



Ein neues, mechanisch verzahntes $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ Käfigmotiv durch Dimerisierung von zwei Peptid-basierten Lemniskaten

Thorben R. Schulte, Julian J. Holstein, Laura Schneider, Abdulselam Adam, Gebhard Haberhauer und Guido H. Clever*

In memoriam Carsten Schmuck

Abstract: Die meisten metallo-supramolekularen Verbindungen mit niedriger Nuklearität nehmen einfache Topologien an, wobei Brückenliganden benachbarte Metallzentren direkt verbinden. Hier steuern wir ein neues Strukturmotiv zur Familie der Wirtsverbindungen mit niedriger Anzahl von Metallzentren (zwei) bei, das aus einem Paar doppelt verzahnter, achtförmiger Untereinheiten besteht, die auch als „Lemniskate“ bezeichnet werden. Jedes Metall wird durch zwei chirale, zweizählige Liganden chelatisiert, die aus einem peptidischen, Naturprodukt-ähnlichen Makrocyclen bestehen, der zwei Pyridyl-funktionalisierte Arme trägt. Ergebnisse von DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass die Dimerisierung der mononuklearen Hälften durch eine Kombination aus 1) Coulomb-Wechselwirkung mit dem zentralen Anion, 2) π - π -Stapelung zwischen verschlungenen Ligandarmen und 3) dispersiven Wechselwirkungen zwischen dem inneren Kern, eingebettet in eine Hülle aus Kavität-artigen Makrocyclen, getrieben wird. Die resultierende, käfigartige Struktur wurde über NMR-, MS- und Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert. Das mechanisch gebundene System unterstreicht den Umfang der strukturellen Vielfalt, die durch metallvermittelte Selbstassemblierung aus nur wenigen Bestandteilen zugänglich ist.

Größe und Struktur von metallo-supramolekularen Architekturen, die sich aus Metallkationen und verbrückenden Liganden unter thermodynamischer Kontrolle selbst-assemblieren, werden durch eine Kombination von entropischen und enthalpischen Faktoren bestimmt.^[1] Während bei ersten die Triebkraft zur Bildung von Strukturen mit niedriger

Nuklearität sowie die Freisetzung geordneter Lösungsmittel aus inneren Hohlräumen dominiert, setzen sich letztere aus den Einflüssen von dativer Bindung und attraktiven, nicht-kovalenten Beiträgen (z. B. Coulomb-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Stapelung, Dipol-Wechselwirkungen, London-Dispersion) zusammen. Dazu kommen Ringspannung und repulsive sterische Effekte. Die meisten, auf diesen Prinzipien basierenden Strukturen weisen relativ einfache Topologien auf, in denen organische Liganden benachbarte Metallzentren auf direktem Weg verbinden.^[2] In der großen Familie der $[\text{Pd}_n\text{L}_{2n}]$ Käfige, bestehend aus quadratisch-planar koordinierten Pd^{II} Kationen, umgeben von bis-monodentaten Brückenliganden, lässt sich dieser Trend sowie seine Ausnahmen gut beobachten.^[3] Zum Beispiel bilden Strukturen mit $n = 3$ normalerweise einfache Ringe, in welchen die Metalle jeweils auf der Ecke eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sind, verbunden durch drei Liganden oberhalb und drei unterhalb der Dreiecksebene. Im Jahr 2012 stellten wir eine Variante dieses Prinzips vor, bei der beide Sätze von jeweils drei Liganden zu einem Kleeblattknoten verflochten sind.^[4] Die strukturelle Vielfalt in der Klasse $n = 4$ ist größer, wobei die viergliedrigen Kronen die einfachste Morphologie bilden,^[3c] begleitet von Tetraedern,^[5] erstmals beschrieben von Lützen et al.,^[6] interpenetrierten Doppelkäfigen^[7] und exotischeren Varianten wie z. B. einem verbrückten Paar von Halbschalen.^[8] Beispiele für noch größere Aggregate sind der jüngste Bericht eines $[\text{Pd}_6\text{L}_{12}]$ Käfig-in-Ring-Pseudorotaxans,^[9] ein riesiger $[\text{Pd}_8\text{L}_{16}]$ Hopf Link,^[5] Fujitas $[\text{Pd}_{48}\text{L}_{96}]$ Goldberg Polyeder^[10] und Sphäre-in-Sphäre-Strukturen.^[11]

