

Abb. 5. Struktur des Te_{12} -Frank-Kasper-Polyeders (rot) und des ihn durchdringenden Cu-Clusters (blau) in **3** [17].

setzung, daß Te^{2-} - und Te_2^{2-} -Liganden vorliegen, würden die Cu-Atome in **1** die formale Ladung $+1$ (d^{10} -Konfiguration) erhalten, während in **2–7** gemischtvalente Zustände angenommen werden müssen. Da die Cu-Cu-Abstände in **1–7** (257–309 pm) deutlich größer als die für Cu-Cu-Bindungen diskutierten sind, kann man wohl davon ausgehen, daß bindende Cu-Cu-Wechselwirkungen nur von geringer Bedeutung sind^[16]. Zur Zeit versuchen wir, die elektronischen Strukturen der vorgestellten Cluster zu berechnen.

Eingegangen am 11. August 1992 [Z. 5508]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1452.
- [2] D. Fenske, H. Krautscheid, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 321.
- [3] Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthesen von **1–7**: 1 mmol CuCl wird in 50 mL Lösungsmittel (THF, Ether) suspendiert und durch Zugabe des Phosphors gelöst ($\text{CuCl}:\text{P} = 1:2.5–5.0$). Die klare, farblose Lösung wird bei -78°C mit einem halben Äquivalent $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ bezogen auf die CuCl-Einwaage versetzt und anschließend langsam erwärmt. Bei ungefähr -40°C setzt die Reaktion unter Dunkelfärbung ein. Jetzt werden während etwa einer halben Stunde bei konstanter Temperatur flüchtige Reaktionsprodukte abkondensiert, wobei ein hochviskoses Öl zurückbleibt. Dieses Öl wird mit wenig vorgekühltem Lösungsmittel aufgenommen und die Mischung bis zur vollständigen Homogenisierung kurz gerührt. Danach läßt man die Lösung innerhalb mehrerer Tage lichtgeschützt auf Raumtemperatur kommen.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: STOE IPDS; MoK_α ; 200 K; zu Vergleichszwecken wurden Datensätze von **1–3** auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI IV) gemessen (MoK_α , empirische Absorptionskorrektur). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56621, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. **1**: $a = 1313.2(8)$, $b = 2524.6(9)$, $c = 1703.2(8)$ pm, $\beta = 111.66(5)^\circ$, $V = 5247.9 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 37.16$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56.3^\circ$; 40403 Reflexe, davon 10056 unabhängig mit $I > 3\sigma(I)$; 435 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome der *i*Pr-Gruppen berechnet); $R = R_w = 0.072$. **2**: $a = 1659.7(8)$, $b = 2524.6(9)$, $c = 1703.2(8)$ pm, $\beta = 98.59(4)^\circ$, $V = 14547.2 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 61.64$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 48.4^\circ$, 47088 Reflexe, davon 12959 unabhängig mit $I > 3\sigma(I)$; 1222 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome der *i*Pr-Gruppen berechnet); $R = 0.066$, $R_w = 0.066$. **3**: $a = 1982.3(10)$, $c = 2696.9(17)$ pm, $V = 10512.5 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 45.55$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 86723 Reflexe, davon 5123 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 204 Parameter (Cu, Te, P anisotrop, C isotrop berechnet; H-Atome der *i*Pr-Gruppen nicht lokalisierbar); $R = R_w = 0.074$. **4**: $a = 1286.1(8)$, $b = 2251.8(24)$, $c = 3077.1(24)$ pm, $\beta = 101.72(4)^\circ$, $V = 8008.1 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 66.28$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 34314 Reflexe, davon 15015 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 518 Parameter (Cu, Te, P anisotrop verfeinert, C isotrop berechnet; Lage der H-Atome der Ethylgruppen berechnet); $R = R_w = 0.070$. **5**: $a = 1229.3(10)$, $b = 1294.0(10)$, $c = 3626.6(54)$ pm, $\alpha = 90.41(8)$, $\beta = 93.22(5)$, $\gamma = 113.76(5)^\circ$, $V = 5212.0 \times$

