



Koordinationskäfige Hot Paper

Zitierweise:

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202205725

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202205725

# Gast-modulierte Zirkular Polarisierte Lumineszenz via Ligand-zu-Ligand Chiralitätstransfer in Heteroleptischen Pd<sup>II</sup> Käfigen

Kai Wu<sup>+</sup>, Jacopo Tessarolo<sup>+</sup>, Ananya Baksi, und Guido H. Clever\*

**Abstract:** Die Mehrkomponenten-Assemblierung metallo-supramolekularer Komplexe erlaubt die gezielte Kombination verschiedener Bausteine. Definierte multifunktionale Wirte mit einer zugänglichen Kavität können so auf nicht-statistische Weise dargestellt werden. Wir nutzen unsere Methode der formkomplementären Assemblierung (*shape complementary assembly*, SCA), um erstmalig die integrative Selbstsortierung heteroleptischer Pd<sup>II</sup>-Käfige zu erzielen, welche eine durch den Gast modulierte zirkular polarisierte Lumineszenz (*circularly polarized luminescence*, CPL) zeigen. Ein enantiomerenreiner Ligand auf Basis von Helicen (**M**- oder **P**-Konfiguration) wird dabei mit einem nicht-chiralen, emittierenden Liganden auf Basis von Fluoren (**A** oder **B**) kombiniert, um eine Reihe von Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub> Käfigen zu bilden. Die modulare Strategie ermöglicht es, die chirale Information des Helicens auf das gesamte supramolekulare System zu übertragen, was zu CPL-Emission aus der nicht-chiralen Komponente führt. Die Bindung eines Gastes führt zu einer 4-fachen Erhöhung der CPL-Intensität. Das hier vorgestellte System bietet das Potential, Bibliotheken multifunktionaler Materialien herzustellen, welche in der molekularen Erkennung, der enantioselektiven Photo-Redox-Katalyse und der Informationsverarbeitung eingesetzt werden können.

## Einleitung

Die metallvermittelte Selbstassemblierung definierter Architekturen, welche zugängliche Hohlräume in Nanogröße aufweisen, ist ein wichtiges Feld der supramolekularen Chemie.<sup>[1–5]</sup> Aufgrund der präzisen Geometrie, der Direktio-

nalität und der oft dynamischen Natur der Metall-Ligand-Wechselwirkung ist es möglich, Verbindungen mit spezifischen Größen, Formen und einer Vielzahl von Eigenschaften zu konzipieren. Das Gebiet ist inspiriert durch die Struktur und Funktion von Enzymen, den ureigenen Wirtssystemen der Natur. In den letzten Jahrzehnten haben Forscher zahlreiche artifizelle Wirtssysteme mit Funktionen wie selektiver Wirt-Gast-Interaktion,<sup>[6]</sup> Katalyse,<sup>[7–9]</sup> Sensorverhalten<sup>[10]</sup> und molekularem Transport<sup>[11–13]</sup> entwickelt. Die Wahl maßgeschneiderter Bausteine ermöglicht dabei die Einführung von funktionellen Einheiten wie Farbstoffen,<sup>[14,15]</sup> Photoschaltern,<sup>[16–19]</sup> Redoxzentren,<sup>[20–24]</sup> Lumino-phoren<sup>[25–29]</sup> oder chiralen Gruppen.<sup>[30–37]</sup> Dies kann zu neuartigen Eigenschaften führen, z.B. wurde die Einführung von Photoschaltern<sup>[38]</sup> in Koordinationskäfige genutzt, um weitreichende Strukturänderungen oder die Bindung und Freisetzung von Gästen hervorzurufen.<sup>[19,39,40]</sup> Helikale Strukturen, versehen mit Farbstoffen oder Lumino-phoren, wurden für den chiroptischen Nachweis chiraler Gäste durch Zirkulardichroismus (CD) oder zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL) Spektroskopie verwendet.<sup>[15,41–43]</sup>

Die überwiegende Mehrheit der publizierten Verbindungen basiert jedoch auf nur einer Art von Ligand, was die Möglichkeiten zur Kombination verschiedener Eigenschaften zur Erzeugung multifunktionaler supramolekularer Wirte einschränkt. Die Kombination verschiedener Liganden ähnlicher Größe und Form kann zwar prinzipiell zur Bildung von heteroleptischen Systemen führen, resultiert allerdings häufig in einer statistischen Verteilung der Liganden in den gebildeten Konstrukten. Ein solcher Ansatz leidet daher an fehlender Kontrolle über Stöchiometrie und Stereochemie und erschwert die Untersuchung und Aufklärung eindeutiger Struktur-Funktions-Beziehungen. Um dieses Problem zu überwinden und ausschließlich heteroleptische Käfige (d.h. Spezies mit unterschiedlichen Liganden) auf nicht-statistische Weise zu erhalten, wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Strategien entwickelt.<sup>[44]</sup> Zu diesen gehören unter anderem das *coordination sphere engineering* (CSE),<sup>[45,46]</sup> die gezielte Nutzung von Ladungstrennung,<sup>[47,48]</sup> die Rückgrat-zentrierte sterische Hinderung,<sup>[49]</sup> nicht-symmetrische Liganden,<sup>[50,51]</sup> und die formkomplementäre Assemblierung (*shape-complementary assembly*, SCA). Letzterer Ansatz hat sich als sehr vielfältig erwiesen, da er die Bildung heteroleptischer supramolekularer Strukturen unterschiedlicher Größe und Form,<sup>[52–55]</sup> komplexer Multikavitätsstrukturen<sup>[56]</sup> und Käfig-basierter Vesikel ermöglicht.<sup>[57]</sup> Trotz der Einführung dieser Strategien, einhergehend mit zahlreichen neuartigen Strukturen, sind multifunktionale Koordinationskäfige, bei welchen sich aus synergistischem

[\*] Dr. K. Wu,<sup>+</sup> Dr. J. Tessarolo,<sup>+</sup> Dr. A. Baksi, Prof. Dr. G. H. Clever  
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, Technische Universität Dortmund  
Otto-Hahn-Str. 6, 44227 Dortmund (Deutschland)  
E-mail: guido.clever@tu-dortmund.de

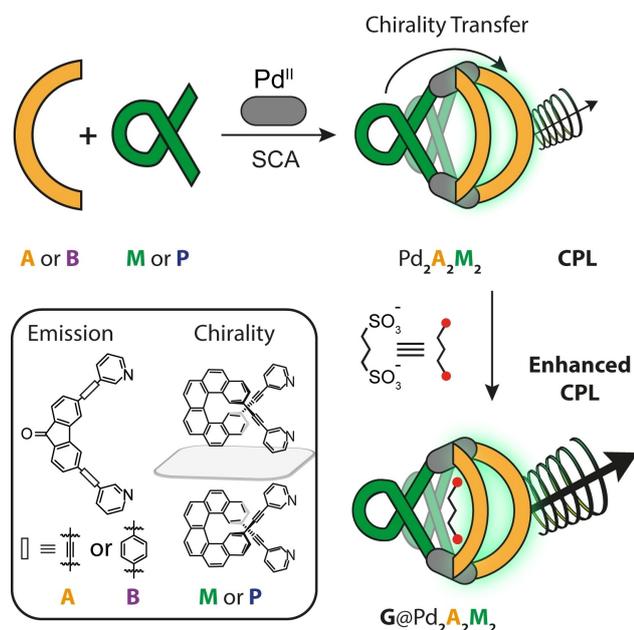
Dr. K. Wu<sup>+</sup>  
Department of Chemistry, University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

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

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie 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.