In der Gruppe der Verbindungen mit der geringsten Nuklearität, $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$, wurde eine große Anzahl an topologisch trivialen, laternenförmigen Käfigen (Abbildung 1a) von Steel,^[3b] Fujita,^[12] Yoshizawa,^[13] Chand,^[3c,14] Crowley,^[3f,15] unserer Gruppe^[8,16] und weiteren Autoren veröffentlicht.^[17] Vor kurzem haben wir das erste Beispiel einer sich selbst durchdringenden $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ -Topologie vorgestellt, allerdings auf Basis eines heteroleptischen Käfigs, bestehend aus zwei verschiedenen Liganden (Abbildung 1b).^[18] Hier berichten wir erstmalig ein $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ Strukturmotiv, in welchem beide Metalle je von zwei bidentaten Liganden chelatisiert werden, sodass zwei achtförmige Untereinheiten („Lemniskate“) doppelt miteinander verflochten sind. Dies führt zur Bildung einer Pseudokäfigstruktur mit einem zentralen Hohlraum (Abbildung 1c).^[19]

* Dr. T. R. Schulte, Dr. J. J. Holstein, L. Schneider, Prof. Dr. G. H. Clever
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, TU Dortmund
Otto-Hahn-Str. 6, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: guido.clever@tu-dortmund.de

Dr. A. Adam, Prof. Dr. G. Haberhauer
Institut für Organische Chemie, Univ. Duisburg-Essen
Universitätsstr. 7, 45117 Essen (Deutschland)
E-Mail: gebhard.haberhauer@uni-due.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202010995> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

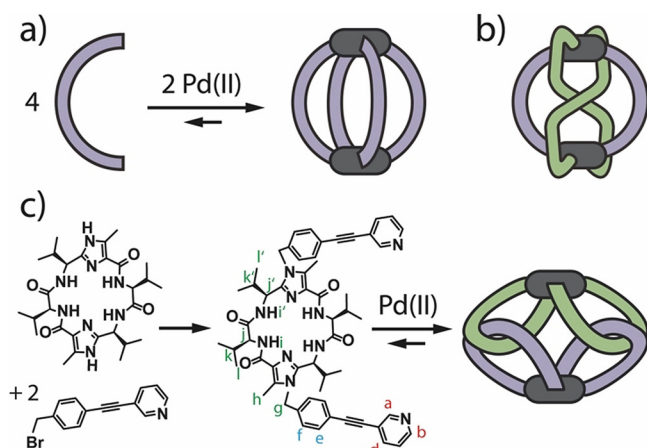


Abbildung 1. a) Pd^{II} -vermittelte Assemblierung der üblichen, laternenförmigen $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ Käfiggeometrie; b) alternative, sich selbst durchdringende Topologie^[18] und c) Synthese des Liganden **L** und dessen Reaktion mit Pd^{II} Kationen zu einem verflochtenen Dimer aus zwei achtförmigen Substrukturen.

Der hier verwendete Ligand leitet sich von einem chiralen, peptidischen Makrocyclus ab, dessen Imidazolkomponenten durch *N*-Alkylierung modifiziert werden können.^[20] Folglich ergab die Einführung von zwei pyridyl-terminierten Armen den Liganden **L**, der bezüglich seiner Fähigkeit untersucht wurde, Naturstoff-inspirierte, supramolekulare Strukturen auf Basis metallvermittelter Selbstassemblierung zu bilden. Die Strategie, biomimetische Elemente in künstliche Nanostrukturen einzubauen, hat zuletzt einige Aufmerksamkeit erregt. In Bezug auf Pd^{II} -basierte Systeme haben Fujita und Mitarbeiter zum Beispiel komplexe, metallo-supramolekulare Architekturen mit Peptid-Rückgrat realisiert.^[21] Natarajan et al. haben $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ „Käfige auf Steroiden“ aus Cholsäurederivaten assembliert.^[22] Wir haben beide Seiten eines DNA G-Quadruplexes mit Pyridin-Liganden ausgestattet, um quadratisch-planare Cu^{II} -Kationen zu binden, deren Abstand innerhalb des biohybriden Helikats mittels EPR-Spektroskopie bestimmt werden konnte.^[23] Der Einbau biokompatibler Motive in künstliche Moleküle und supramolekulare Strukturen birgt Anwendungspotenzial für die (multitopische) Bindung an Proteine oder andere Biopolymere.^[24] Ferner macht ihre homochirale Natur sie zu potenziellen Kandidaten für spezifische Gastbindung und asymmetrische Katalyse.^[25] Das in dieser Arbeit verwendete chirale Rückgrat ist ein makrocyclisches Pseudo-Peptid, das von marinen Metaboliten inspiriert wurde und bereits beim Design von molekularen Motoren^[26] und chiralen Schaltern Anwendung fand.^[27]