- 10^6 pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 65.15$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 36170 Reflexe; aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte nur das Schwermetallatomgerüst verfeinert werden; die an P gebundenen organischen Gruppen sind fehlgeordnet; $R = R_w = 0.160$. **6**: $a = 1904.4(15)$, $b = 1921.5(11)$, $c = 2210.4(13)$ pm, $\alpha = 97.35(4)$, $\beta = 93.22(5)$, $\gamma = 90.68(5)^\circ$, $V = 8008.1 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 65.15$ cm⁻¹; 103524 Reflexe, davon 17550 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 1583 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert, Lage der H-Atome berechnet); $R = R_w = 0.096$. **7**: $a = 2533.9(17)$, $b = 2967.9(28)$, $c = 2833.9(10)$ pm, $\beta = 92.27(4)^\circ$, $V = 21294.9 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 45.70$ cm⁻¹; 56104 Reflexe, davon 17800 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 1776 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome berechnet); $R = R_w = 0.082$.
- [5] S. Stensvad, B. J. Helland, M. W. Babich, R. A. Jacobson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6257; M. H. Chisholm, R. J. Errington, K. Folting, J. C. Huffman, *ibid.* **1982**, *104*, 2025; M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. L. Kelly, *ibid.* **1979**, *101*, 7100; R. E. McCarley, T. R. Ryan, C. C. Torardi in *Reactivity of Metal-Metal Bonds (ACS Symp. Ser.* **1981**, *155*, 41); H. Chen, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 373; G. Granozzi, R. Bertocello, M. Acampora, D. Ajò, D. Osella, S. Aime, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 383; P. L. Stanghellini, M. J. Sailor, P. Kusnesof, K. H. Whizmir, J. A. Hriljac, J. W. Kolis, Y. Zheng, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2950.
- [6] D. Fenske, J. Steck, unveröffentlicht.
- [7] D. Fenske, P. Maué, Z. *Naturforsch. B* **1989**, *44*, 531; A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 245.
- [8] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 374.
- [9] L. E. Bogan, Jr., T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3843.
- [10] A. Grissinger, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1991**.
- [11] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1613.
- [12] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184; *ibid.* **1959**, *12*, 483.
- [13] C. A. Tolmann, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [14] H. Nowotny, *Metallforschung* **1946**, *1*, 40; *Struct. Rep.* **1945**, **1946**, 50.
- [15] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1415.
- [16] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536; K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.
- [17] Herrn Professor Dr. R. Nesper (ETH Zürich) danken wir für die Bereitstellung des Programms zum Zeichnen des Polyeders.

Neue Phosphido-verbrückte Kupfercluster**

Von Andreas Eichhöfer, Dieter Fenske* und Werner Holstein

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 60. Geburtstag gewidmet

Silylierte Phosphane reagieren mit Übergangsmetallhalogeniden unter Bildung von Trimethylsilylhalogeniden und mehrkernigen Clusterkomplexen. Bereits 1968 berichtete Abel, daß CuCl₂ und NiCl₂ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ zu unlöslichen, offensichtlich oligomeren Phosphiden wie $[\text{CuPPh}_2]_n$ bzw. $[\text{Ni}(\text{PPh}_2)_2]_n$ reagieren, deren Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten^[1].

Erst kürzlich konnten wir jedoch zeigen, daß bei der Umsetzung von NiCl₂ mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ der Nickelcluster $[\text{Ni}_{12}\text{Cl}_2(\text{PPh})_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)_4(\text{PPhPh})_8]$ gebildet wird^[2]. Führt man dagegen analoge Umsetzungen mit $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Ni, Co) und $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ durch, isoliert man in sehr hohen Ausbeuten $[\text{Ni}_8\text{Cl}_4(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_4]$ bzw. $[\text{Co}_4(\text{PPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$ ^[3]. Offensichtlich wird die Struktur der gebildeten Cluster von den PR_3 -Liganden beeinflusst.

