]_n(\text{SbF}_6)_{4n}$  (**5a**) und ein 3D- $[(\text{A})\text{Ag}_2(\text{DN5})_2]_n(\text{SbF}_6)_{2n}$ -Polymer (**5b**) in stöchiometrischen Verhältnissen für **A:AgSbF<sub>6</sub>** von 1:2 (Gemisch aus **5a** und **5b**) und von 1:1 (**5b**) erhalten. Beim Verlängern der Linkereinheit auf  $x = 6$  wird ein 2D-Polymer  $[(\text{A})\text{Ag}(\text{DN6})]_n(\text{SbF}_6)_n$  (**6**) selektiv gebildet, unabhängig davon, welche stöchiometrischen Verhältnisse von **A:AgSbF<sub>6</sub>** verwendet werden. Eine Phasentransformation zwischen Haupt- und Nebenprodukten wurde nicht beobachtet, wenn die Produkte in der Mutterlauge (oder in einem frisch präparierten Lösungsmittelgemisch derselben Zusammensetzung) für wenigstens sechs Monate aufbewahrt wurden.

Wenn man zu **DN7** übergeht, so wird das System vielseitig genug, um den präzedenzlosen Vertreter einer neuartigen Klasse von 3D-supramolekularen Koordinationspolymeren  $[(\text{SbF}_6)_6@[(\text{A})_9\text{Ag}_{11}(\text{DN7})_6]_n(\text{SbF}_6)_{10n}]$  (**7a**) zu bilden, in denen einzigartige sphärische Aggregate Metall-metallorganischer Polyeder als Knoten fungieren. Dieses Hauptprodukt wird von den 2D- $[(\text{A})\text{Ag}(\text{DN7})]_n(\text{SbF}_6)_n$ - (**7b**) und den 3D-

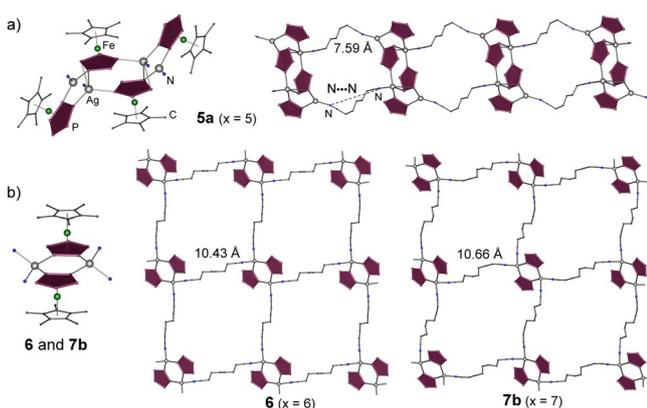


**Schema 2.** Eintopf-Selbstorganisationsreaktionen von **A**,  $\text{AgSbF}_6$  und der flexiblen Dinitrile **DNx**. Isolierte kristalline Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

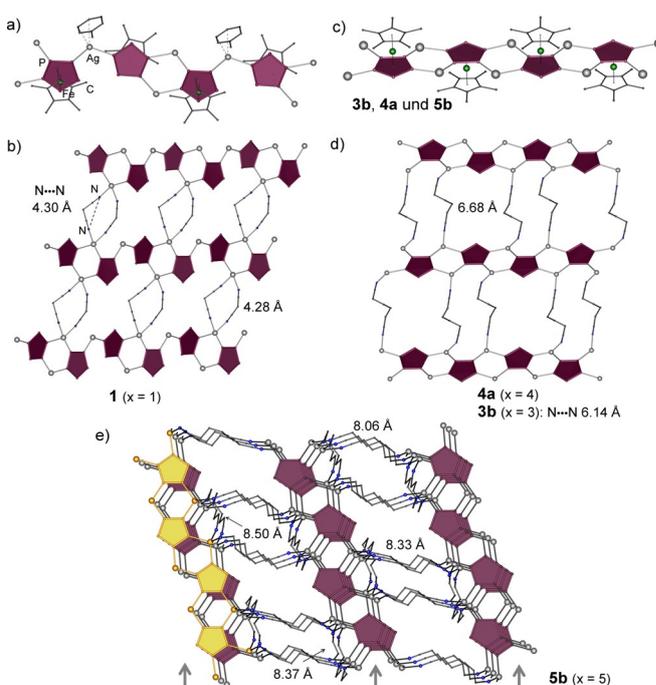
$[(A)Ag_2(DN7)_2]_n(SbF_6)_{2n}$ -CPs (**7c**) als Nebenprodukte in geringen Mengen begleitet. Obgleich sich die stöchiometrischen Verhältnisse von **7a** bis **7c** unterscheiden, konnten sie nicht selektiv isoliert werden, nicht einmal bei Verwendung anderer stöchiometrischer Verhältnisse oder anderer Konzentrationen der Ausgangsmaterialien. Bei längeren Dinitrilen mit  $x=8$  und  $9$  konnte die Bildung von einfachen CPs nicht mehr beobachtet werden. Stattdessen wurden die neuartigen 3D-supramolekularen CPs in mäßigen bis exzellenten kristallinen Ausbeuten (Schema 2) erhalten, die die polymeren Netzwerke supramolekularer sphärischer Aggregate  $[(A)@[(A)_{12}Ag_{12}(DNx)_6]]_n(SbF_6)_{12n}$  ( $x=8$  (**8**),  $9$  (**9**) und  $10$  (**10a**)) enthalten. Man beachte, dass im Fall von **DN10** die Bildung des 1D-CPs **1** ebenso wie die gelegentliche Bildung einiger Kristalle des 2D- $[(A)_2Ag_2(DN10)]_n(SbF_6)_{2n}$ -CPs (**10b**) als zweites Nebenprodukt in geringer Menge nicht vollständig verhindert werden konnten. Alle kristallinen Verbindungen haben eine unterschiedliche grün-braune Färbung; die 2D-polymeren Verbindungen sind häufig dichromatisch grün bis braun.

### Einfache auf DN $x$ mit $x=1-7$ und **10b** basierende Polymere

Gemäß der Röntgenstrukturanalysen besitzen die auf **A**,  $AgSbF_6$  und flexiblen Dinitrilen basierenden einfachen Polymere 1D- bis 3D-Dimensionalitäten, wobei diese Bandbreite auf lediglich zwei Arten von  $Ag/cyclo-P_5$ -Untereinheiten, nämlich endliche (Abbildung 2a,b) und 1D-Ketten (Abbildung 3-5), zurückzuführen ist, während die Anzahl der 1D-polymeren Strukturmodule zusätzlich mittels  $DNx$  (Abbildung 6) erhöht werden kann. Die Arten der 0D-Knoten und der 1D-Untereinheiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die 0D-Motive wurden nur für die **DN5-DN7** im Fall einer mittellangen aliphatischen Kette beobachtet, während 1D-Motive bei jeglicher  $DNx$ -Linkerlänge auftreten. Die Gesamtdimensionalität der resultierenden Strukturen scheint eher durch das Verhältnis der Bausteine im Produkt als durch



**Abbildung 2.** Struktur der kationischen Netzwerke basierend auf endlichen Ag-P-Fragmenten: a) tetramerer Knoten des 1D-Polymers in **5a** und b) dimerer Knoten in den isotypischen 2D-Netzwerken **6** und **7b** inkl. der intramolekularen N...N-Kontakte in den Dinitril-Linkern.  $\{Cp^*Fe\}$ -Fragmente und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 3.** Struktur der kationischen Netzwerke basierend auf 1D-Ag-P-Fragmenten: a,b)  $[(A)_2Ag_3(C_7H_8)]_n^{3n+}$  in **1**; c) 1D-Strang  $[(A)Ag_2]_n^{2n+}$  in den isotypischen 2D-Schichten von d) **3b** und **4a** sowie e) in einem 3D-Netzwerk von **5b** inkl. der intramolekularen N...N-Kontakte in den Linkern.  $\{Cp^*Fe\}$ -Fragmente und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 1:** Koordinationsformen und -motive in einfachen Polymeren.