Ligand **L** wurde mittels nukleophiler Substitution der benzylichen Bromide von zwei Ligandarmen durch den zuvor berichteten Makrocyclus^[20] synthetisiert. Die Zugabe von 2 Äq. enantiomerenreinem **L** zu $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ führte zu einer Verbindung mit einem simplen NMR Spektrum (Abbildung 2a, Mitte). Das betreffende ESI-Massenspektrum (Abbildung 3a) unterstützt die Annahme der Bildung eines mono-nuklearen Komplexes der Formel $[\text{PdL}_2]^{2+}$, höchstwahrscheinlich in Form einer Acht, resultierend aus der Chelatisierung des quadratisch-planar koordinierten

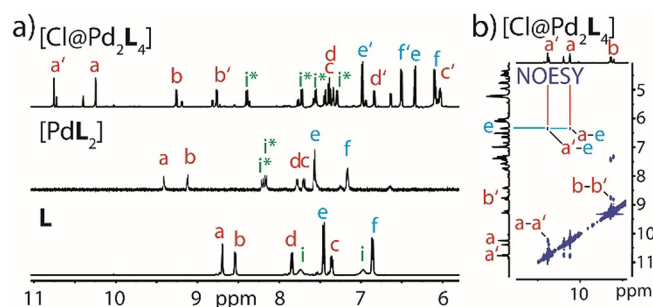


Abbildung 2. a) Ausschnitt der ^1H -NMR Spektren von Ligand **L** (in CD_3CN), dem mononuklearen Produkt $[\text{PdL}_2]$ (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) und des verzahnten Dimers $[\text{Cl}@\text{Pd}_2\text{L}_4]$ (in CD_3CN) mit gebundenem Cl^- Anion (Signale des Hauptisomers zugeordnet; kleine Signale = Nebenisomer); d) Ausschnitt des ^1H - ^1H NOESY-NMR Spektrums von $[\text{Cl}@\text{Pd}_2\text{L}_4]$ mit charakteristischen Kontakten $\text{H}_{a/a'}$ zu H_e , die nur in der verknoteten Struktur, nicht aber im freien Liganden zu beobachten sind.