Zusammenspiel der Bausteine neuartige Eigenschaften ergeben, nach wie vor selten.<sup>[48,57–60]</sup>

In dieser Arbeit berichten wir über die Selbstassemblierung einer Reihe von multifunktionalen heteroleptischen Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>-Käfigen, welche chiroptische Eigenschaften aufweisen, die auf kooperative Effekte zwischen allen Bestandteilen zurückzuführen sind. Die heteroleptischen Käfige werden, ausgehend von einem bananenförmigen Bispyridyl-Liganden auf Basis eines Fluorenonrückgrats mit Emissionseigenschaften (Liganden **A** und **B**), einem homochiralen Liganden auf Basis von Helicen (**M**- oder **P**-Enantiomere) und Pd<sup>II</sup>-Kationen, durch Selbstassemblierung erzeugt. Bemerkenswert ist, dass sich die Gesamteigenschaften des Systems aus der Kombination der drei Bausteine ergeben. Die Pd<sup>II</sup>-Metallzentren fungieren als strukturelle Knotenpunkte für die Assemblierung eines Wirts mit innerer Kavität, welche groß genug für die Aufnahme kleiner anionischer Gäste ist. Gleichzeitig führen die homochiralen Liganden zu einer Verdrillung der Gesamtstruktur. Dieser Chiralitätstransfer resultiert in CPL-Emission aus den achiralen Fluorophor-basierten Liganden (Abbildung 1). Die heteroleptischen Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>-Käfige sind in der Lage, einen aliphatischen Bis-Sulfonat-Gast zu binden, was zu einer ausgeprägten bathochromen Verschiebung der Emission und einer deutlichen CPL-Verstärkung führt. Dieses System ermöglicht somit eine neue Strategie zur Untersuchung molekularer Erkennungsprozesse.



**Abbildung 1.** Modulare Selbstorganisation von CPL-emittierenden multifunktionalen Käfigen und gastinduzierte Modulation des chiroptischen Signals (Ligandenstrukturen sind im Kasten gezeigt).

## Ergebnisse und Diskussion

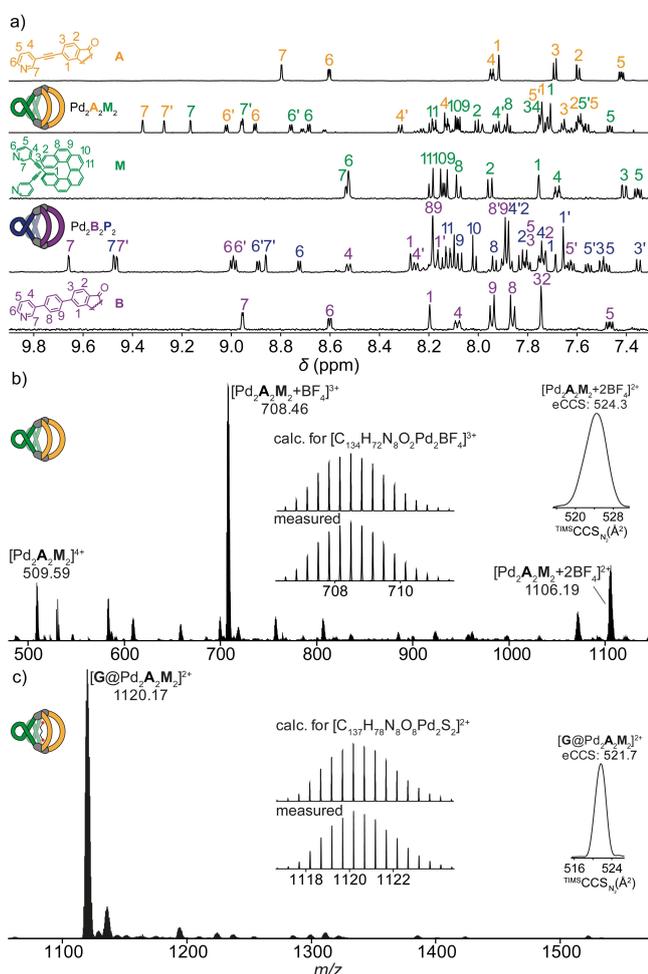
### Synthese und Charakterisierung der Wirt-Gast-Komplexe

Die Synthese der enantiomerenreinen Liganden auf Basis von Helicen, in **M**- und **P**-Konfiguration, erfolgte wie bereits von uns berichtet.<sup>[32]</sup> Diese Liganden assemblieren mit Pd<sup>II</sup> in DMSO zu laternenförmigen Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>-Käfigen, welche anionische Gast-moleküle unterschiedlicher Größe und Form binden können, was zu einer Modulation des CD-Signals des Systems führt. Hinsichtlich der lumineszierenden Liganden haben wir kürzlich gezeigt, dass die Emissionseigenschaften eines Liganden auf 2,7-Fluorenon-Basis in homo- und heteroleptischen Komplexen mit Pd<sup>II</sup> erhalten bleiben.<sup>[49]</sup> Darüber hinaus haben wir über laternenförmige Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>-Käfige mit Liganden auf Basis von 3,6-Fluorenon berichtet, welche mittels des Prinzips der Formkomplementarität gebildet wurden.<sup>[20,61]</sup> Daher beschlossen wir, den bereits bekannten Liganden **A** zu verwenden sowie eine weitere Variante **B** zu synthetisieren, welche dasselbe Grundgerüst und dieselben Donorgruppen, aber starrere und längere 1,4-Phylen-Linker trägt (synthetische Details in den Hintergrundinformationen).