Polymer <sup>[a]</sup>	Knoten <sup>[b]</sup>	A:Ag:DN $x$	cyclo-P <sub>5</sub> -Koordinat	CN(Ag) <sup>[c]</sup>
<b>1</b> (2D)	$[(A)_2Ag_3]_n^{3n+}$	2:3:2	1,2,3; 1,2,4	2P+2N, 2P+2C
<b>2a</b> (1D)	$[(A)Ag_2(DN2)]_n^{n+}$	1:2:2	1,2,3,4	2P+2N
<b>2b</b> (2D)	$[(A)Ag]_n^{n+}$	2:2:1	1,2,3,4; 1,2	3P+1N
<b>3a</b> (1D)	$[(A)Ag_2(DN3)]_n^{n+}$	1:2:2	1,2,3,4	2P+2N
<b>3b</b> (2D)	$[(A)Ag_2]_n^{2n+}$	1:2:1	1,2,3,4	2P+1N
<b>4a</b> (2D)	$[(A)Ag_2]_n^{2n+}$	1:2:1	1,2,3,4	2P+1N
<b>4b</b> (3D)	$[(A)_2Ag_3]_n^{3n+}$	2:3:2	1,2,4	2P+1N, 2P+2N
<b>5a</b> (1D)	$[(A)_4Ag_4]^{4+}$	2:2:1	1,2	2P+1N, 3P+1N
<b>5b</b> (3D)	$[(A)Ag_2]_n^{2n+}$	1:2:2	1,2,3,4	2P+2N
<b>6</b> (2D)	$[(A)_2Ag_2]^{2+}$	1:1:1	1,2	2P+2N
<b>7b</b> (2D)	$[(A)_2Ag_2]^{2+}$	1:1:1	1,2	2P+2N
<b>7c</b> (3D)	$[(A)Ag_2(DN7)_{0.5}]_n^{2n+}$	1:2:2	1,2,3,4	3P+1N
<b>10b</b> (2D)	$[(A)Ag]_n^{n+}$	2:2:1	1,2,3,4; 1,2	3P+1N

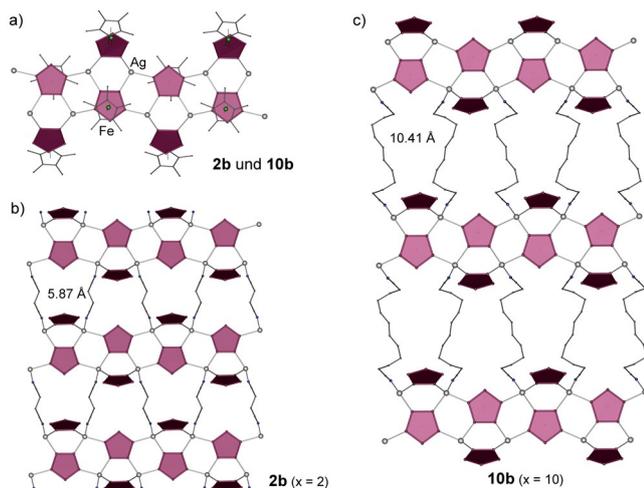
[a] Dimensionalität ist in Klammern angegeben. [b]  $n$  entspricht immer 1D-Motiven. [c] Koordinationsumgebung.

die Linkerlänge bestimmt zu werden, da sich keine eindeutige Tendenz zeigt, außer dass bei längeren Linkern die 3D-Strukturen (**DN4-DN7**) im Vergleich zu den 1D-Polymermotiven (**DN2-DN5**) zahlenmäßig überwiegen. Jedoch dominieren 2D-Motive mit Ausnahme von **DN5** bei allen Dinitrilen, und isotypische Motive tauchen eher willkürlich auf (siehe unten). Die Strukturen mit dem gleichen Verhältnis von **A:Ag:DN $x$**  zeigen in Abhängigkeit von den verschiede-

nen Koordinationsformen des Pentaphosferrocens **A** sowohl ähnliche als auch unterschiedliche Konnektivitäten.

Das 2D-Netzwerk in **1** besteht aus parallelen 1D-Strängen von  $[(\mathbf{A})_2\text{Ag}_3]^{3n+}$  mit *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der Einheiten **A**, die die Ag-Atome wechselweise in einer 1,2,3- und 1,2,4-Form koordinieren (Tabelle 1, Abbildung 3a). Die Stränge werden von zwei winkligen Dinitrilen verbrückt, die dieselben Ag-Atome des Strangs koordinieren (Abbildung 3b). Interessanterweise ist ein Toluol-Molekül zusätzlich am zweifach koordinierten Silberatom mit Ag-C-Abständen von 2.44(1)–2.62(1) Å koordiniert. Diese Eigenschaft macht **1** einzigartig, da alle anderen Verbindungen dieser Familie nicht über solche Wechselwirkungen verfügen, trotz der Tatsache, dass Toluol ebenfalls als Lösungsmittel verwendet wird und häufig in den Kristallstrukturen dieser Verbindungen als Solvatmoleküle vorhanden ist. Was das Dinitril **DN2** angeht, so liefert das 1D-Polymer (**2a**) eine Kette von *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden, die die Ag-Atome im 1,2,3,4-Modus koordinieren. Die Ag-Ionen sind demgegenüber tetraedrisch mittels Paaren von Dinitrilen koordiniert, die chelatisierend benachbarte Ag-Atome derselben Kette koordinieren (Tabelle S29, Abbildung 6a). Für diesen Linker ist ebenfalls ein 2D-Motiv (**2b**) möglich, das auf dem 1D-Polymerband  $[(\mathbf{A})\text{Ag}]_n$  der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden in 1,2,3,4-Form basiert, die den Ketten in **2a** ähneln, aber die benachbarten Ag-Atome sind, statt mit zwei größer werdenden Linkern, zusätzlich mit einem Molekül **A** in einer 1,2-Koordinationsform versehen. Die Dinitrile verbinden die Bänder in einem 2D-Netzwerk mit identischen trapezoiden Maschen (Abbildung 4a,b).

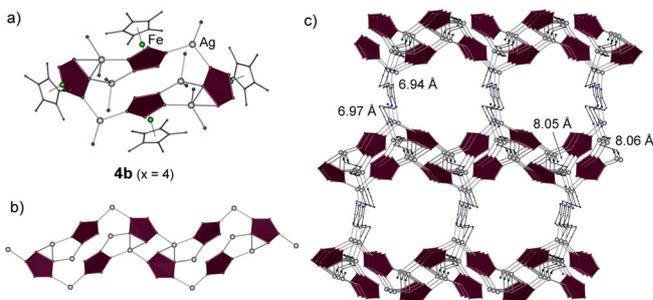
Was das Dinitril **DN3** angeht, so ist das Hauptprodukt ein 1D-Polymer (**3a**), dessen Struktur derjenigen in **2a** (Abbildung 6a) ähnlich ist, da die Dinitril-Liganden nur lang genug sind, um Ag-Atome zu chelatisieren, die an die Positionen 1 und 2 der Einheit **A** im Strang koordiniert sind, was zu diesem vergrößerten Motiv führt, das aber bei längeren Dinitrilen wieder verschwindet. Ein 2D-Polymer (**3b**), ein Nebenprodukt in dieser Reaktion, basiert auf  $[(\mathbf{A})\text{Ag}_2]_n^{2n+}$ -Strängen, in



**Abbildung 4.** Struktur a) eines 1D-kationischen Motivs  $[(\mathbf{A})\text{Ag}]_n^{n+}$ , b) eines 2D-Polymers von isotopischem **2b** und c) **10b** inkl. der intramolekularen N...N-Kontakte in Dinitril-Linkern. {Cp\*Fe} und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

denen *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden von **A** in einer 1,2,3,4-Form an Ag-Atome in einer dreifachen Koordinationsumgebung koordinieren.

Beim Linker **DN4** wird ein 2D-Polymer (**4a**) gebildet, das das Strukturmotiv von **3b** wiederholt (Abbildung 3d) und von einigen Kristallen des 3D-Polymers (**4b**) begleitet wird. Letzteres weist innerhalb seiner Familie eine einzigartige Struktur auf, da es aus gefalteten Ketten  $[(\mathbf{A})_2\text{Ag}_3]^{3n+}$  mit tetrameren Wiederholeinheiten besteht (Abbildung 5). In jeder Wiederholeinheit koordinieren zwei gegenüberliegende



**Abbildung 5.** a) Tetramere Wiederholeinheit; b) 1D-Polymermotiv von  $[(\mathbf{A})_2\text{Ag}_3]^{3n+}$  verbunden in c) einem 3D-Netzwerk in **4b**. {Cp\*Fe} und H-Atome wurden weggelassen.