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Eichhöfer, Dipl.-Chem. W. Holstein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, W-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

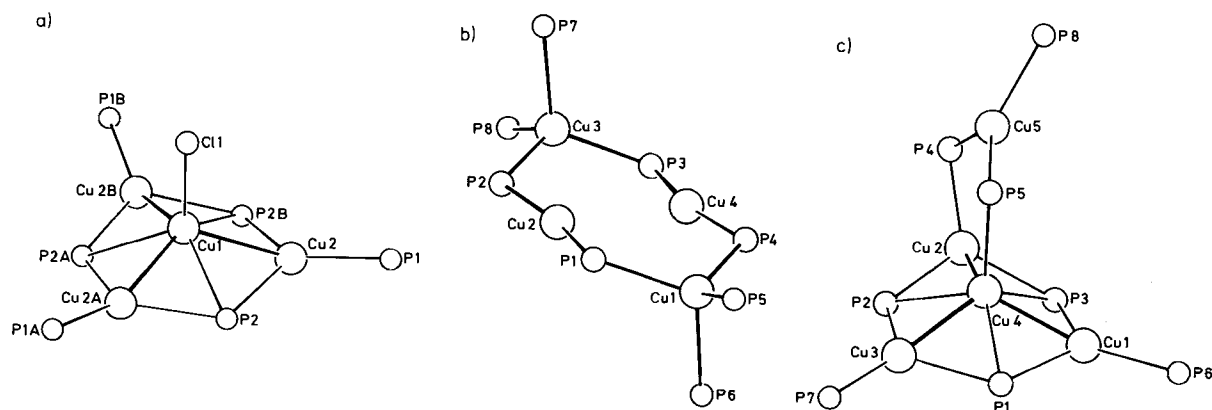
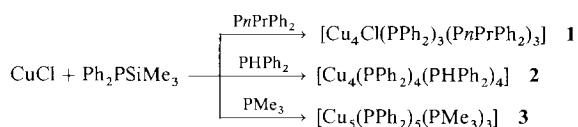


Abb. 1. Strukturen von **1** (a), **2** (b) und **3** (c) im Kristall (ohne C-Atome). In **1** entspricht P2 dem P-Atom des PPh_2 -, P1 dem P-Atom des PnPrPh_2 -Liganden, in **2** P1–P4 den P-Atomen der PPh_2 - und P5–P8 den P-Atomen der PPhPh_2 -Liganden, in **3** P1–P5 den P-Atomen der PPh_2 - und P6–P8 den P-Atomen der PMe_3 -Liganden.

Aus diesem Grunde haben wir nun systematisch die Reaktionen von CuCl mit $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$), R_2PSiMe_3 ($\text{R} = \text{Ph}$, Me) und KPPH_2 in Gegenwart von tertiären Phosphanen untersucht. Dabei können die mehrkernigen Cu-Clusterkomplexe **1–9** isoliert werden (siehe Experimentelles).

1–3 entstehen in 80–90 % Ausbeute (Schema 1) und bilden gelbe Kristalle. Nach der Kristallstrukturanalyse^[4] enthält **1** (Abb. 1a) eine dreizählige Achse und besteht aus einem gewellten Cu_3P_3 -Sechsring (Cu2 und P2), der von Cu1



Schema 1.

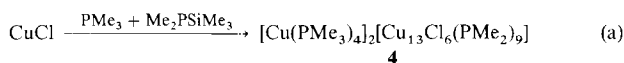
überbrückt wird. Dadurch werden die P-Atome der PPh_2 -Gruppen (P2) zu μ_3 -Brückenatomen (Cu-P 233.5–243.0(3) pm). Die Koordinationszahlen der Cu-Atome sind verschieden. Cu2 ist trigonal-planar von P2 und dem Phosphoratom der PnPrPh_2 -Liganden (P1) umgeben und Cu1 verzerrt tetraedisch von drei PPh_2 -(P2) und einem Cl -Liganden. Stelzer et al. berichteten kürzlich über eine zu **1** analoge Verbindung, die PMe_3 -Liganden enthält^[5].

Zwischen den Strukturen von **1** und **3** besteht ein topologischer Zusammenhang. Offensichtlich ist **1** eine reaktive Zwischenstufe auf dem Weg zum Cluster in **3**. Danach könnte der fünfkernige Komplex **3** (Abb. 1c) als Folge einer Reaktion an der Cu-Cl -Bindung von **1** gebildet werden. Mit Ausnahme von Cu4 , das verzerrt tetraedisch an vier PPh_2 -Liganden (P1–P3 , P5) koordiniert ist, sind Cu1–Cu3 und Cu5 trigonal-planar koordiniert.