Wie bereits erwähnt, führt die Selbstorganisation des Liganden **M** mit dem Metallsalz [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu dem Käfig Pd<sub>2</sub>M<sub>4</sub>, dessen Festkörperstruktur noch nicht bekannt war. In dieser Arbeit wurden durch langsame Gasphasendiffusion von Ethylether in eine Acetonitrillösung für die Röntgenkristall-strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Der homochirale Käfig Pd<sub>2</sub>M<sub>4</sub> kristallisiert in der Raumgruppe *P*1, wobei die asymmetrische Einheit ein Käfigmolekül enthält (siehe Abbildung 3a).<sup>[62]</sup> Die Festkörperstruktur weist einen Pd...Pd Abstand von 8.82 Å auf, welcher deutlich kleiner als der Abstand von 11.59 Å ist, welcher anhand eines DFT-berechneten Modells ermittelt wurde (ωb97xd/def2-SVP, Hintergrundinformationen, Abbildung S29). Dies ist vermutlich auf Packungs- und Gegenanion-basierte Ladungsabschirmungseffekte im festen Zustand im Vergleich zum anionfreien, in der Gasphase berechneten Modell, zurückzuführen. Als Voraussetzung für eine solche Diskrepanz zwischen der berechneten und der beobachteten Struktur des laternenförmigen Käfigs erkannten wir die recht ausgeprägte strukturelle Flexibilität des Helicenliganden, welche auf seine federartige Form zurückzuführen ist. Tatsächlich wurde festgestellt, dass im Kristall ein BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion den zentralen Hohlraum des Käfigs besetzt und mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pyridin-H-Atomen ausbildet. Anders als im DFT-Modell der tetra-kationischen Spezies führt dies zu einer Verringerung der Pd<sup>2+</sup>-Pd<sup>2+</sup>-Abstoßung und dadurch zu der beobachteten Kompression des Käfigs entlang der Pd<sub>2</sub>-Achse.

Anschließend untersuchten wir die Bildung heteroleptischer Strukturen auf Basis beider Ligandentypen. Dabei nutzten wir den Ansatz der Formkomplementarität um die gewünschten Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>-Spezies durch integrative Selbstsortierung zu erhalten. Der N...N-Abstand der Fluorenonliganden **A** oder **B** ist größer als der der Liganden **M** oder **P**. Allerdings haben frühere Studien gezeigt, dass Helicene sich wie eine mechanische Feder verhalten können, wobei die

Modulation der helikalen Steigung ihre Struktur und chiroptischen Eigenschaften beeinflusst.<sup>[32]</sup> Reaktion von Pd<sup>II</sup>, **A** und **M** in einem Verhältnis von 1:1:1 in CD<sub>3</sub>CN bei 80 °C für 8 h resultierte in einem komplizierten aber gut aufgelösten <sup>1</sup>H NMR Spektrum mit zwei Signalsätzen, was auf die Bildung einer diskreten heteroleptischen Struktur hindeutet (Abbildung 2a). Ein <sup>1</sup>H-DOSY-Experiment bestätigte die Bildung einer einzigen Spezies mit dem Diffusionskoeffizienten  $D = 5.85 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Das entspricht einem hydrodynamischen Radius von 1.1 nm und ist konsistent mit der für einen heteroleptischen Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> Käfig erwarteten Größe (siehe unten). Die <sup>1</sup>H NMR-Analyse zeigte eine signifikante Tieffeldverschiebung der Signale der Pyridylprotonen ( $\Delta\delta \approx 0.4 \text{ ppm}$ ), was die Koordination der Liganden an die Pd<sup>2+</sup>-Metallionen bestätigt. Die NOESY-Korrelation zwischen den Protonen H6 und H6' der antiparallel angeordneten, ungleichen Hälften des Liganden **A** stützen zusammen mit DFT-Berechnungen (Hintergrundinformationen) die exklusive Bildung eines *cis*-konfigurierten, heteroleptischen Kä-

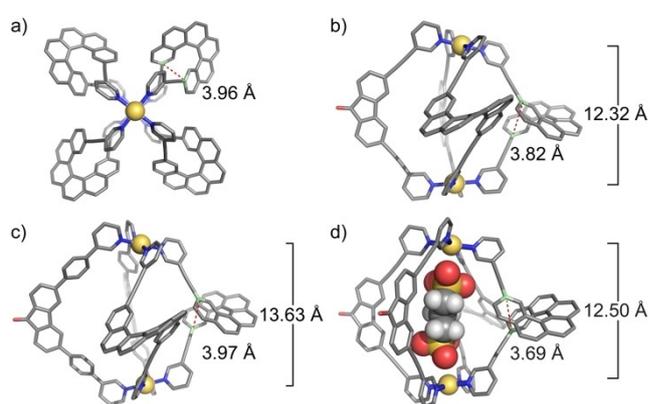


**Abbildung 2.** a) Von oben nach unten: <sup>1</sup>H NMR-Spektren (600 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN) von Ligand **A**, dem heteroleptischen Käfig Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, Ligand **M**, dem heteroleptischen Käfig Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und Ligand **B**; b) ESI-Massenspektren von Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> mit Isotopenmuster von [Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> + BF<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und c) G@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> mit Isotopenmuster von [G@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Einschübe: Ionenmobilitätsspektren).

figs. Die ausschließliche Bildung des heteroleptischen Käfigs Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> wurde außerdem durch hochauflösende Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (HR-ESI-MS) bestätigt. Das Massenspektrum zeigt eine Reihe von Signalen, welche den Spezies [Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> + nBF<sub>4</sub>]<sup>(4-n)+</sup> ( $n = 0-2$ ; Abbildung 2b) zugeordnet werden können. Leider scheiterten die zahlreichen Versuche, Einkristalle des Käfigs Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> zu erhalten. Um einen genaueren Einblick in die Struktur des heteroleptischen Käfigs zu erhalten und um die Aufspaltung der Signale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum erklären zu können, wurden daher DFT-Modelle (ωB97XD/def2-SVP) verwendet (Abbildung 3b, Abbildung S26).

Der Pd...Pd Abstand, welcher aus dem DFT-Modell abgelesen wurde, beträgt 12.32 Å und ist damit größer als der Abstand im DFT-optimierten Modell des homoleptischen Pd<sub>2</sub>M<sub>4</sub> Käfigs (siehe oben). Dies bedeutet, dass der Ligand **M** zur Bildung der heteroleptischen Struktur eine stärker gestreckte Konformation annimmt, um sich seinem eher starren Gegenstück, dem Liganden **A**, anzupassen, was wiederum das federartige Verhalten des helikal verdrehten Helicens hervorhebt. Wie aus dem Modell ersichtlich ist, wird nach der Bildung des heteroleptischen Käfigs die Spiegelebene des Liganden **A**, welche senkrecht zu der durch sein Rückgrat definierten Ebene steht, aufgrund des Fehlens einer Spiegelebene im Helicenliganden **M** eliminiert. Daher sind die oberen und unteren Hälften beider Liganden nicht mehr äquivalent, was zu der beobachteten Aufspaltung der Protonensignale in zwei Sätze führt. Eine sorgfältige Analyse des Aufspaltungsmusters in Verbindung mit COSY- und NOESY-Spektren ermöglichte es uns, alle Signale eindeutig zuzuordnen (Abbildung 2a). In analoger Weise wurde das Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Käfig-Enantiomer durch Verwendung des Liganden **P** erhalten, was zu identischen NMR-Spektren führte (Abbildungen S5).