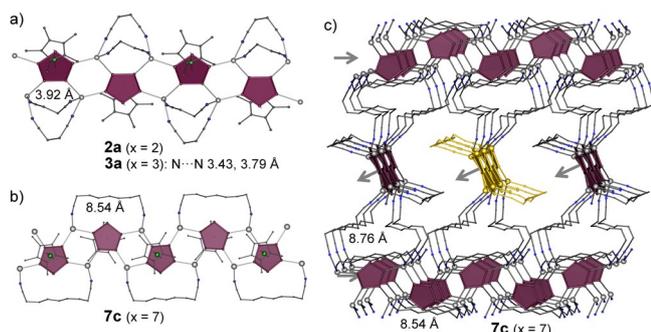
*cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden an Ag-Atome im 1,2,4-Modus. Die anderen beiden *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden koordinieren Ag-Atome in einer 1,2-Form und bilden außerdem zwei längere  $\pi$ -Kontakte (2.83–2.93 Å). Die Ag-Atome besitzen entweder eine trigonale oder eine verzerrte pseudotetraedrische Koordination, wobei letztere ebenfalls zwei  $\pi$ -Kontakte beinhaltet (Abbildung 5a). Die Dinitril-Liganden verbinden parallele Ketten in einer 3D-Polymerstruktur (Abbildung 5c).

Das leiterähnliche 1D-Polymer in **5a** besteht aus Tetramereinheiten von  $[(\mathbf{A})_4\text{Ag}_4]^{4+}$  (Abbildung 2a). Die Ag-Atome weisen entweder eine trigonale oder eine verzerrte pseudotetraedrische Koordination auf. Zwei *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden koordinieren an Ag-Atome in 1,2-Form. Die anderen beiden *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden koordinieren Ag-Atome in einer 1,3-Koordinationsform und bilden außerdem zwei längere  $\pi$ -Kontakte (2.80, 3.09 Å) mit dem gegenüberliegenden Ag-Atom, die denen in **4b** und  $[(\mathbf{A})_2\text{Ag}]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$  (2.80–2.81 Å) ähneln.<sup>[16]</sup>

Ein weiteres 3D-Netzwerk in dieser Reihe ist **5b**, das parallele 1D-Stränge  $[(\mathbf{A})\text{Ag}_2]_n^{2n+}$ , die gleichen wie in **4a**, die durch Dinitrile verbunden sind (Abbildung 3c,e), aufweist. Die Stränge bestehen aus 1,2,3,4-koordinierten *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden und Ag-Atomen, aber im Gegensatz zu **4a** jedoch in einer tetraedrischen Umgebung. Die Linker binden jeden 1D-Strang an vier weitere, was in einer 3D-Struktur resultiert.

Beim Dinitril **DN6** ist das resultierende 2D-Polymer **6** aus dimeren Knoten  $[(\mathbf{A})_2\text{Ag}_2]^{2+}$  (vgl. Dimer **II**) aufgebaut, die mittels der flexiblen Linker verbunden sind und ein quadratisches Netz bilden (Abbildung 2b). Jeder *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand koordiniert in 1,2-Form an tetraedrisch koordinierte Ag-Atome. Ein ähnliches 2D-Gerüst wird ebenfalls in **7b** gebildet, einem Nebenprodukt der Selbstorganisation von **A**, AgSbF<sub>6</sub> und **DN7**. Im Gegensatz zu **6** sind die dimeren

Knoten in **7b** nicht parallel, sondern wechselseitig gedreht (Abbildung 2b). Das 3D-Polymer **7c** ist das andere Nebenprodukt der Reaktion mit **DN7**. Die 1D-Stränge von  $[(\mathbf{A})\text{Ag}_2]_n^{2n+}$  sind denen in **4a** und **5b** ähnlich, bilden jedoch wechselnde Stapel. Darüber hinaus sind die Dinitril-Liganden lang genug, um Ag-Atome zu chelatisieren, die an die Positionen 1 und 4 der Einheit **A** koordiniert sind, die zum gleichen Strang gehören und so ein anderes erweitertes Motiv bilden, als das bei den kürzeren Dinitrilen **DN2** und **DN3** der Fall ist. Dabei bindet nur die Hälfte der Linker die Stränge in einem 3D-Netzwerk von **7c** (Abbildung 6b,c).

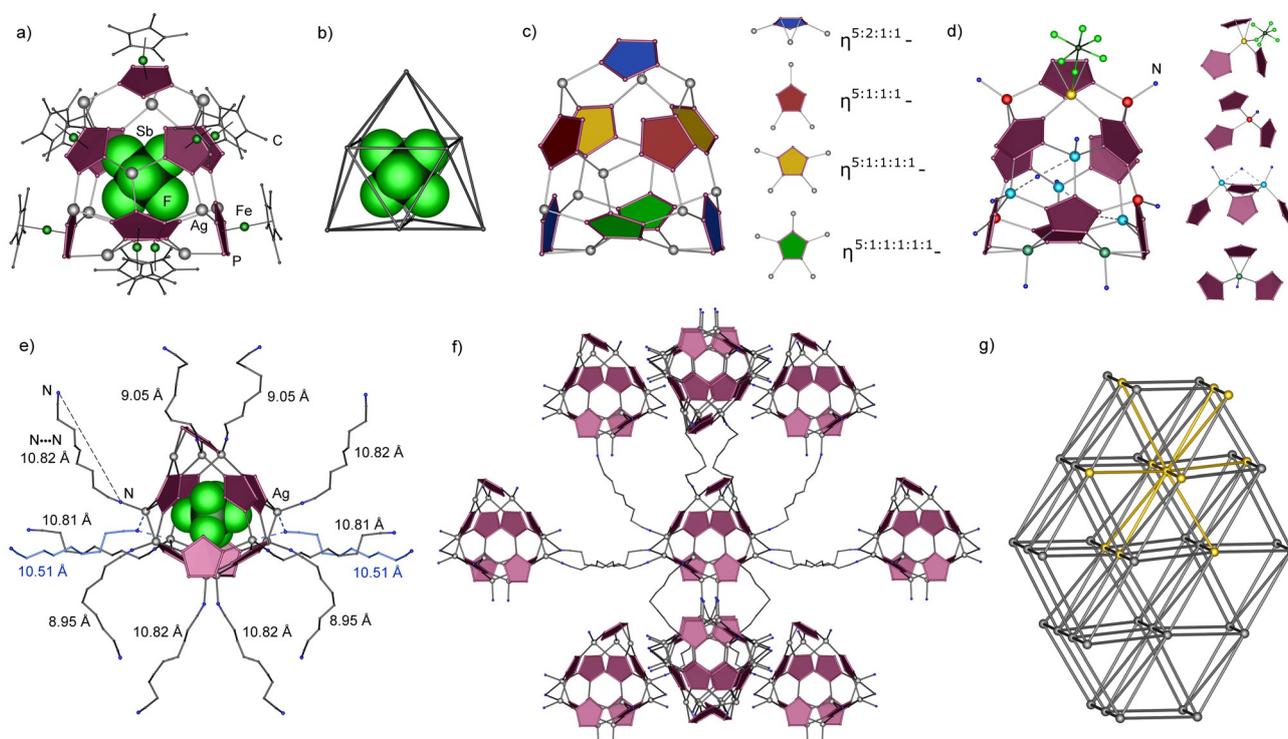


**Abbildung 6.** Struktur der kationischen Netzwerke basierend auf durch Dinitrile erweiterten 1D-Ag-P-Fragmenten: eine Kette  $[(\mathbf{A})\text{Ag}_2(\text{DNx})_2]_n^{n+}$  in isotypischen a) **2a** und **3a**; b) ein Strang von  $[(\mathbf{A})\text{Ag}_2(\text{DN7})_{0.5}]_n^{2n+}$ ; c) 3D-Netzwerk von **7c** inkl. der intramolekularen N...N-Kontakte in den Linkern. {Cp\*Fe} und H-Atome sind nicht abgebildet.

Die Selbstorganisation mit **DNx** ( $x=8, 9$ ) lieferte keine einfachen CPs (siehe unten). In dem in geringeren Mengen vorliegenden Nebenprodukt **10b** der Selbstorganisation mit **DN10** wiederholt ein 2D-polymeres Gerüst aus miteinander verbundenen 1D-Strängen von  $[(\mathbf{A})\text{Ag}]_n^{n+}$  unerwartet das Strukturmotiv, das zuvor für die Struktur von **2b** beobachtet wurde, welches auf einem der kürzesten Linker **DN2** basiert (Abbildung 4).