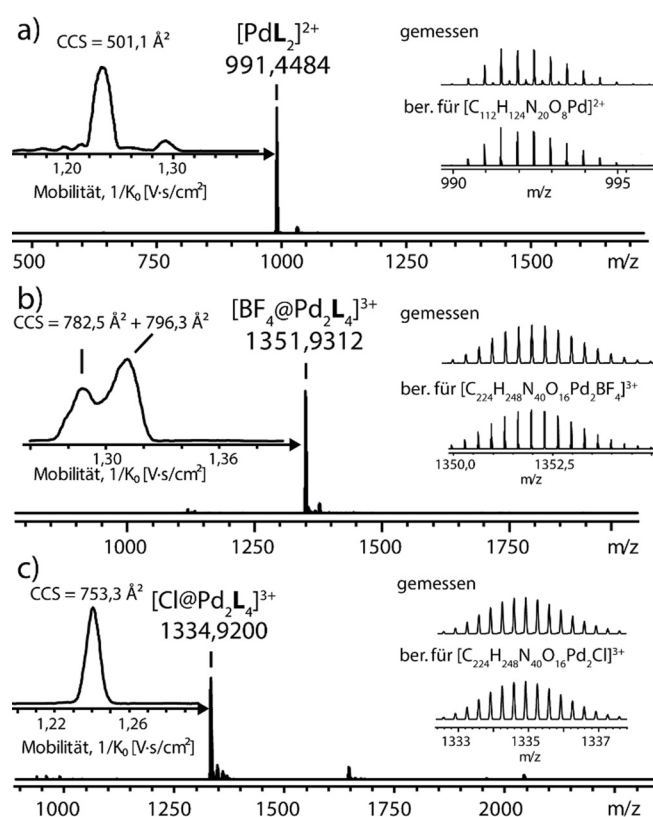


Abbildung 3. Hochauflösende ESI-Massen- und Ionenmobilitätsspektren von a) mononuklearem $[\text{PdL}_2]^{2+}$ (berechnet 991,4483), b) tetrafluoroborat-haltigem $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{3+}$ (berechnet 1351,9333) und c) chlorid-binden dem $[\text{Cl}@\text{Pd}_2\text{L}_4]^{3+}$ (berechnet 1334,9216). Die Ionenmobilitätswerte in der Gasphase und die berechneten Kollisionsquerschnitte (CCS) zeigen eine Größenzunahme vom Monomer zur verzahnten Struktur, eine weniger definierte Struktur für das BF_4^- -haltige Dimer (zwei breite Mobilitätssignale für $m/z = 1351,6$; vergleiche auch komplexes NMR in Abbildung S7) und eine gut definierte, wiederum leicht kontrahierte Struktur von $[\text{Cl}@\text{Pd}_2\text{L}_4]$.

nierte Pd^{II} -Kations durch zwei Liganden **L**. Wurde die gleiche Reaktion in CD_3CN durchgeführt, konnte mittels ^1H -NMR Spektroskopie eine anfänglich komplexe Signalaufspaltung

und -verschiebung in Bezug auf das Spektrum des freien Liganden (bzw. der mononuklearen $[\text{PdL}_2]^{2+}$ Verbindung) beobachtet werden (SI Abbildung S7). Nach Zugabe von 1 Äq. Cl^- (als NBu_4Cl) und Erwärmen auf 70°C über Nacht vereinfachte sich das Spektrum signifikant (Abbildung 2a). Hiernach blieben nur zwei Signalsets übrig, eines von höherer Intensivität und ein weiteres mit geringerer Signalstärke, wobei beide eine zweifache Aufspaltung für jedes Signal aufwiesen. Interessanterweise führte die Verwendung von NTf_2^- als Gegenion in Gegenwart von Cl^- zu einem ansprechenderen ^1H -NMR Spektrum, das noch einen größeren Anteil der Hauptkomponente zeigt. Hochauflösende ESI-Massenspektren der tetrafluoroborat- und chloridhaltigen Proben in Acetonitril zeigten prominente Signale für die Spezies $[\text{BF}_4@\text{Pd}_2\text{L}_4]^{3+}$ bzw. $[\text{Cl}@\text{Pd}_2\text{L}_4]^{3+}$ (Abbildung 3b,c). Hinweise auf das Vorhandensein anderer Stöchiometrien als $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ konnten nicht gefunden werden. Die weiterführende Analyse der nachgewiesenen Hauptionen mittels „Trapped Ion Mobility Spectrometry“ (TIMS) ergab Kollisionsquerschnitte in der Gasphase („collisional cross section“; CCS), die auf eine signifikante Größenzunahme vom monomeren $[\text{PdL}_2]^{2+}$ -Komplex zur Spezies $[\text{BF}_4@\text{Pd}_2\text{L}_4]^{3+}$ hindeuteten (Einsätze in Abbildung 3). In Übereinstimmung mit den komplexen NMR Spektren dieser Probe zeigte die Ionenmobilität eine recht breite Verteilung von mindestens zwei Komponenten mit signifikant abweichenden CCS-Werten, was wahrscheinlich auf koexistierende Stereoisomere und/oder Konformere im Gleichgewicht zurückzuführen ist. Auch hier vereinfachte die Zugabe von Chlorid das Spektrum erheblich und führte zu einem einzigen, scharfen Mobilitätssignal. Interessanterweise erwies sich dessen CCS-Wert als kleiner als der des mit der Stöchiometrie $[\text{BF}_4@\text{Pd}_2\text{L}_4]^{3+}$ assoziierten Signals, was auf eine Kontraktion der chloridgebundenen Form im Vergleich zum BF_4^- Komplex hinweist. In Verbindung mit der beobachteten Signalaufspaltung in den NMR Spektren, gaben uns die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse erste Hinweise darauf, dass die gebildeten Produkte eine komplexere Struktur aufweisen als die in Abbildung 1a gezeigte, typische Laternenform.