Die strukturelle Flexibilität der Liganden **M/P**, welche durch das federartige Verhalten der Helicene gegeben ist, hat uns dazu inspiriert, den Aufbau heteroleptischer Käfige mit dem noch längeren Liganden **B** als Gegenstück zu



**Abbildung 3.** a) Röntgenkristallstruktur von Pd<sub>2</sub>M<sub>4</sub> (Aufsicht); DFT-Modelle (ωB97XD/def2-SVP) von b) Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, c) Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> und d) G@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> unter Hervorhebung der helikalen Steigungen und der Pd...Pd Abstände. Farb-kodierung: Pd gelb, C grau, N blau, O rot, S gelb, H weiß (sofern nicht aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

untersuchen, um die Größe der Kavität weiter zu modulieren. Obwohl laut der DFT-Modelle beider Käfige der N...N-Abstand des Liganden **B** deutlich größer als der des Liganden **A** ist (14.82 Å gegenüber 13.16 Å), erhielten wir in Kombination mit Ligand **P** ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit einem ähnlichen Aufspaltungsmuster wie das, welches zuvor für Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> beobachtet wurde (Abbildung 2a). Wieder zeigt die DOSY-Analyse die Bildung einer einzelnen Spezies mit einem hydrodynamischen Radius von 1.3 nm ( $D = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), was die Bildung einer etwas größeren Käfigstruktur im Vergleich zu Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> stützt (Abbildung S13). Erneut wurde auch das andere Enantiomer Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> erhalten, welches ein identisches NMR-Spektrum aufweist (Abbildung S10). HR-ESI-MS bestätigte nochmals die Bildung eines zweikernigen heteroleptischen Käfigs Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> durch eine Reihe von Peaks, welche den Spezies [Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> +  $n$  BF<sub>4</sub>]<sup>(4-n)+</sup> ( $n = 0-2$ ; Abbildung S14) zugeordnet wurden. Das DFT-optimierte Modell (ob97xd/def2-SVP) des Käfigs Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> ergab einen Pd...Pd Abstand von 13.63 Å. Der größere Pd...Pd Abstand im Vergleich zu Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> deutet darauf hin, dass der flexible Helicenligand in der Lage ist, sich zu strecken um sich seinem Gegenstück anzupassen.

Mit den beiden Sets heteroleptischer Käfige Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(M/P)<sub>2</sub> und Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(M/P)<sub>2</sub>, welche sich in der Größe der Kavität unterscheiden, wurden die Wechselwirkung mit einem anionischen Gast sowie der chiroptische Effekt der molekularen Erkennung untersucht. Die Wirt-Gast-Interaktionen mit 1,3-Propan-bis-Sulfonat als Gast (**G**) wurden zunächst durch NMR-Titrationen bestimmt. Schrittweise Zugabe des Gastes zu Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> in CD<sub>3</sub>CN resultiert in einer Tieffeldverschiebung der nach innen gerichteten Pyridinprotonen H7 beider Liganden ( $\Delta\delta \approx 1.0$  ppm), was auf die Bindung des Gastes im Hohlraum hinweist. Analog dazu führt auch die Zugabe von **G** zu Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> zu einer Verkapselung mit langsamer Austauschdynamik. Nach Zugabe von 0.4 Äquivalenten des Gastes sind der Käfig mit freier Kavität und der Wirt-Gast-Komplex unterscheidbar, während die Zugabe von 1.0 Äquivalenten des Gastes zu einem einzigen Satz an <sup>1</sup>H-NMR-Signalen führt, was auf die Bildung von [G@Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub>] hinweist. Leider konnten die Assoziationskonstanten aufgrund der geringen Löslichkeit und der daraus resultierenden Aggregation (Beginn der Ausfällung >1 Äquivalent Gast) nicht bestimmt werden. Weitere Bestätigung für die Gasteinlagerung lieferten HR-ESI-MS-Analysen, bei welchen die ausschließliche Bildung von [G@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Abbildung 2c) sowie der analogen [G@Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Spezies (Abbildung S20) nachgewiesen werden konnte. Die Analyse der 2+-Peaks des freien Wirts [2BF<sub>4</sub> + Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und des Wirt-Gast-Komplexes [G@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> mit Ionenmobilitätsspektrometrie (ESI-TIMS-TOF) ergaben Kollisionsquerschnitte (CCS) von 524.3 Å<sup>2</sup> bzw. 521.7 Å<sup>2</sup>, was die Bindung innerhalb des Käfigs bestätigt und eine geringfügige Kontraktion des Wirt-Gast-Komplexes aufzeigt (Abbildung 2b, c Einschübe). Ein analoger Trend wurde für den freien Wirt und die Wirt-Gast-Spezies mit Ligand **B** beobachtet, die erhaltenen CCS-Werten betragen hier 556.1 Å<sup>2</sup> bzw. 550.4 Å<sup>2</sup> (Abbildung S25). Ein Vergleich der DFT-optimierten Modelle des freien Wirts und des Wirt-Gast-Komplexes

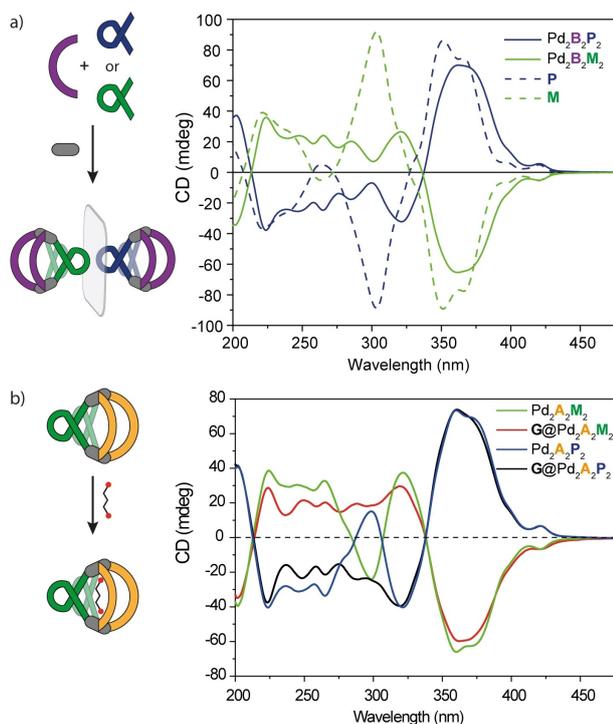
erwies sich als hilfreich zur Erklärung dieses Verhaltens (Abbildung S28). In Übereinstimmung mit der CCS-Messung ist der Pd...Pd-Abstand in [G@Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kleiner als im freien Käfig, was durch die Neigung des dianionischen Gastes, die Pd<sup>II</sup>-Flächen des Käfigs leicht zusammenzuziehen, erklärt werden kann.