### 3D-supramolekulare Koordinationspolymere

Das diskontinuierliche Umschalten in der Eintopf-Selbstorganisation von **A**,  $\text{AgSbF}_6$  und flexiblen **DNx** beginnt bei  $x \geq 7$ . Das Hauptprodukt **7a** der Selbstorganisation zwischen **A**,  $\text{AgSbF}_6$  und **DN7** ist der erste Vertreter einer neuartigen Klasse von 3D-supramolekularen CPs, die auf Polyphosphor-Liganden basieren, und stellt zusätzlich das erste Beispiel einer Supersphäre dar, die auf **A** und Ag (Abbildung 7) basiert. Dabei fungieren neuartige 56-vertex-polykationische Aggregate  $[(\mathbf{A})_9\text{Ag}_{11}]^{11+}$  als Knoten. Diese Knoten mit  $C_3$ -Punktsymmetrie besitzen die Form eines dreifach überdachten trigonalen Prismas, das von den Zentren der  $P_5$ -Ringe begrenzt wird. Neun *cyclo*- $P_5$ -Liganden weisen vier unterschiedliche Koordinationsformen auf (Abbildung 7c). Die Ag-Atome sind tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert (Tabelle 2). Die Ag-N-Bindungs-längen der endständigen Koordinationsmodi der Dinitrile betragen 2.19–2.34 Å, während die Ag-N-Bindungen der selteneren  $\eta^2$ -Ko-



**Abbildung 7.** Polymer **7a** mit supramolekularen Aggregaten als Knoten. a)  $(\text{SbF}_6) @ [(\mathbf{A})_9\text{Ag}_{11}]^{10+}$ -Knoten; b) dreifach überdachtes trigonales Prisma, durch die Zentren der  $P_5$ -Ringe gebildet. Verschiedene Koordinationsformen von c) den *cyclo*- $P_5$ -Liganden und d) den farbigen hervorgehobenen Ag-Atomen; e) der Knoten mit abgehenden Linkern; f) Abschnitt des 3D-kationischen Netzwerks, ebenfalls gelb dargestellt, in g) einem vereinfachten 10-fach gebundenem Gesamtnetzwerk.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Strukturcharakteristika von **7a–10a**.

Verb.	Knoten	Ag–P <sup>[a]</sup>	Ø <sub>außen</sub> <sup>[b]</sup>	Ø <sub>innen</sub> <sup>[b]</sup>	DNx <sup>[c]</sup>	lineares DNx <sup>[d]</sup>
<b>7a</b>	[(A) <sub>9</sub> Ag <sub>11</sub> ] <sup>11+</sup>	2.40–2.61 (σ) 2.72–2.88 (π)	2.21	0.56	8.95–10.82	11.94
<b>8</b>	[(A) <sub>12</sub> Ag <sub>12</sub> ] <sup>12+</sup>	2.44–2.60	2.44	0.80	9.99–10.58	13.38
<b>9</b>	[(A) <sub>12</sub> Ag <sub>12</sub> ] <sup>12+</sup>	2.42–2.63	2.43	0.74	10.44–10.87	14.50
<b>10a</b>	[(A) <sub>12</sub> Ag <sub>12</sub> ] <sup>12+</sup>	2.48–2.55	2.40	0.83	10.75–11.99	15.90

[a] Bereich der Bindungslängen (in Å). [b] Äußerer und innerer Durchmesser des Knotens in nm. [c] Ein Bereich der DNx-Linker in der entsprechenden Kristallstruktur. [d] Berechnete Längen der DNx-Linker bei einer linearen Konformation.<sup>[19]</sup>

ordination zwar deutlich verlängert (2.95 und 3.20 Å), aber immer noch mit Literaturdaten konform sind.<sup>[18]</sup>

Der äußere Durchmesser des sphärischen kationischen Aggregats beträgt 2.21 nm,<sup>[20]</sup> weshalb dieses bis dato das kleinste sphärische Aggregat darstellt, das auf dem fünffach symmetrischen Baustein **A** basiert, zusammen mit dem 80-Vertex-Gerüst [(A)<sub>12</sub>(CuX)<sub>20</sub>] (X = Cl, Br) von 2.29 nm.<sup>[14]</sup> Jeder supramolekulare Knoten fungiert auch als ein molekularer Container für ein SbF<sub>6</sub><sup>−</sup>-Gegenanion. Dieses Anion ist in einem Hohlraum von 0.56 × 0.60 nm mit F-Atomen, die zwischen den *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden zeigen, geordnet, um kurze intermolekulare Kontakte zu vermeiden. Daraus resultierend werden zahlreiche F...P-Van-der-Waals-Kontakte im Bereich von 3.21–3.36 Å gebildet. Der Einschluss von SbF<sub>6</sub><sup>−</sup> zeigt, dass die Knoten über die Fähigkeit zur Wirt/Gast-Chemie verfügen. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **8–10a** zeigen ebenfalls 3D-supramolekulare CPs beispielloser sphärischer polykationischer Knoten, die mittels Dinitrilen verbunden sind (Abbildung 8, 9). Im Vergleich jedoch zu **7a** weisen die Knoten eine völlig andere Struktur auf: Der größere 72-Vertex-Knoten [(A)@(A)<sub>12</sub>Ag<sub>12</sub>]<sup>12+</sup> besteht aus 12 Einheiten von **A**, die in einem Ikosaeder von 12 Ag-Atomen, die systematisch 12 der 20 verfügbaren trigonalen Flächen überdachen, organisiert sind. Die verbleibenden acht Flächen bilden 12-gliedrige {Ag<sub>3</sub>P<sub>9</sub>}-Ringe im anorganischen Gerüst (Abbildung 8b, c). Jeder *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand koordiniert an Ag-Atome in einer 1,2,4-Form und stellt das erste sphärische Aggregat dar, das ausschließlich aus dreifach koordinierten Einheiten von **A** besteht. Die Ag-Atome sind tetraedrisch durch drei Einheiten von **A** und einem Dinitril-Lin-

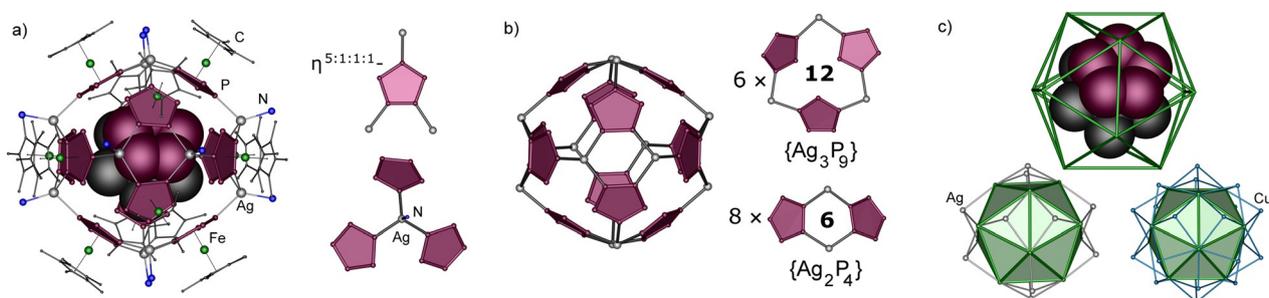
ker, der zwei benachbarte Sphären verbrückt, koordiniert (Abbildung 8a).

Eine ikosaedrische Anordnung von 12 *cyclo*-P<sub>5</sub>-Einheiten wurde für die sphärischen Supramoleküle beobachtet, die auf den *cyclo*-P<sub>5</sub>-Komplexen und Cu-Halogeniden [(Cp<sup>R</sup>Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>))<sub>12</sub>{CuX}<sub>20–n</sub>] (Cp<sup>R</sup> = Cp\* (**A**), Cp<sup>Bn</sup> (**B**); X = Cl, Br; n = 0–4.8) basieren.<sup>[13c,e,14b]</sup> Anders als die Ag-basierten kationischen Knoten sind die Cu enthaltenden Knoten neutral, und alle trigonalen Flächen eines Ikosaeders sind statistisch mit (20–n) CuX-Einheiten überdacht (Abbildung 8c). Jedoch sind in **8–10a**, dank der Koordination von Dinitril-Linkern,