Der strukturbildende Einfluß der tertiären Phosphane tritt in der Struktur von **2** zutage. Als Folge der Koordination von zwei sterisch anspruchsvollen PPhPh_2 -Liganden (P5–P8) an Cu1 und Cu3 ist die Bildung des in **1** gefundenen Strukturtyps nicht mehr möglich. In **2** (Abb. 1b) liegt ein nahezu ebener Cu_4P_4 -Ring vor, der aus Cu1–Cu4 und den P-Atomen der μ_2 - PPh_2 -Gruppen (P1–P4) besteht. Die Abweichungen von der besten Ebene dieser Atome betragen 3–20 pm. Ebenso wie in **1** und **3** liegen auch in **2** unterschiedlich koordinierte Cu-Atome vor. Cu1 und Cu3 sind tetraedisch, Cu2 und Cu4 etwa linear (P1-Cu2-P2 166.2(3), P3-Cu4-P4 166.4(3)°) von den P-Liganden umgeben. Die Cu-Cu-Abstände weisen darauf hin, daß keine bindenden Wechselwirkungen vorliegen können (Cu1-Cu3 389–395,

Cu2-Cu4 317.0(6) pm). Dagegen findet man in **1** und **3** Cu-Cu-Abstände von 244.5–255.8(2) pm.

Zu **2** strukturell verwandte Verbindungen sind $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{dppm})_2]$ ($\text{dppm} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methan}$) und $[\text{Cu}_4(\text{SiBu})_4(\text{PPh}_2)_2]$ ^[6]. Verwendet man statt der PPh_2 - sterisch weniger anspruchsvolle PMe_2 -Brücken, erhält man eine völlig andere Struktur. **4** kristallisiert aus der Reaktionslösung von CuCl mit PMe_3 und $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ (in THF) [Gl. (a)] in Form roter Nadeln (Ausbeute 90 %).



4 besteht aus zwei $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+$ -Kationen und einem $[\text{Cu}_{13}\text{Cl}_6(\text{PMe}_2)_9]^{2-}$ -Anion (Abb. 2 oben). Das Cluster-

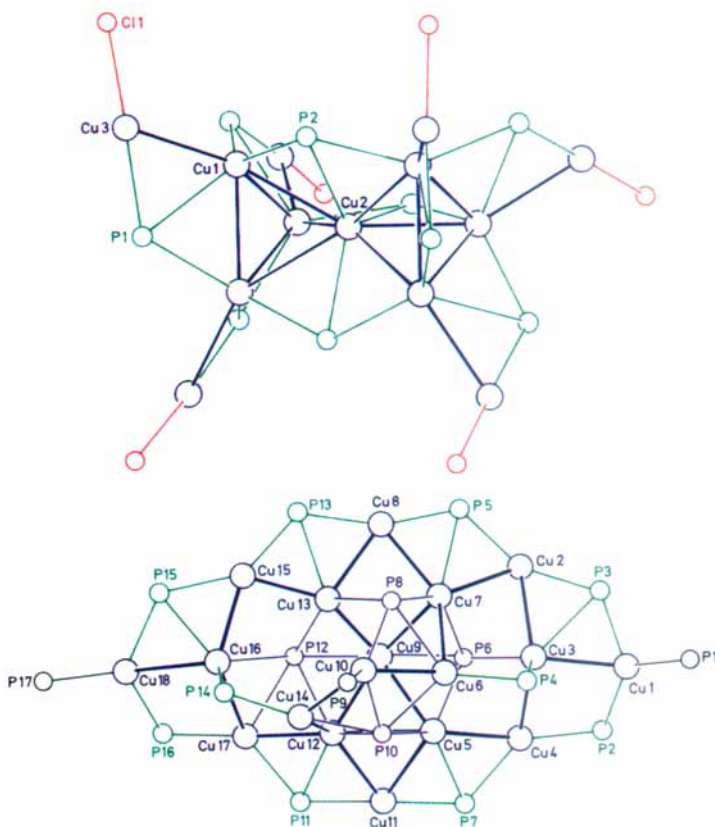
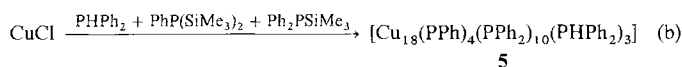