### Photophysikalische Charakterisierung

Nachfolgend untersuchten wir die (chir)optischen Eigenschaften der multifunktionalen heteroleptischen Käfige und ihrer Wirt-Gast-Komplexe. Alle verwendeten Liganden basieren auf wohlbekanntem Chromophoren. Die beiden Liganden **A** und **M/P** zeigen ähnliche Absorptionsspektren mit Absorptionsbanden im Bereich von 200–400 nm. **M/P** ist durch eine Bande bei 292 nm und eine breite Schulter im Bereich von 325–400 nm gekennzeichnet, während Ligand **A** zwei Banden bei 285 und 300 nm und eine breite Bande zwischen 325 und 375 nm aufweist (Abbildung S21a). Nach der Koordination an Pd<sup>II</sup> sind die Absorptionsbanden der homoleptischen Käfige Pd<sub>2</sub>(M/P)<sub>4</sub> rotverschoben. Dagegen ähnelt das Absorptionsspektrum von Pd<sub>2</sub>A<sub>4</sub> dem des freien Liganden mit Ausnahme der relativen Intensitäten der verschiedenen Banden, welche leicht variieren (Abbildung S21b).

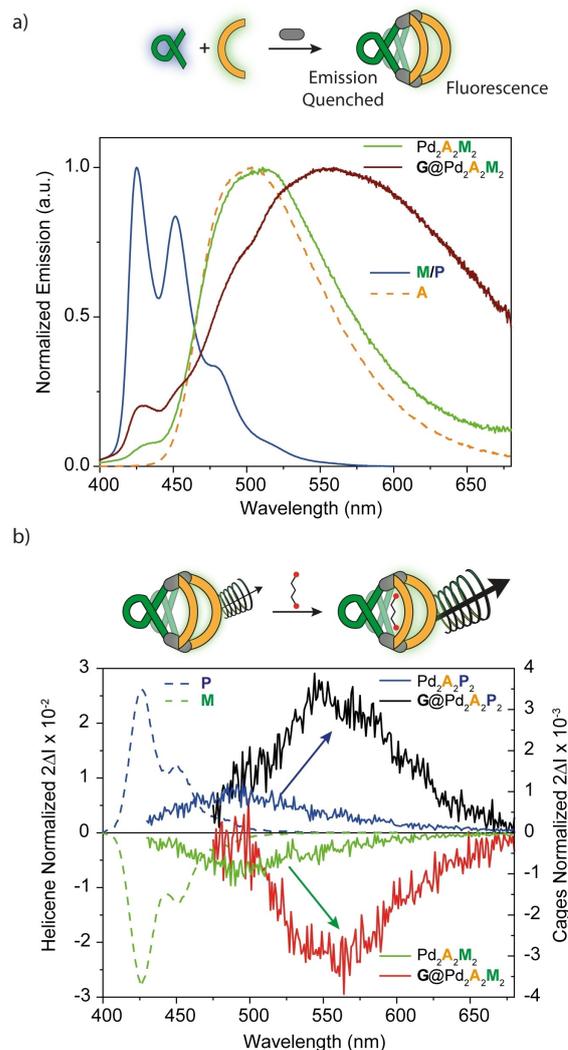
Die heteroleptischen Käfige Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(M/P)<sub>2</sub> sind durch eine breite Absorptionsbande zwischen 275 und 300 nm und eine Schulter um 350 nm gekennzeichnet, die im Wesentlichen der Überlagerung beider Liganden entspricht. Die Verwendung der Helicen-basierten Liganden als enantiomerenreine Verbindungen verleiht dem System einen chiroptischen Fingerabdruck. Die CD-Spektren der **M**- und **P**-Liganden in Acetonitril zeigen intensive Banden bei 350 und 300 nm, mit einem negativen Exzitonen-Couplet für das **M**-Enantiomer und einem perfekten Spiegelbild für das **P**-Enantiomer (Abbildung 4a).<sup>[32]</sup> Die CD-Spektren der homoleptischen Käfige Pd<sub>2</sub>M<sub>4</sub> und Pd<sub>2</sub>P<sub>4</sub> zeigen in Analogie zu den Absorptionsspektren eine bathochrome Verschiebung der Banden (Abbildung S22). Anschließend untersuchten wir die heteroleptischen Käfige, um zu ermitteln, ob die chirale Information, die von den Helicen in die Gesamtstruktur eingebracht wird, auf die Fluorenon-basierten Liganden übertragen wird. Die CD-Spektren der heteroleptischen Käfige Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(M/P)<sub>2</sub> (Abbildung 4b) und Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(M/P)<sub>2</sub> (Abbildung 4a) zeigen ähnliche Banden wie ihre homoleptischen Analoga, mit einigen Unterschieden, hauptsächlich im Bereich von 275–300 nm. Leider konnte aufgrund der großen Überlappung der Absorptionsbanden der Fluorenon- und Helicenliganden nicht eindeutig bestimmt werden, ob dem nicht-chiralen Liganden ebenfalls ein CD-Beitrag zugeordnet werden kann.

Um dieses Problem zu lösen, untersuchten wir anschließend die Emissionseigenschaften des Systems. Sowohl Helicen- als auch Fluorenoneinheiten besitzen Fluoreszenzeigenschaften, emittieren aber in unterschiedlichen Spektralbereichen. Nach Anregung bei 350 nm zeigt der Ligand **M/P** eine typische strukturierte blaue Emission mit einem Maximum bei 426 nm und zusätzlichen vibronischen



**Abbildung 4.** a) CD-Spektren der Liganden **M**, **P** sowie der heteroleptischen Käfige  $\text{Pd}_2\text{B}_2\text{M}_2$  und  $\text{Pd}_2\text{B}_2\text{P}_2$ ; b) CD-Spektren der heteroleptischen Käfige  $\text{Pd}_2\text{A}_2\text{M}_2$ ,  $\text{Pd}_2\text{A}_2\text{P}_2$  und der Wirt-Gast-Komplexe  $\text{G}@Pd_2\text{A}_2\text{M}_2$  und  $\text{G}@Pd_2\text{A}_2\text{P}_2$ .