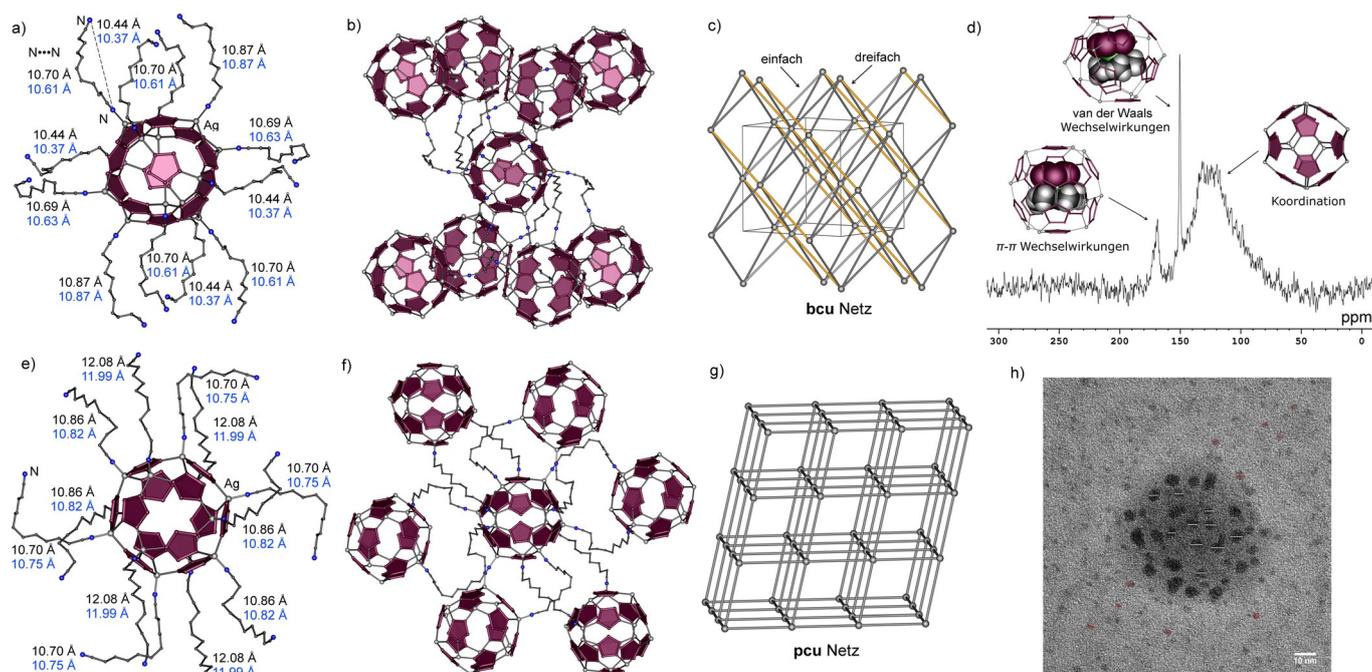
12 Silber- und exakt acht freie Positionen in den kationischen Knoten geordnet. Darüber hinaus sind Ag-basierte kationische Gerüste wegen der deformierbaren Koordinationssphäre von Ag im Vergleich zu Cu flexibler.<sup>[21]</sup> Die Ag-P-Bindungslängen variieren in einem größeren Bereich (Tabelle 2). Aus diesem Grund sind die kationischen Knoten geometrisch fehlgeordnet, was eine kristallographische Fehlordnung verursacht (siehe Hintergrundinformationen für Details).

Die IR-Spektren von Kristallen von **7a–10a** bestätigen die Koordination der Dinitrile an die Ag-Atome, da die beobachtete Streckschwingung der Nitrilgruppen bei  $\tilde{\nu} = 2270$  (**7a**), 2264 (**8**), 2269 (**9**), 2268 cm<sup>−1</sup> (**10a**) im Vergleich zu denjenigen der freien Dinitrile bei  $\tilde{\nu} = 2247$  cm<sup>−1</sup> leicht blauverschoben ist.

Jeder sphärische Knoten in **8–10a** von 2.07 × 2.44 nm umhüllt ein Molekül von **A** in der inneren Kavität von 0.79 × 0.97 nm (Abbildung 8a, c). Interessanterweise sind ähnliche Cu-basierte Supramoleküle [(A)<sub>12</sub>Cu<sub>20–n</sub>] aufgrund von kürzeren M-P-Bindungen (Cu-P: 2.24–2.31 Å) geringfügig kleiner (2.31 nm) und können kein nicht-sphärisches Molekül von **A** in ihrer sphärischen Kavität von Ø = 0.81 nm einschließen.<sup>[14b]</sup> Daher muss der Einschluss direkt während der Bildung dieser Sphäre geschehen. Das Gastmolekül **A** in der Kavität der Knoten ist über sechs Positionen fehlgeordnet, sodass die *cyclo*-P<sub>5</sub>-Einheit in jeder Ausrichtung des Gastes entgegengesetzt zu der der sechs *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ringe des Knotengerüsts ist. Die Flexibilität der Ag-Koordinationsumgebung<sup>[21]</sup> erlaubt es dem Gerüst, sich der Form des Gastmoleküls anzupassen: In Richtung der Achse des Gastmoleküls **A** ist es geringfügig auf 2.44 nm verlängert und auf 2.07 nm in



**Abbildung 8.** Supramolekulare Aggregate als Knoten in den 3D-Netzwerken **8–10a**. a) [(A)@(A)<sub>12</sub>Ag<sub>12</sub>]<sup>12+</sup> als Knoten mit der Koordinationsform der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden und den Ag-Atomen; b) anorganisches Gerüst basierend auf 6- und 12-gliedrigen Ringen; c) Ikosaeder, gebildet von den Zentren der P<sub>5</sub>-Ringe und seine Varianten mit Ag- und Cu-Überdachungen.<sup>[14b]</sup>



**Abbildung 9.** 3D-Netzwerke von supramolekularen Aggregaten in **8–10a**. Knoten mit 12 verbrückenden Linkern in **a)** **9** und **e)** **10a**; die Längen N...N bei 100 K (schwarz) und 10 K oder 30 K (blau); ein Abschnitt des 3D-kationischen Netzwerks in **b)** **8** und **f)** **10a**; **c)** 8-fach gebundenes zugrundeliegendes Netz in **8** und **9** und **g)** 6-fach gebundenes zugrunde liegendes Netz in **10a**; **d)** <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum von **8** und **h)** TEM-Bild von **8** dispergiert in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

andere Richtungen verengt (vgl. Hintergrundinformationen für Details).<sup>[20]</sup> Eine solche Anpassungsfähigkeit des Kerns wird auch durch die niedrigere Dentizität der Pentaphosphaferrocen-Einheiten begünstigt, was zeigt, dass der Einschluss des Gastes gleichzeitig mit dem Bildungsprozess der Sphäre und der Verknüpfung zu anderen Einheiten stattfindet.

In Abhängigkeit von der Ausrichtung des Gastes **A** finden verschiedene Wirt/Gast-Wechselwirkungen statt. Bei zwei der sechs Ausrichtungen ist der P<sub>5</sub>-Ring des Gastes parallel zu zwei der P<sub>5</sub>-Ringe des Wirtes (**8**: 0.1(2)° und **9**: 0.3(2)°). Die entsprechenden interplanaren *cyclo*-P<sub>5</sub>(Gast)⋯*cyclo*-P<sub>5</sub>(Wirt)-Abstände von 3.79(1) (**8**) und 3.80(1) Å (**9**) deuten auf eher schwache π-π-Wechselwirkungen hin (vgl. Hintergrundinformationen). In anderen Ausrichtungen des Gastmoleküls **A** sind die *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ebenen um 3.2(5)–8.5(1)° (**8**) und 3.3(2)–9.5(1)° (**9**) geneigt, was ausschließlich auf Van-der-Waals-Wirt/Gast-Wechselwirkungen hindeutet. In allen Positionen des Gastes in **10a** lassen sich lediglich leicht geneigte Ausrichtungen der P<sub>5</sub>-Ringe des Gastes und des Wirtes (1.8(5)–4.6(5)°) mit interplanaren Abständen von 3.68(2)–3.82(1) Å vermuten.

Bemerkenswerterweise zeigen die supramolekularen CPs keine Zersetzung bei der Lagerung in einer Glovebox und können in Lösungen der Mutterlaugen sechs Monate oder länger gelagert werden. Nur unter Luftfluss oder bei Änderungen der Zusammensetzung der Mutterlaugenlösung findet eine Umwandlung von **7–10a** statt, um **I** und vermutlich eine entsprechende farblose **A**-freie Verbindung von Silber und Dinitril zu ergeben.