Abb. 2. Strukturen des Anions in **4** (oben) und von **5** (unten) im Kristall (ohne C-Atome). Cu: blau, Cl: rot, P-Atome der PR_2 -Gruppen: grün, P-Atome der PPh_2 -Liganden: violett, P-Atome der PPhPh_2 -Liganden: schwarz.

grundgerüst des Anions ($\bar{6}$ -Symmetrie) wird aus einem spitzenverknüpften Cu₇-Bitetraeder (Cu1-Cu2) gebildet, an dessen Basalflächen sechs weitere Cu-Atome (Cu3) gebunden sind (Cu-Cu 247.4–257.4(3) pm). Das aus dreizehn Cu-Atomen gebildete Polyeder wird von μ_3 -PMe₂-Liganden (P1–P2) verbrückt, und die sechs peripheren Cu3-Atome sind zusätzlich an Cl1 gebunden. Dadurch wird Cu3 linear (Cl1-Cu3-P1 176.6(2)°) von PMe₂ und Cl1 koordiniert, während Cu1 und Cu2 verzerrt trigonal-planar von jeweils drei PMe₂-Liganden (Cu-P 230.5–241.8(4) pm) umgeben sind.

Vermutlich handelt es sich bei **4** um ein schwerlösliches Zwischenprodukt der Clusterkondensation, deren Endprodukt [CuPMe₂]_n wäre. Dafür spricht die Beobachtung, daß sich das zunächst gebildete rote **4** bei längeren Reaktionszeiten in einen völlig unlöslichen, violetten Rückstand der Formel [CuPMe₂]₃ umwandelt.

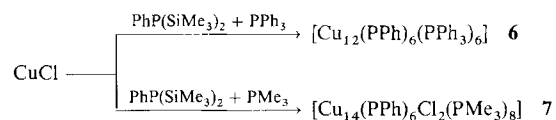
Der dirigierende Einfluß der Brückenliganden auf die Clusterstruktur zeigt sich auch bei der Reaktion von CuCl mit PPh₂ und einem Gemisch von Ph₂PSiMe₃ und PhP(SiMe₃)₂ [Gl. (b)].



Aus THF kristallisiert **5** in Form schwarzer Rhomben (Ausbeute 30 %). Abbildung 2 unten zeigt, daß kein sphärischer Cluster vorliegt. Die 18 Cu-Atome (Cu-Cu 244.9–271.8(1) pm) werden von PPh₂-Gruppen unterschiedlich überbrückt: P2, P4, P14 und P16 sind die Brückenatome von μ_2 -Liganden (Cu-P 221.0–229.1(2) pm), P3, P5, P7, P11, P13 und P15 die von μ_3 -Liganden (Cu-P 224.0–265.9(2) pm).

Für die PPh-Gruppen gilt ähnliches: P6 und P8 sind die Brückenatome von μ_4 -Liganden (Cu-P 227.2–244.9(2) pm) und P10 und P12 von μ_5 -Liganden (Cu-P 230.1(2)–254.9(2) pm). Die Cu-Atome der Clusterperipherie (Cu1, Cu10, Cu18) sind zusätzlich an endständige PPh₂-Liganden ($\nu(\text{PH}) = 2310 \text{ cm}^{-1}$) koordiniert. Dadurch werden Cu2, Cu4, Cu8, Cu11, Cu14, Cu15 jeweils von zwei P-Atomen der PPh₂-Gruppen und alle anderen Cu-Atome von drei P-Atomen der Phosphanliganden koordiniert.

Bei der zu Gleichung (b) analogen Umsetzung von CuCl mit PR₃ (R = Me, Ph) und PhP(SiMe₃)₂ (Schema 2) zeigt sich auch die Wirkung der tertiären Phosphane sowie des Silylphosphans auf die gebildete Clusterstruktur. In THF als Lösungsmittel verfärbt sich die Lösung rasch von farblos nach schwarz, und **6** und **7** können als schwarze Kristalle in 30 bzw. 80 % Ausbeute isoliert werden.



Schema 2.