Mustern bei 452, 480 und 520 nm, während der Ligand **A** eine breite Emissionsbande um 500 nm aufweist (Abbildung 5a). Darüber hinaus sind Verbindungen auf Helicenenbasis als Systeme mit bemerkenswerten CPL-Eigenschaften bekannt, welche durch die Bildung eines *Push-Pull*-Systems noch verstärkt werden können. Beispiele hierfür sind die Einbettung der Heliceneinheit zwischen Pyridin-Substituenten, wie kürzlich von der Gruppe von Crassous und Favereau<sup>[63]</sup> gezeigt wurde, und die Kombination von Helicenen mit phosphoreszierenden  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Einheiten, wie von Fuchter et al. gezeigt wurde.<sup>[64]</sup> Ligand **M/P**, welcher eine *meta*-Pyridin-Donorgruppe trägt, zeigt einen relativ starken CPL-Effekt mit  $|g_{\text{lum}}| = 2.8 \times 10^{-2}$  (Figure 5b), in perfekter Übereinstimmung mit dem publizierten Analogon mit einem *para*-Pyridin-Substituenten.<sup>[63]</sup> Die Fluoreszenz und damit die CPL-Eigenschaften des Liganden **M/P** wurden jedoch nach der Koordination an  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Kationen vollständig gelöscht, ein Effekt, der häufig bei konjugierten lumineszierenden Liganden beobachtet wird, die an Übergangsmetallionen mit einer nicht- $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration koordinieren.<sup>[49]</sup> Es ist erwähnenswert, dass bisher nur über wenige Beispiele emittierender Käfige auf Basis von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  berichtet wurde,<sup>[29,49]</sup> von denen die meisten entweder  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -basierte Emittoren besitzen<sup>[23,28,65]</sup> oder das Luminophor als externe Gruppe angehängt ist.<sup>[26,27]</sup> Wir haben jedoch zuvor über ein System berichtet, bei welchem die Emissionseigenschaften eines Liganden auf Fluorenonbasis sowohl in homo- als auch heteroleptischen  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Käfigen erhalten bleiben.<sup>[49]</sup> Tatsächlich ist dies auch hier der Fall (Emissions-



**Abbildung 5.** a) Emissionsspektren ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) der Liganden **M/P** und **A**, des heteroleptischen Käfigs  $\text{Pd}_2\text{A}_2\text{M}_2$  und des Wirt-Gast-Komplexes  $\text{G}@Pd_2\text{A}_2\text{M}_2$ ; b) CPL-Spektren der Liganden **M**, **P**, der heteroleptischen Käfige  $\text{Pd}_2\text{A}_2\text{M}_2$ ,  $\text{Pd}_2\text{A}_2\text{P}_2$ , und der Wirt-Gast-Komplexe  $\text{G}@Pd_2\text{A}_2\text{M}_2$  und  $\text{G}@Pd_2\text{A}_2\text{P}_2$ .

quantenausbeuten in Tabelle S1). Der homoleptische Käfig  $\text{Pd}_2\text{A}_4$  und der heteroleptische Käfig  $\text{Pd}_2\text{A}_2(\text{M/P})_2$  zeigen eine breite, im Vergleich zum freien Liganden leicht rotverschobene, Emissionsbande bei 510 nm (Abbildung 5a). Analog dazu weist auch  $\text{Pd}_2\text{B}_2(\text{M/P})_2$  eine Emission bei 520 nm auf (Abbildung S24). Interessanterweise zeigen alle heteroleptischen Käfige einen CPL-Effekt, welcher mit den Fluoreszenzspektren übereinstimmt und folglich aus den nicht-chiralen Fluorenonliganden **A** oder **B** stammt (Abbildung 5b). Hierzu muss die chirale Information von den Liganden **M** oder **P** auf das gesamte supramolekulare System übertragen werden, was eine Verdrehung der  $\text{Pd}^{2+}$ -Koordinationsumgebungen und somit auch der Fluorenonliganden zur Folge hat. Die CPL-Intensität ist im Vergleich zu der des Helicenenliganden alleine etwas geringer, mit  $|g_{\text{lum}}|$ -Werten von  $0.9 \times 10^{-3}$  für  $\text{Pd}_2\text{A}_2(\text{M/P})_2$  und  $0.4 \times 10^{-3}$  für  $\text{Pd}_2\text{B}_2(\text{M/P})_2$ . Allerdings ergeben sich die chiroptischen Ei-

genschaften der Käfige aus der synergistischen Wechselwirkung der beiden Liganden, welche durch die Pd<sup>II</sup>-Metallzentren vermittelt wird. Sie stellen hiermit die ersten multifunktionalen heteroleptischen Käfige mit CPL-Emissionsverhalten dar. Interessanterweise unterscheiden sich die beiden Fluorenonliganden nur durch die Art des Linkers, nämlich ein Alkin für **A** und eine Phenylgruppe für **B**. Diese Variation führt zu unterschiedlichen  $g_{\text{lum}}$ -Werten in den beiden heteroleptischen Käfigen. Um dies zu erklären, haben wir die DFT-Modelle der beiden heteroleptischen Käfige verglichen. Wie bereits in der Theorie<sup>[66]</sup> und im Experiment<sup>[32]</sup> gezeigt wurde, kann eine Änderung der helikalen Steigung den CD-Effekt beeinflussen. Hier modulieren wahrscheinlich die Längenunterschiede der Gegenstücke **A** und **B** die helikale Steigung des Helicenliganden, was zu einem unterschiedlichen Maß an Chiralitätsübertragung führt. Die helikale Steigung in Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> ist kleiner als die in Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M<sub>2</sub> (3.82 Å vs. 3.97 Å, Abbildung 3b, c), was vermutlich zu den beobachteten Unterschieden in der CPL-Induktion führt. Alternativ können auch die leicht unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des Alkin-verknüpften Liganden **A** im Vergleich zum Phenylen-verknüpften Liganden **B** eine Rolle spielen.