#### Festkörper-NMR-Untersuchung für das supramolekulare CP **8**

Um zusätzlich Wirt/Gast-Wechselwirkungen im Festkörper zu untersuchen, wurde beispielhaft eine <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Messung für eines der beiden isotypischen Verbindungen durchgeführt, nämlich von **8** (Abbildung 9d), wobei ein breites Signal bei 125 ppm mit einer integralen Intensität von 60 beobachtet wurde (Halbwertsbreite  $\tilde{\omega} \approx 5800$  Hz), was mit großer Wahrscheinlichkeit den P-Atomen des Kerns zugeschrieben werden kann. Die Signalbreite befindet sich in Einklang mit der deformierbaren Koordinationssphäre von Ag. Zwei diesbezügliche scharfe Signale bei 150 ppm und 169 ppm mit integralen Intensitäten von ca. 2.5 lassen sich den verschiedenen Ausrichtungen der Gastmoleküle **A** im Wirtgerüst zuordnen. Das Signal bei 150 ppm, das nahe beim Signal des freien Komplexes **A** (149 ppm) liegt, kann dem Gastmolekül **A** zugeschrieben werden, das an schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Wirt partizipiert. Das Signal bei 169 ppm, welches im Vergleich zum Signal des freien Komplexes **A** tieffeldverschoben ist, ähnelt der chemischen Verschiebung im <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum des Moleküls **A**, das in einem 90-Vertex-Supramolekül [(**A**)<sub>12</sub>(CuCl)<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>10</sub>] (X = Cl, Br) (160 ppm) eingeschlossen ist und schwache π-π-Wechselwirkungen zwischen dem *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden des Wirtes und des Gastes aufweist.<sup>[22]</sup> Die dazugehörige Geometrie der P<sub>5</sub>⋯P<sub>5</sub>-Wechselwirkungen mit interplanaren Abständen von 3.86–4.03 Å und Winkeln < 0.9° ist im Einklang mit derjenigen, die im Fall von **8** beobachtet wurde.<sup>[22]</sup> Gleiches dürfte aufgrund seiner großen kristallographischen Ähnlichkeit mit **8** auch für **9** gelten.

### Die 3D-supramolekularen Topologien der CP-Netzwerke in 7a–10a

Das 10-fach gebundene Netzwerk von  $[(\mathbf{A})_9\text{Ag}_{11}]^{11+}$ -Aggregaten in **7a** lässt sich topologisch<sup>[23]</sup> als **bcu-x-10-Fmmm** klassifizieren.<sup>[9c]</sup> Jeder supramolekulare Knoten ist mittels 12 Dinitril-Liganden an zehn andere gebunden: einfach gebunden mit acht Nachbarn und doppelt verbunden mit zwei Nachbarn (Abbildung 7 e,f). Zwei zusätzliche  $\eta^2$ -koordinierte Dinitril-Linker pro Knoten ermöglichen diese doppelte Verknüpfung.

Die polymeren Netzwerke, die von  $[(\mathbf{A})_{12}\text{Ag}_{12}]^{12+}$ -Aggregaten gebildet werden, sind isotypisch für **8** und **9**, unterscheiden sich jedoch für **10a**. Jede Sphäre in **8** oder **9** ist mittels 12 Dinitril-Liganden an acht benachbarte Sphären gebunden: Sechs von ihnen sind einfach- und zwei sind dreifach-verbunden (Abbildung 9 a–c). Die dreifachen Verknüpfungen bilden Parallelschichten, die durch die einfachen Verknüpfungen überbrückt und miteinander verbunden werden und die achtfach-verknüpften Netzwerke ergeben, die der **bcu**<sup>[9c]</sup>-Topologie (raumzentriert kubisch, Abbildung 9c) zugeordnet werden.<sup>[23]</sup> Im Gegensatz dazu ist jede Sphäre in **10a** mittels 12 der längsten Linker an sechs andere gebunden, wobei jedes Knotenpaar 2-fach verknüpft ist. Die dazugehörige Topologie des zugrunde liegenden Netzwerkes ist primitiv kubisch (**pcu**, Abbildung 9g).<sup>[9c,23]</sup>

Im Kristall sind die Dinitril-Linker zu 9–20% (**7a**), 21–25% (**8**), 25–29% (**9**) und 28–33% (**10a**) gefaltet, was durch verkürzte intramolekulare N...N-Abstände im Vergleich zu der entsprechenden linearen Konformation der **DN**-Moleküle (Abbildung 9 a,e, Tabelle 2) veranschaulicht wird. Diese Tatsache weist auf die zunehmende Faltung der längeren Homologen der **DNx** hin.

Zum Verständnis der Art der kristallographischen Fehlernordnungen in diesen stark fehlgeordneten Strukturen wurden Röntgenstrukturanalysen für **9** bei 100 und 10 K und für **10** bei 90 und 30 K durchgeführt. Die Gastmoleküle, das Gerüst, die Linker und die  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen bleiben selbst bei solch niedrigen Temperaturen wie 10 K positionsbezogen fehlgeordnet, was auf die statische Natur der Fehlernordnung hinweist. Das Abkühlen auf 10–30 K führt zusätzlich zu ungleichmäßigen Verkürzungen der Dinitril-Einheiten um lediglich 0.06–0.09 Å (siehe SI, Tabelle S28).

### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Studien wurden für Verbindung **8** durchgeführt (Abbildung 9 h). Da der Festkörper **8** nicht löslich, sondern in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach einer Ultraschallbehandlung lediglich dispergierbar ist, ist eine isotropische Verteilung der einzelnen sphärischen Knoten nicht zu erwarten. **8** enthält 12-fach positiv geladene metallorganische Kerne und  $\text{SbF}_6^-$ -Gegenanionen, die aufgrund ihrer geringen Ladungsdichten von schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Anders als neutrale Metall- oder Metalloxid-Nanopartikel (z. B. Ag oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) werden die Kerne von **8** nicht durch überdachende Liganden geschützt, weshalb die Bausteine von **8** zur

Aggregation neigen und die TEM-Bilder kleinere und größere Aggregate zeigen. Die kleinsten Aggregate haben mittlere Durchmesser zwischen 3.1 (rote Stäbe) und 4.5 nm (weiße Stäbe), wobei jedes von ihnen größer ist als die maximale Ausdehnung von 2.44 nm für den einzelnen sphärischen Knoten. Größere Aggregate wurden mittels Raster-sondenmikroskopie (SPM) beobachtet. Da die kleinen Aggregate durch Verdampfung des Dispersionsmediums während der Bereitung der TEM-Proben gebildet werden, sind diese nicht eindeutig definiert, und „irreguläre Sphären“ erscheinen in der projizierten Ansicht des TEM-Bildes. Die EDX-Analyse der Partikel gibt ein Ag:Fe-Verhältnis von etwa 1:1, was auf Basis des experimentell bestimmten Metallverhältnisse zu erwarten war.

### Der Einfluss der Linker-Länge

Der Längenunterschied des **DNx**-Linkers ( $x = 1–10$ ) beeinflusst die Konnektivität der resultierenden CPs nicht entscheidend, aber bei  $x = 7$  kommt es zu einem diskontinuierlichen Umschalten der Dreikomponenten-Selbstorganisation von **A**, des Münzmetallsalzes eines schwach koordinierenden Anions,  $\text{AgSbF}_6$ , und eines aliphatischen Dinitrils von einfachen CPs bei  $1 < x < 6$  zu den einzigartigen 3D-supramolekularen CPs **7a**, **8**, **9** und **10a** bei  $x \geq 7$ . Bemerkenswerterweise ist die Neigung, supramolekulare CPs zu bilden, so stark, dass es keines Wechsels zu einem Selbstorganisations-system wie das der Bereitstellung eines speziellen Templatmoleküls bedarf,<sup>[21b]</sup> da das Templat-Ion ( $\text{SbF}_6^-$  in **7a**) oder ein Molekül (**A** in **8–10a**) in dem System immer vorhanden sind und daher nicht die treibende Kraft hinter einem solchen ungewöhnlichen Verhalten in der Selbstorganisation sein können.

Obleich die einfachen CPs bei **DN7** und **DN10** immer noch als Nebenprodukte auftauchen, wird der Hauptweg der Selbstorganisation durch die Bildung von supramolekularen CPs dominiert, einer neuartigen Klasse metallorganischer Verbindungen. Jenseits der Grenzlinie  $x = 7$  werden die einfachen CPs **7b**, **7c** und **10b** schlagartig zu Nebenprodukten, trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeiten zu **6**, **4a** (und **5b**) bzw. **2b**, die in den entsprechenden Reaktionen Hauptprodukte repräsentieren. Dies lässt sich durch die Konformation der flexiblen Linker und ihrer effektiven Längen (spezifiziert durch die intramolekularen Abstände N...N) erklären. In den 3D-Polymeren **5b** und **6c**, die auf ähnlichen unendlichen Strängen von  $[(\mathbf{A})\text{Ag}_2]^{2+}$  basieren, besitzen die vernetzenden Dinitrile vergleichbare effektive N...N-Längen von 8.06–8.50 Å für **5b** und 8.76 Å für **7c**, obgleich ihr aliphatisches Gerüst sich um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen unterscheidet. In den ähnlichen 2D-Netzwerken **5** und **6b** liegen die tatsächlichen Längen der Linker bei den entsprechenden **DN6** und **DN7** sogar noch enger beieinander, nämlich 10.43 Å (**6**) und 10.66 Å (**7b**). Die Bildung einfacher CPs bei  $x \geq 7$  könnte eingeschränkt sein, weil die Faltung der aliphatischen Ketten für  $x$  kleiner als 11–17 nicht begünstigt ist.<sup>[24]</sup> Allerdings lässt sich Tabelle 2 entnehmen, dass die effektive Linker-Länge für  $x = 7–10$  langsamer zunimmt als die errechnete Länge der

linearen **DN<sub>x</sub>**-Moleküle (siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten).