Diese Annahme konnte schließlich durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse

se verifiziert werden. Geeignete Kristalle für das Beugungsexperiment wurden durch langsame Diffusion von Et_2O in eine Mischung aus **L** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (ohne Zusatz von Chlorid) in Acetonitril erhalten. Die Verbindung kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei vollen $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ -Anordnungen gleicher Topologie in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur kann als Catenan aus zwei achtförmigen $[\text{PdL}_2]$ Einheiten beschrieben werden, die doppelt zu einem C_2 -symmetrischen $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ Pseudokäfig verzahnt sind (Abbildung 4a–c). Ein BF_4^- -Ion wurde im Hohlraum zwischen den beiden Pd^{II} -Kationen eingekapselt vorgefunden. Der Pd-Pd Abstand beträgt $8,2 \text{ \AA}$. Jedes Pd^{II} Kation wird von zwei Liganden chelatisiert, die in *cis*-Konfiguration koordiniert sind. Daher verbrücken die Liganden, im Gegensatz zu den meisten bekannten Pd^{II} -vermittelten Architekturen, die Metallkationen nicht direkt. Stattdessen sind es die mechanischen Bindungen, die durch die verzahnten Ligandenschleifen gebildet werden, die die beiden $[\text{PdL}_2]$ -Untereinheiten zusammenhalten und den Hohlraum formen. Nach unserem besten Wissen wurde dieses Motiv bisher nicht beschrieben,^[28] während die mehrfache Verschränkung der Schleifen bahnbrechenden Arbeiten von Böhmer et al. an organischen Kavitanen und Fujita et al. an einem kreisförmigen Tris-[2]catenan, gebildet aus drei Pd-basierten Lemniskaten, ähnelt.^[29]

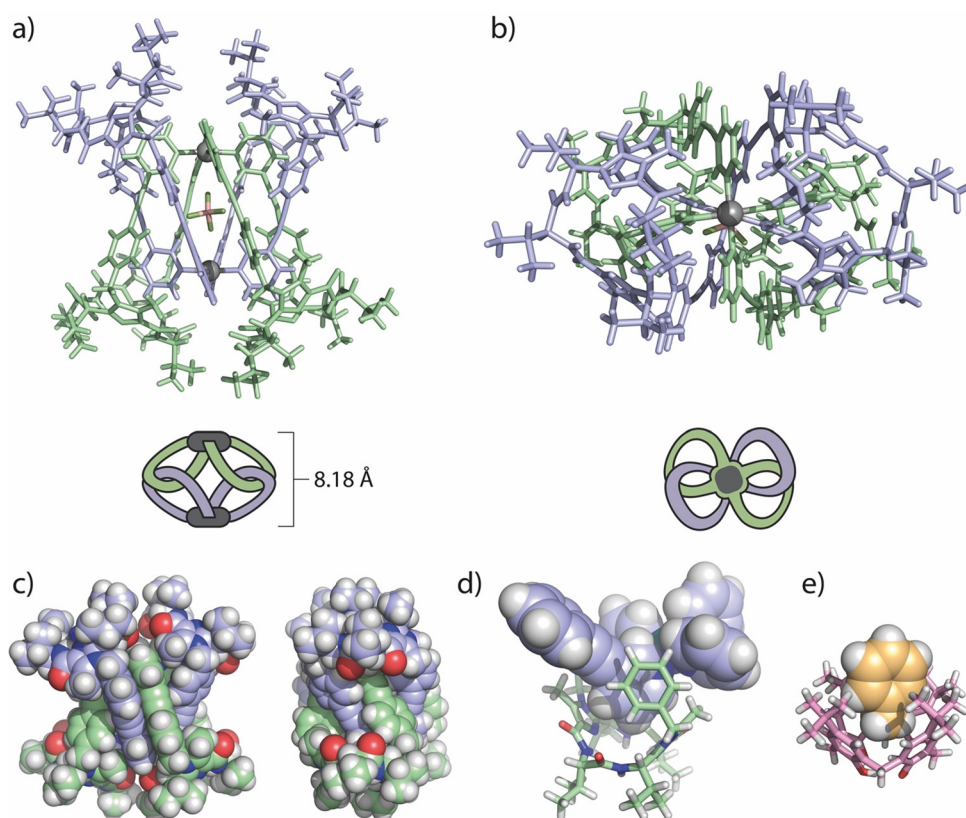


Abbildung 4. Einkristallröntgenstruktur von $[\text{BF}_4@\text{Pd}_2\text{L}_4](\text{BF}_4)_3$ (Lösungsmittel und äußere Anionen der Übersichtlichkeit halber weggelassen) : a) Seiten- und b) Draufsicht des verzahnten Motivs; c) raumfüllende Seitenansichten; d) Detailansicht zur nicht-kovalenten Einbettung eines der koordinierenden Pyridine im korbformigen makrocyclischen Rückgrat eines anderen Liganden und e) Röntgenstruktur von Toluol@Calix-4-aren zum Vergleich.^[32]