Nachdem wir gezeigt haben, dass unsere heteroleptischen Käfige in der Lage sind, ein Gastmolekül zu binden, untersuchten wir die Auswirkungen des molekularen Erkennungsprozesses auf die chiroptischen Eigenschaften. Die Zugabe von **G** zu beiden heteroleptischen Käfigen führt zu einer Modulation der CD-Spektren, insbesondere im UV-Bereich unterhalb von 325 nm, wobei die Hauptveränderungen erneut die Bande um 275–300 nm betreffen (Abbildung 4b, S23). Da in diesem Bereich beide Liganden absorbieren, ist die Modulation des gesamten CD-Spektrums schwierig zu interpretieren. Im Gegensatz dazu war die Interpretation der Auswirkung der Wirt-Gast-Interaktion auf die chiroptischen Eigenschaften durch CPL-Analyse eindeutig: Die Bildung der Wirt-Gast-Systeme **G**@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(**M/P**)<sub>2</sub> und **G**@Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(**M/P**)<sub>2</sub> resultiert in einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Emission (experimentell: 50 nm; über TD-DFT berechnet: 40 nm, siehe Hintergrundinformationen), gemeinsam mit einer Verstärkung des CPL-Effekts (Figure 5b, S24). In beiden Fällen beobachteten wir einen 4-fachen Anstieg von  $|g_{\text{lum}}|$ , wobei Werte von  $3.5 \times 10^{-3}$  für **G**@Pd<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(**M/P**)<sub>2</sub> und  $1.5 \times 10^{-3}$  für **G**@Pd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(**M/P**)<sub>2</sub> erreicht wurden. Die DFT-Analyse sowie die Ionenmobilitätsdaten zeigen, dass die Einlagerung des Gastes in die Kavität zu einer Schrumpfung des Käfigs unter Verringerung des Pd–Pd-Abstands führt. Das sich verschmälernde CCS-Signal, ersichtlich beim Vergleich der Einschübe in Abbildungen 2b und c, könnte ein weiterer Hinweis auf einen Verlust von struktureller Flexibilität der Käfigstruktur durch die Einlagerung des Gastes sein. Wir vermuten, dass diese strukturelle Veränderung zur beobachteten Verschiebung und Intensitätszunahme des CPL-Signals beiträgt, allerdings sollte auch die Rolle eines elektronischen Beitrags des negativ geladenen Gastes berücksichtigt werden.

## Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir den Ansatz der formkomplementären Assemblierung (SCA) erfolgreich angewendet, um erstmalig die integrative Selbstsortierung einer Reihe von CPL-aktiven heteroleptischen Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>-Käfigen zu erreichen. Deren Gesamteigenschaften ergeben sich aus der Synergie der drei Bausteine: Ein Ligand (**M/P**) trägt die chirale Information, der andere Ligand (**A** oder **B**) bringt die Emissionseigenschaften ein, während die Koordination an Pd<sup>II</sup>-Kationen einen diskreten Hohlraum schafft. Das federähnliche Verhalten der Helicenliganden erlaubt die Kontrolle über die helikale Steigung durch Anpassung der Größe an den zweiten Liganden sowie Einlagerung eines Gastes. Die chiroptischen Folgen von Käfigbildung und Gastbindung wurden mittels CD-Spektroskopie untersucht, was jedoch durch die Überlappung der Absorptionsbanden beider Liganden erschwert wurde. Die CPL-Analyse hingegen ermöglichte es, den Chiralitätstransfer und die Modulation der chiroptischen Eigenschaften durch den Gast eindeutig nachzuweisen, da die spektroskopische Antwort hier auf den emittierenden Liganden beschränkt ist. Wir haben gezeigt, wie eine relativ einfache Modifikation des nicht-chiralen Liganden zu einer Veränderung der CPL-Intensität führen kann, was den Weg für neue Strategien zum modularen Tuning von chiroptischen Eigenschaften in selbstassemblierten Verbindungen und Materialien ebnet. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Bindung von Gästen das CPL-Signal verschiebt und verstärkt, was das Potenzial solcher Systeme für Anwendungen in der molekularen Erkennung und Bildgebung auf der Grundlage eines chiroptischen Readouts demonstriert.

## Danksagung

Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ECR Consolidator Grant 683083, RAMSES) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Exzellenzcluster RESOLV – EXC2033 – Projektnummer 390677874 und GRK2376 “Confinement Controlled Chemistry” – Projektnummer 331085229) für die finanzielle Unterstützung. Wir danken Dr. Thorben R. Schulte, Dr. Bin Chen und Kristina E. Ebbert für die Bereitstellung von Liganden, Laura Schneider für die ESI-MS Messungen und Laura Neukirch sowie Dr. Gabriele Trötscher-Kaus für die Übersetzung ins Deutsche. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

**Stichwörter:** Chiralitätstransfer · Koordinationskäfige · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie · Zirkular Polarisierte Lumineszenz