Beim 3D-supramolekularen CP **7a** (Abbildung 7e) sind acht der 12 **DN<sub>x</sub>** Linker länger als oder von ihrer Länge (10.81–10.82 Å) her vergleichbar mit alle(n) der kürzeren Homologen **DN<sub>x</sub>** in einer linearen Konformation (9.39 (x = 5) und 10.88 Å (x = 6)). Ähnliche Linker-Längen werden für 3D-Netzwerke beobachtet, die mit **DN<sub>x</sub>**, x = 8, 9 und 10, verbunden sind, die effektiv nicht länger sind als in **7a**. Solche Linker-Längen (> 10.4–10.5 Å im Vergleich zur effektiven Linker-Länge 10.44 Å im letzten einfachen CP **6**) dürften notwendig sein, um zehn  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen aufnehmen zu können, die die Ladung eines polykationischen Knotens in der äußeren Sphäre kompensieren, was bei den CPs mit einfachen mono- bis tetrakationischen Knoten nicht der Fall ist. Darüber hinaus sorgen längere Längen für brauchbare Van-der-Waals-Kontakte zwischen den Sphären. Interessanterweise zeigt sich bei den 3D-supramolekularen CPs (x ≥ 7) mit der Längenzunahme des flexiblen Dinitril-Linkers eine Tendenz zu einer geringeren Konnektivität des Netzwerks: ein 10-fach verknüpftes Netzwerk in **7a**, ein 8-fach vernetztes in **8** und **9** und ein 6-fach verknüpftes Netzwerk in **10a**.

Da **DN<sub>8</sub>** und **DN<sub>9</sub>** keine einfachen Polymere geben, lassen sich nur Linker-Längen in den supramolekularen CP **10a** und CP **10b** vergleichen (Tabelle 2). Im Durchschnitt sind die Linker im CP **10b** (11.41 Å) länger als im supramolekularen CP **10a** (Ø = 11.19 Å), wobei das letztere Längenunterschiede in einem großen Bereich von 10.75–11.99 Å, **DN<sub>10</sub>**, aufweist (Tabelle 2). Allerdings sind die **DN<sub>10</sub>**-Linker signifikant gefaltet (vgl. 15.9 Å in einer linearen Konformation, Tabelle S28).

Offensichtlich können einige Architekturen aufgrund spezifischer Tendenzen verwirklicht werden. Auf diese Weise können vergrößerte Motive in **2a**, **3a** und plötzlich wieder in **7c** beobachtet werden, wenn Linker-Länge und Konformation sich mit dem Ag...Ag-Abstand zwischen koordinierten Ag-Atomen zuerst an den 1,2-Positionen des *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden von **A** (5.0–5.3 Å bei **DN<sub>2</sub>** und **DN<sub>3</sub>**) oder an den 1,4-Positionen (8.1–8.2 Å bei **DN<sub>7</sub>**) ergänzen. Die auffälligste Ähnlichkeit der Netzwerke lässt sich mit fast der doppelten Ausdehnung der resultierenden 2D-Schichten in **2b** und **10b**, trotz des Unterschieds von acht CH<sub>2</sub>-Gruppen in den Linker-Rückgrate, beobachten. Dies illustriert, dass die einfache Ausdehnung des 2D-Netzwerks in Bezug auf die **DN<sub>x</sub>**-Faltung irrelevant ist und von dieser stabilisiert wird. Jedoch wird das CP **10b** in viel geringerer Ausbeute erhalten als **2b**, da die Bildung des supramolekularen CP **10a** favorisiert wird.

### Charakterisierung von 1–10 in Lösung

Während die Verbindungen **I** und **II** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mäßig löslich sind, sind die Polymere **1–10b** in Hexan, Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF und Et<sub>2</sub>O unlöslich. Hingegen sind alle Verbindungen in CH<sub>3</sub>CN oder Pyridin gut löslich, allerdings unter Abbau der Koordinationsnetzwerke sowie der supramolekularen Architektur und der Knoten. Daher lassen sich in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der mit

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pyridin behandelten Polymere lediglich Signale detektieren, die dem freien Komplex **A** und den Dinitrilen zugeordnet werden können (vgl. Hintergrundinformationen für Details).

Die Peaks in den kationischen und anionischen Teilen der ESI-Massenspektren entsprechen verschiedenen oligomeren Fragmenten. Die größten Dreikomponenten-Fragmente im kationischen Teil für **I** oder **1** können bei m/z = 798.9 einem Monokation [(**A**)<sub>2</sub>Ag]<sup>+</sup> zugeordnet werden. Der Peak bei m/z = 2869.1 entspricht [(**A**)<sub>5</sub>Ag<sub>4</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> für **II**, bei m/z = 2176 [(**A**)<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> für **2**, bei m/z = 2519.8 [(**A**)<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> für **3a** und bei m/z = 2178.2 [(**A**)<sub>4</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> für **4**. Die größten Dreikomponenten-Fragmente bei m/z = 2077.0 und m/z = 2426.0 wurden als [(**A**)<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(**DN<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [(**A**)<sub>3</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>(**DN<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**5a**), m/z = 2418.2 und m/z = 2772.0 für [(**A**)<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>(**DN<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [(**A**)<sub>4</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>(**DN<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**5b**), m/z = 1622.4 für [(**A**)<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(**DN<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**6**) identifiziert. In den ESI-Massenspektren von **7a**, **8–10** können oligomere Fragmente detektiert und bei m/z = 1636.6 als [(**A**)<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(**DN<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**7a**), m/z = 3729 für [(**A**)<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>(**DN<sub>8</sub>)**(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**8**) und m/z = 2521.98 oder 2522.0 für [(**A**)<sub>4</sub>Ag<sub>4</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> für **9** oder für **10a** identifiziert werden.************

### Zusammenfassung

Erstmals wurden 3D-supramolekulare CP-Netzwerke, die aus nano-dimensionierten metallorganischen Ag-basierten sphärischen Aggregaten aufgebaut und für Wirt/Gast-Wechselwirkungen geeignet sind, durch die systematische Steuerung der Linkerlängen erhalten. Durch Verwendung des schwach koordinierenden Anions  $\text{SbF}_6^-$  zusammen mit dem fünffach symmetrischen Baustein Pentaphosphaferrocen [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ] (**A**) und  $\text{Ag}^+$  ermöglichen die vorgebildeten freien Koordinationsstellen am Ag-Ion die Koordination durch N-Donor-Linker. Eine detaillierte, systematische Untersuchung der Dreikomponenten-Selbstorganisation dieser Bausteine mit flexiblen Linkern  $\text{NC}(\text{CH}_2)_x\text{CN}$  (**DN<sub>x</sub>**, x = 1–10) zeigt, dass die Variabilität der Konformationen und somit die justierbaren Längen der Linker zur Bildung von verschiedenen 1D- bis 3D-Koordinationspolymeren führt. Im Ergebnis werden mit **DN<sub>x</sub>** (x = 1–6) eher einfache CPs erhalten. Bei x = 7 wird durch die Flexibilität des Systems ein qualitativ völlig neues Aggregationsniveau erreicht und die Bildung eines ersten Vertreters eines neuartigen sphärischen Wirt-Gerüsts, das polykationische 56-Vertex-Wirt/Gast-Aggregat  $(\text{SbF}_6^-)_2@[(\text{A})_9\text{Ag}_{11}]^{11+}$  ermöglicht, das in ein 3D-supramolekulares Koordinationspolymer **7a** eingebunden ist. Bei Verwendung noch längerer Linker (**DN<sub>8–10</sub>**) wechselt das Selbstorganisations-System wieder zu größeren nano-dimensionierten supramolekularen 72-Vertex-Knoten von supramolekularen CPs  $(\text{A})@[(\text{A})_{12}\text{Ag}_{12}]^{12+}$ , die als Container für die Wirtmoleküle von **A** dienen. Somit konnten zwei isotype und ein einzigartiges 3D-supramolekulares CP  $[(\text{A})@[(\text{A})_{12}\text{Ag}_{12}(\text{DN}_x)_6]_n(\text{SbF}_6)_{12n}]$  (x = 8 (**8**), 9 (**9**) und 10 (**10a**)) selektiv erhalten und strukturell charakterisiert werden. Darüber hinaus war die Visualisierung riesiger sphärischer Untereinheiten durch Einsatz von TEM-Techniken

erstmalig möglich trotz der Unlöslichkeit der supramolekularen Netzwerke.