Eine genauere Betrachtung der Struktur offenbart drei Eigenschaften, die aus enthalpischer Sicht die Bildung des verzahnten Dimers begünstigen dürften: 1) Sandwich-Anordnung des BF_4^- -Anions zwischen den beiden Metallzentren, 2) π - π -Stapelung zwischen Paaren von Ligandarmen (Abbildung 4c) und – am interessantesten – 3) Einbettung von vier der koordinierenden Pyridine (zwei auf jeder Seite) in die korbformigen Hohlräume der makrocyclischen Rückgrate der vier Liganden (Abbildung 4d). Obwohl chemisch recht verschieden, ist es interessant diese Situation qualitativ mit dem in Abbildung 4e gezeigten, ikonischen Calix-4-aren-Toluol-Komplex zu vergleichen, der über London'sche Dispersionswechselwirkungen stabilisiert ist.

Mit Blick auf die Einkristallröntgenstruktur wird die zweifache Aufspaltung aller Signale im NMR Spektrum unter Symmetriegesichtspunkten verständlich, da jeder Ligand zwei unterscheidbare Hälften aufweist. Die NOESY-Kontakte stehen in guter Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, wie die Kontakte zwischen den Protonen $\text{H}_{a/a'}$ und dem Proton H_e (Abbildung 2d) sowie zwischen H_a und H_a' und H_b und H_b' zeigen, die nur für die verzahnte Anordnung, nicht aber für den Liganden selbst beobachtet werden. Signale, die zum Nebenprodukt gehören, ähneln in Bezug auf Verschiebungs- und Aufspaltungseffekte weitgehend dem Signal-Muster der Hauptspezies. Wir postulieren daher, dass das Nebenprodukt ein strukturell eng verwandtes, verschachteltes Isomer mit Lemniskat-Untereinheiten ist, welche einen entgegengesetzten Drehsinn der mechanischen Verschränkungen aufweisen. Ein DFT-basierter Vergleich zwischen den Isomeren unterstützt diese Hypothese (SI).

Darüber hinaus wurde eine Reihe von DFT-Berechnungen durchgeführt, um einen Einblick in den enthalpischen Antrieb hinter die Bildung dieses ungewöhnlichen Catenan-Typs zu gewinnen.^[30] Während die Sandwich-Konfiguration des zwischen den beiden Pd^{II} -Zentren gebundenen Anions im Vergleich zu dem nackten Paar di-kationischer Einheiten zu einer signifikanten Stabilisierung beiträgt, fanden wir weitere stabilisierende Beiträge, die sich aus π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen Paaren von Phenyl-Alkynyl-Pyridyl-Armen ergeben, welche verschiedene Pd-Zentren koordinieren (Abbildung 4c). Darüber hinaus wurde die Einbettung des inneren $[\text{Pd}(\text{Phenyl-Alkynyl-Pyridin})_4]_2$ Kerns in eine Schale, die aus den vier umgebenden, peptidischen Makrocyclen besteht, als stabilisierender Faktor identifiziert (SI). Folglich kann das Gesamtsystem so beschrieben werden, dass es zwei verschiedene Wirt-Gast-Interaktionen aufweist, eine Coulomb-getriebene Anionenbindung und eine London-Dispersions-getriebene Verschachtelung von stark polarisierten aromatischen Resten innerhalb makrocyclischer Wirte. DFT-Gasphasenberechnungen auf $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP}$ -Theorieebene liefern für letztere einen stabilisierenden Beitrag von 163 kJ mol^{-1} pro „Ecke“ des Komplexes (im Vergleich zu einer Stabilisierung von 85 kJ mol^{-1} für den nicht-kovalenten Toluol@Calix-4-aren-Komplex, berechnet unter den gleichen Bedingungen).

Zusammenfassend wurde eine neue, strukturelle Variation der bekannten Klasse von $[\text{Pd}_2\text{L}_4]$ -Koordinationskäfigen synthetisiert, die auf einem chiralen, peptidischen Rückgrat basiert. Die verzahnte Topologie schafft einen Hohlraum

zwischen den beiden Palladiumkationen, der in der Lage ist, ein Anion wie BF_4^- oder Cl^- zu binden. Das hier gezeigte Prinzip, benachbarte Metallzentren nicht durch direkt verbrückende Liganden, sondern über mechanische Bindungen zu verknüpfen, könnte auf diskrete Strukturen mit noch höherer Nuklearität oder ausgedehnte Netzwerke übertragen werden. Darüber hinaus hat die mechanische Bindung das Potential, metallo-supramolekulare Strukturen adaptive und auf äußere Reize reagierende Eigenschaften zu verleihen, welche im Zusammenhang mit allosterischen Rezeptoren, regulierbaren, katalytischen Umgebungen und weichen Materialien Anwendung finden könnten.