- [1] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860.
- [2] T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7001–7045.
- [3] E. G. Percástegui, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13480–13544.
- [4] M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728–1754.
- [5] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [6] F. J. Rizzuto, L. K. S. von Krbek, J. R. Nitschke, *Nat. Chem. Rev.* **2019**, *3*, 204–222.
- [7] C. M. Hong, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2447–2455.
- [8] C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012–3035.
- [9] M. Morimoto, S. M. Bierschenk, K. T. Xia, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 969–984.
- [10] A. Brzechwa-Chodzyńska, W. Drożdż, J. Harrowfield, A. R. Stefankiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *434*, 213820.
- [11] B. T. Nguyen, A. B. Grommet, A. Tron, M. C. A. Georges, J. R. Nitschke, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907241.
- [12] Y. Li, J. Dong, W. Gong, X. Tang, Y. Liu, Y. Cui, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20939–20951.
- [13] B.-N. T. Nguyen, J. D. Thoburn, A. B. Grommet, D. J. Howe, T. K. Ronson, H. P. Ryan, J. L. Bolliger, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12175–12180.
- [14] Y. Jiao, Y. Zuo, H. Yang, X. Gao, C. Duan, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213648.
- [15] I. Regeni, B. Chen, M. Frank, A. Baksi, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5673–5678; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 5736–5741.
- [16] C. Stuckhardt, D. Roke, W. Danowski, E. Otten, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2767–2773.
- [17] S. Fu, Q. Luo, M. Zang, J. Tian, Z. Zhang, M. Zeng, Y. Ji, J. Xu, J. Liu, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1238–1243.
- [18] H. Lee, J. Tessarolo, D. Langbehn, A. Baksi, R. Herges, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3099–3105.
- [19] A. D. W. Kennedy, R. G. DiNardi, L. L. Fillbrook, W. A. Donald, J. E. Beves, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104461.
- [20] V. Croué, S. Krykun, M. Allain, Y. Morille, F. Aubriet, V. Carre, Z. Voitenko, S. Goeb, M. Salle, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 3238–3241.
- [21] S. Goeb, M. Sallé, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1043–1055.
- [22] V. Croué, S. Goeb, G. Szalóki, M. Allain, M. Sallé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1746–1750; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1778–1782.
- [23] K. Wu, K. Li, S. Chen, Y.-J. Hou, Y.-L. Lu, J.-S. Wang, M.-J. Wei, M. Pan, C.-Y. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2639–2643; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 2661–2665.
- [24] K. Wu, Y.-J. Hou, Y.-L. Lu, Y.-Z. Fan, Y.-N. Fan, H.-J. Yu, K. Li, M. Pan, C.-Y. Su, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11903–11909.
- [25] D. Rota Martir, D. Escudero, D. Jacquemin, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, H. A. Fruchtl, S. L. Warriner, E. Zysman-Colman, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14358–14366.
- [26] A. B. Elliott, J. E. Lewis, H. van der Salm, C. J. McAdam, J. D. Crowley, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3440–3447.
- [27] D. Rota Martir, A. Pizzolante, D. Escudero, D. Jacquemin, S. L. Warriner, E. Zysman-Colman, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 2971–2978.
- [28] D. Rota Martir, E. Zysman-Colman, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 139–158.
- [29] D. Rota Martir, L. Delforce, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. L. Warriner, D. Jacquemin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 232–238.
- [30] K. Wu, K. Li, Y.-J. Hou, M. Pan, L.-Y. Zhang, L. Chen, C.-Y. Su, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10487.
- [31] T. R. Schulte, J. J. Holstein, L. Schneider, A. Adam, G. Haberhauer, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22489–22493; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22675–22680.
- [32] T. R. Schulte, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5562–5566; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5618–5622.
- [33] C. Gütz, R. Hovorka, C. Klein, Q.-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*, 1693–1698; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1719–1724.
- [34] C. Klein, C. Gutz, M. Bogner, F. Topic, K. Rissanen, A. Lutzen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3739–3742; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3814–3817.
- [35] L.-J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2555–2576.
- [36] M. Pan, K. Wu, J.-H. Zhang, C.-Y. Su, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 333–349.
- [37] O. Jurček, Nonappa, E. Kalenius, P. Jurček, J. M. Linnanto, R. Puttreddy, H. Valkenier, N. Houbenov, M. Babiak, M. Peterek, A. P. Davis, R. Marek, K. Rissanen, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100303.
- [38] A. B. Grommet, L. M. Lee, R. Klajn, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2600–2610.
- [39] M. X. Han, R. Michel, B. He, Y. S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319–1323; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358–1362.
- [40] M. Han, Y. Luo, B. Damaschke, L. Gomez, X. Ribas, A. Jose, P. Peretzki, M. Seibt, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 445–449; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 456–460.
- [41] M. Rancan, J. Tessarolo, A. Carlotto, S. Carlotto, M. Rando, L. Barchi, E. Bolognesi, R. Seraglia, G. Bottaro, M. Casarin, G. H. Clever, L. Armelao, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 100692.
- [42] X. Tang, H. Jiang, Y. Si, N. Rampal, W. Gong, C. Cheng, X. Kang, D. Fairen-Jimenez, Y. Cui, Y. Liu, *Chem* **2021**, *7*, 2771–2786.
- [43] Y. Zhou, H. Li, T. Zhu, T. Gao, P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19634–19643.
- [44] S. Pullen, J. Tessarolo, G. H. Clever, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7269–7293.
- [45] B. Chen, J. J. Holstein, S. Horiuchi, W. G. Hiller, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8907–8913.
- [46] D. Preston, J. E. Barnsley, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10578–10585.
- [47] Y. R. Zheng, Z. Zhao, M. Wang, K. Ghosh, J. B. Pollock, T. R. Cook, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16873–16882.
- [48] C. García-Simón, R. Gramage-Doria, S. Raoufoghaddam, T. Parella, M. Costas, X. Ribas, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2680–2687.
- [49] J. Tessarolo, H. Lee, E. Sakuda, K. Umakoshi, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6339–6344.
- [50] J. E. M. Lewis, A. Tarzia, A. J. P. White, K. E. Jelfs, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 677–683.
- [51] S. Samantray, S. Krishnaswamy, D. K. Chand, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 880.
- [52] Q. F. Sun, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13510–13513; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13728–13731.

- [53] W. M. Bloch, Y. Abe, J. J. Holstein, C. M. Wandtke, B. Dittrich, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13750–13755.
- [54] S. Sudan, R.-J. Li, S. M. Jansze, A. Platzek, R. Rudolf, G. H. Clever, F. Fadaei-Tirani, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1773–1778.
- [55] J. R. Li, H. C. Zhou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 893–898.
- [56] K. Wu, B. Zhang, C. Drechsler, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6403–6407; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6473–6478.
- [57] S. Saha, B. Holzappel, Y.-T. Chen, K. Terlinden, P. Lill, C. Gatsogiannis, H. Rehage, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17384–17388.
- [58] P. Howlader, P. Das, E. Zangrando, P. S. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1668–1676.
- [59] R.-J. Li, J. Tessarolo, H. Lee, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3865–3873.
- [60] Q. Q. Wang, S. Gonell, S. H. Leenders, M. Durr, I. Ivanovic-Burmazovic, J. N. Reek, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 225–230.
- [61] K. E. Ebbert, L. Schneider, A. Platzek, C. Drechsler, B. Chen, R. Rudolf, G. H. Clever, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11070–11075.
- [62] Die Hinterlegungsnummer 2155501 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 Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).
- [63] K. Dhbaibi, L. Abella, S. Meunier-Della-Gatta, T. Roisnel, N. Vanthuyne, B. Jamoussi, G. Pieters, B. Racine, E. Quesnel, J. Autschbach, J. Crassous, L. Favereau, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5522–5533.
- [64] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743–9746.
- [65] K. Li, L.-Y. Zhang, C. Yan, S.-C. Wei, M. Pan, L. Zhang, C.-Y. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4456–4459.
- [66] Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7372–7385.

Manuskript erhalten: 19. April 2022

Akzeptierte Fassung online: 26. Mai 2022

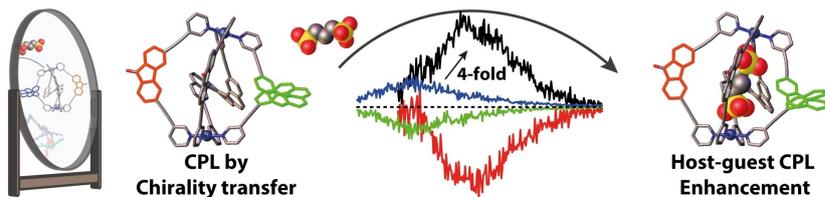
Endgültige Fassung online: ■ ■ ■

## Forschungsartikel

## Koordinationskäfige

K. Wu, J. Tessarolo, A. Baksi,  
G. H. Clever\* [e202205725](#)

Gast-modulierte Zirkular Polarisierte Lumineszenz via Ligand-zu-Ligand Chiralitätstransfer in Heteroleptischen Pd<sup>II</sup> Käfigen



Die integrative Selbstsortierung von Pd<sup>II</sup>-Kationen mit enantiomerenreinen Liganden auf Basis von Helicen und nicht-chiralen, aber emittierenden Fluorenoliganden ergibt eine Reihe von heteroleptischen Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>-Koordinationskäfigen, welche zirkular polarisierte Lumineszenz

(CPL) aus der nicht chiralen Einheit zeigen. Ligandenmodifikation oder Gastbindung resultieren in einer Modifikation der chiroptischen Eigenschaften, wobei eine bis zu 4-fache Steigerung der CPL-Intensität erzielt wird.