Die Eignung des Dreikomponenten-Systems zur Selbstorganisation in sphärische Polyphosphor-haltige Supramoleküle gegenüber einfachen Polymeren in der Abwesenheit zusätzlicher Stimuli eröffnet immense Perspektiven, die sich aus der Kombination der Aggregate, die Wirt/Gast-Chemie zeigen, mit den Vorzügen von 3D-Netzwerken, und ihrem Einsatz für verschiedene Anwendungen ergeben. Basierend auf unseren vorangegangenen Erfahrungen dürfte auch die gezielte Gasteinschließung machbar sein, welches den nächsten Schritt in diesem Forschungsbereich repräsentiert und breite Perspektiven eröffnet, um die Struktur und Eigenschaften von supramolekularen Knoten maßzuschneidern.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; Projekt Sche 384/44-1) unterstützt. Teile dieser Forschung (Projekte I-20160654, I-20180967) wurden bei PETRA III, DESY, einem Mitglied der Helmholtz Gemeinschaft (HGF) durchgeführt. Wir danken Dr. A. Burkhardt, Dr. O. Lorbeer und Dr. S. Panneerselvam für ihre Unterstützung bei der Benutzung der Beamline P11 sowie Dr. M. Tolkieln für seine Unterstützung bei der Benutzung der Beamline P24 bei PETRA III, DESY. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Flexible Linker · Koordinations-Netzwerke · Metallo-supramolekulare Chemie · Pentaphosphaferrocen · Supramoleküle

- [1] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [2] a) M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411–2422; b) M. De Rosa, P. La Manna, C. Talotta, A. Soriente, C. Gaeta, P. Neri, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 84; c) Q. Shi, M. P. Mower, D. G. Blackmond, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2016**, *113*, 9199–9203; d) P. Ballester, M. Fujita, J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 392–393; e) A. Granzhan, C. Schouwey, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7106–7115; f) W. Meng, A. B. League, T. K. Ronson, J. K. Clegg, W. C. Isley, D. Semrouni, L. Gagliardi, C. J. Cramer, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3972–3980.
- [3] Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349–358.
- [4] a) M. Otte, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6491–6510; b) F. J. Rizzuto, L. K. S. von Krbek, J. R. Nitschke, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 204–222; c) A. Granzhan, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5515–5518; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5647–5650; d) G. Liu, M. Zeller, K. Su, J. Pang, Z. Ju, D. Yuan, M. Hong, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17345–17350.
- [5] a) S. J. Barrow, S. Kasera, M. J. Rowland, J. del Barrio, O. A. Scherman, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12320–12406; b) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938–6940.
- [6] K. Rissanen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2638–2648.
- [7] a) E. T. C. Vogt, G. T. Whiting, A. D. Chowdhury, B. M. Weckhuysen in *Advances in Catalysis, Vol. 58* (Hrsg.: F. C. Jentoft), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 143–314; b) N. Jiang, R. Shang, S. G. J. Heijman, L. C. Rietveld, *Water Res.* **2018**, *144*, 145–161; c) L. Bacakova, M. Vandrovцова, I. Kopova, I. Jirka, *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 974–989; d) I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185–3241; e) L. Wang, M. Zheng, Z. Xie, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 707–717; f) L. Zhu, X.-Q. Liu, H.-L. Jiang, L.-B. Sun, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8129–8176; g) X. Yang, Q. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 1450–1455.
- [8] A. E. Seitz, F. Hippauf, W. Kremer, S. Kaskel, M. Scheer, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 361.
- [9] a) K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1304–1309; b) C. S. Diercks, Y. Liu, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 301–307; c) M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782–1789.
- [10] a) C. Zhang, F. Wang, R. S. Patil, C. L. Barnes, T. Li, J. L. Atwood, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14335–14340; b) R. M. McKinlay, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 5944–5948; c) C. Zhang, R. S. Patil, C. Liu, C. L. Barnes, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2920–2923; d) A. V. Mossine, C. M. Mayhan, D. A. Fowler, S. J. Teat, C. A. Deakynne, J. L. Atwood, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2297–2303; e) L. Shao, B. Hua, X. Hu, D. Stalla, S. P. Kelley, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7270–7275; f) D. A. Fowler, A. V. Mossine, C. M. Beavers, S. J. Teat, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11069–11071.
- [11] a) E.-S. M. El-Sayed, D. Yuan, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 28–53; b) X.-Y. Xie, F. Wu, X. Liu, W.-Q. Tao, Y. Jiang, X.-Q. Liu, L.-B. Sun, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6177–6180; c) G. Lal, M. Derakhshandeh, F. Akhtar, D. M. Spasyuk, J.-B. Lin, M. Trifkovic, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1045–1053; d) A. Carné-Sánchez, G. A. Craig, P. Larpent, T. Hirose, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Matsuda, K. Urayama, S. Furukawa, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2506.
- [12] a) H. Jung, D. Moon, H. Chun, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 2489–2492; b) M. L. Schneider, O. M. Linder-Patton, W. M. Bloch, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12969–12972.
- [13] a) E. Peresyphkina, C. Heindl, A. Virovets, H. Brake, E. Mädl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2503–2508; b) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; c) F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6208–6214; d) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100; e) A. Schindler, C. Heindl, G. Balazs, C. Groeger, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835; f) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; g) C. Heindl, E. Peresyphkina, A. V. Virovets, I. S. Bushmarinov, M. G. Medvedev, B. Kraemer, B. Dittrich, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13237–13243; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13420–13426.
- [14] a) „Inorganic superspheres“: E. Peresyphkina, C. Heindl, A. V. Virovets, M. Scheer in *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding, Vol. 174* (Hrsg.: S. Dehnen) Springer, Cham, **2016**, S. 321–373; b) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**,

- 48, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; c) C. Heindl, E. V. Peresyphina, A. V. Virovets, W. Kremer, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10938–10941.
- [15] a) M. Elsayed Moussa, S. Evariste, B. Krämer, R. Reau, M. Scheer, C. Lescop, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 795–799; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 803–807; b) M. Elsayed Moussa, B. Attenberger, E. V. Peresyphina, M. Fleischmann, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10004–10007; c) A. Lennartson, P. Southon, N. F. Sciortino, C. J. Kepert, C. Frandsen, S. Morup, S. Piligkos, C. J. McKenzie, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16066–16072; d) K. Chainok, W. Saphu, P. Khemthong, D. J. Harding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2134–2137; e) A. Westcott, N. Whitford, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3663–3672; f) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 413–425.
- [16] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822.
- [17] Für weitere Details vgl. Hintergrundinformationen.
- [18] T. Sakano, M. Okano, K. Osakada, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, *19*, 35–45.
- [19] Die Länge des Linkers in linearer Konformation wurde mit CHEM3D-Ultra von PerkinElmer Informatics Inc., **2019** Version 19.1.08, errechnet.
- [20] Der äußere Durchmesser des supramolekularen Knotens wurde als der Abstand zweier äußerster H-Atome plus dem doppelten Van-der-Waals-Radius von H (0.11 nm gem. R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391) errechnet. Die Hohlraumabmessungen wurden errechnet als die Minimal×Maximal-Abstände zwischen zwei gegenüberliegenden P-Atomen abzüglich dem doppelten Van-der-Waals-Radius von P (0.180 nm).
- [21] a) M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477; b) E. Peresyphina, M. Bielmeier, A. V. Virovets, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9067–9071.
- [22] M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresyphina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107.
- [23] a) V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586; b) V. A. Blatov, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 44–48.
- [24] a) N. Byrd, R. J. Bartlett, J. A. Montgomery, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1706–1712; b) N. O. B. Lüttschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, M. A. Suhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 463–466; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 482–485.

Manuskript erhalten: 3. März 2021

Akzeptierte Fassung online: 8. März 2021

Endgültige Fassung online: 1. Mai 2021