Experimentalteil

Die assemblierten Strukturen wurden durch Zugabe von $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{BF}_4/\text{NTf}_2$) (0,5 Äq.) zum Liganden **L** (1 Äq.) in CD_3CN in Gegenwart von Cl^- gebildet, gefolgt von Temperieren auf 70°C über Nacht. Für die Röntgenkristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine Mischung aus **L** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN erhalten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1807 (Control of London-Dispersion Interactions in Molecular Chemistry; CL489/3-2) und des Projektes CL 489/2-2 unterstützt. Dem Europäischen Forschungsrat wird für den ERC Consolidator Grant 683083 (RAMSES) gedankt. Wir danken Prof. W. Hiller für die Hilfe bei der NMR-Spektroskopie, C. Heitbrink für die Hilfe bei der ESI-Massenspektrometrie, Saber Mehrparvar und Tsukasa Sawato für Unterstützung im Labor und Kristina Ebbert für Hilfe bei der deutschen Übersetzung. Beugungsdaten wurden an PETRA III, DESY, einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft (HGF), gesammelt. Wir danken S. Panneerselvam für die Unterstützung an der Synchrotron-Strahllinie P11, (I-20160736).^[31] Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Catenane · Chiralität · Koordinationskäfige · Mechanische Bindung · Supramolekulare Chemie

- [1] a) G. Ercolani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16097; b) J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5227; c) C. Piguet, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6209; d) T. Weilandt, R. W. Troff, H. Saxell, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7588.
- [2] a) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810; b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509; c) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972; d) S. J. Dalg-

- arno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 825; e) P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 243; f) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 369; g) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1728; h) M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 161; i) M. D. Ward, P. R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1619; j) V. Amendola, L. Fabbri, P. Pallavicini, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216, 435; k) M. R. Johnston, M. J. Latter, *Supramol. Chem.* **2005**, 17, 595; l) D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5136; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5214; m) J.-R. Li, A. A. Yakovenko, W. Lu, D. J. Timmons, W. Zhuang, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17599; n) T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7001.
- [3] a) G. H. Clever, P. Punt, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2233; b) D. McMorran, P. Steel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3295; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3495; c) K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2819; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2877; d) M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1848; e) H. Dasary, R. Jagan, D. K. Chand, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12222; f) R. A. S. Vasdev, J. A. Findlay, A. L. Garden, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 7506; g) D. R. Martir, L. Delforce, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. L. Warriner, D. Jacquemin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 232; h) S. M. Jansze, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 815; i) S. Hiraoka, *Isr. J. Chem.* **2019**, 59, 151; j) S. S. Sato, Y. Y. Ishido, M. M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6064; k) Q. F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, 328, 1144; l) S. Ø. Scott, E. L. Gavey, S. J. Lind, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 12117; m) A. Schmidt, V. Molano, M. Hollering, A. Pöthig, A. Casini, F. E. Kühn, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2253; n) S. Bandi, D. K. Chand, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10330; o) D. P. August, G. S. Nichol, P. J. Lusby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15022; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 15246; p) S. Ganta, D. K. Chand, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 3634; q) O. Jurček, P. Bonakdarzadeh, E. Kalenius, J. M. Linnanto, M. Groessl, R. Knochenmuss, J. A. Ihalainen, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15462; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15682; r) L. M. Mesquita, J. Anhäuser, D. Bellaire, S. Becker, A. Lützen, S. Kubik, *Org. Lett.* **2019**, 21, 6442; s) C. Gütz, R. Hovorka, C. Klein, Q. Jiang, C. Bannwarth, M. Engeser, C. Schmuck, W. Assenmacher, W. Mader, F. Topić, K. Rissanen, S. Grimme, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1693; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1719.
- [4] D. M. Engelhard, S. Freye, K. Grohe, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4747; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4828.
- [5] W. M. Bloch, J. J. Holstein, B. Dittrich, W. Hiller, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5534; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 5632.
- [6] C. Klein, C. Gütz, M. Bogner, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3739; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3814.
- [7] a) M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 706; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 718; b) R. Zhu, J. Lübben, B. Dittrich, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2796; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2838; c) S. Löffler, J. Lübben, L. Krause, D. Stalke, B. Dittrich, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1060; d) Y.-H. Li, J.-J. Jiang, Y.-Z. Fan, Z.-W. Wei, C.-X. Chen, H.-J. Yu, S.-P. Zheng, D. Fenske, C.-Y. Su, M. Barboiu, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8745.
- [8] B. Chen, J. J. Holstein, S. Horiuchi, W. G. Hiller, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 8907.
- [9] M. Käseborn, J. J. Holstein, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12171; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 12349.
- [10] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, 540, 563.
- [11] Q. Sun, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10318; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10502.
- [12] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2001**, 1652.
- [13] Z. Li, N. Kishi, K. Hasegawa, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8605.
- [14] S. Ganta, D. K. Chand, *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 3777.
- [15] a) D. Preston, K. F. White, J. E. M. Lewis, R. A. S. Vasdev, B. F. Abrahams, J. D. Crowley, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 10559; b) L. S. Lisboa, J. A. Findlay, L. J. Wright, C. G. Hartinger, J. D. Crowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 11101; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 11194; c) J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 778.
- [16] a) M. Han, R. Michel, B. He, Y. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1358; b) S. Löffler, J. Lübben, A. Wuttke, R. A. Mata, M. John, B. Dittrich, G. H. Clever, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 4676; c) T. R. Schulte, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5562; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 5618; d) M. D. Johnstone, E. K. Schwarze, J. Ahrens, D. Schwarzer, J. J. Holstein, B. Dittrich, F. M. Pfeffer, G. H. Clever, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10791.
- [17] a) A. Schmidt, A. Casini, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 275, 19; b) C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10890; c) J. E. M. Lewis, A. Tarzia, A. J. P. White, K. E. Jelfs, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 677; d) D. Ogata, J. Yuasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18424; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 18595; e) A. M. Johnson, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4671.
- [18] W. M. Bloch, J. J. Holstein, W. Hiller, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8285; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 8399.
- [19] a) J. Ayme, J. Beves, C. Campbell, D. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1700; b) R. S. R. Forgan, J.-P. J. Sauvage, J. F. J. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 5434; c) C. J. Bruns, J. F. Stoddart in *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, Wiley, Hoboken, **2016**.
- [20] G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4397; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4476.
- [21] T. Sawada, A. Saito, K. Tamiya, K. Shimokawa, Y. Hisada, M. Fujita, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 921.
- [22] S. K. Sen, R. Natarajan, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7180.
- [23] D. M. Engelhard, A. Meyer, A. Berndhäuser, O. Schiemann, G. H. Clever, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 7455.
- [24] a) S. van Dun, C. Ottmann, L.-G. Milroy, L. Brunsveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13960; b) D. Bier, R. Rose, K. Bravo-Rodriguez, M. Bartel, J. M. Ramirez-Anguila, S. Dutt, C. Wilch, F.-G. Klärner, E. Sanchez-Garcia, T. Schrader, C. Ottmann, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 234.
- [25] L.-J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2555.
- [26] G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6415; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6539.
- [27] a) A. Adam, G. Haberhauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9708; b) G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Wölper, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7879; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8033; c) G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2418; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2468.
- [28] Vergleiche folgende organische Catenane: A. Mohry, F. Vögtle, M. Nieger, H. Hupfer, *Chirality* **2000**, 12, 76.
- [29] a) L. Wang, M. O. Vysotsky, A. Bogdan, M. Bolte, V. Böhmer, *Science* **2004**, 304, 1312; b) A. Hori, K. Yamashita, T. Kusukawa, A. Akasaka, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2004**, 1798.
- [30] Aufgrund der Größe des Dimers (535 Atome) wurden Effekte des Lösungsmittels und umgebender Anionen vernachlässigt. Aufgrund dieser Vereinfachungen sollten die Gasphasenergebnisse lediglich als Trends betrachtet werden.

- [31] A. Burkhardt, T. Pakendorf, B. Reime, J. Meyer, P. Fischer, N. Stübe, S. Panneerselvam, O. Lorbeer, K. Stachnik, M. Warmer, P. Rödiger, D. Göries, A. Meents, *Eur. Phys. J. Plus* **2016**, *131*, 56.
- [32] Die Hinterlegungsnummer 1976541 erlaubt Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachin-

formationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 11. August 2020

Akzeptierte Fassung online: 26. August 2020

Endgültige Fassung online: 13. Oktober 2020