Abbildung 3 oben zeigt, daß **6** ein Cu₁₂-Polyeder ($\bar{1}$ -Symmetrie) enthält, das durch Verknüpfung von drei sich durchdringenden, planaren Cu₆-Ring (Cu2, Cu3, Cu4; Cu1, Cu2, Cu5; Cu1, Cu3, Cu6; Cu-Cu 256.3–278.3(2) pm) gebildet wird. Eine andere Beschreibung wäre ein gestauchtes Cu₁₂-Kuboktaeder, das von einem verzerrten P₆-Oktaeder der PPh-Liganden umgeben wird (P-P 387–453 pm). Im Kuboktaeder sind die Abstände zwischen Cu4, Cu5 und Cu6 als Folge der Verbrückung durch die PPh-Liganden (P1–P3) auf einen nichtbindenden Abstand von 348–351 pm aufge-

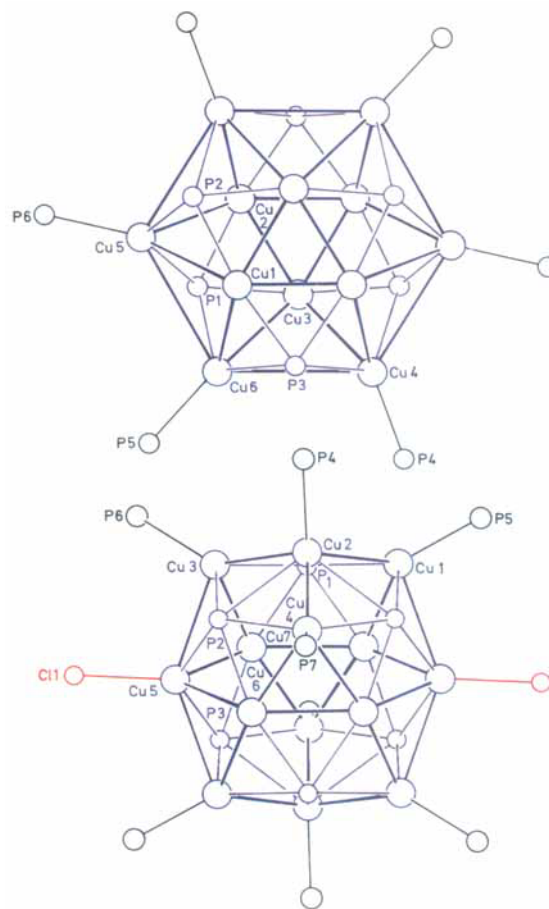
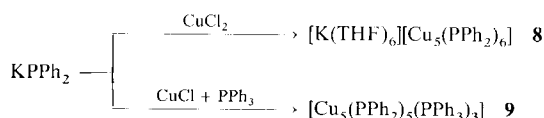


Abb. 3. Strukturen von **6** (oben) und **7** (unten) im Kristall (ohne C-Atome). Cu: blau, P-Atome der PPh-Brücken: violett, P-Atome der PR₃-Gruppen (6: R = Ph; 7: R = Me): schwarz.

weitet. Diese Cu-Atome sind verzerrt trigonal-planar von jeweils einem P-Atom der PPh₃-Liganden (P4–P6) und jeweils zwei P-Atomen der μ_4 -PPh-Liganden (P1–P3) umgeben. Dagegen sind die Cu-Atome der Cu₃-Flächen (Cu1, Cu2, Cu3) annähernd linear (P-Cu-P 170.5(8)°) von zwei μ_4 -PPh-Liganden koordiniert. Diese Koordinationsverhältnisse sind ein Resultat der sterischen Abschirmung dieser Cu-Atome durch die Phenylgruppen.

Die Struktur des Cu-Clusters ($\bar{1}$ -Symmetrie) in **7** (Abb. 3 unten) kann von **6** durch Einbau von zwei weiteren Cu-Atomen (Cu2) in das Cu₁₂-Kuboktaeder abgeleitet werden. Das entstandene Cu₁₄-Polyeder wird von ebenen Cu₅- und Cu₃-Ring begrenzt. Die Fünfecksflächen dieses Polyeders werden von μ_5 -PPh-Liganden verbrückt (P1–P3), und die Cu-Atome sind unterschiedlich koordiniert; Cu6 und Cu7 sind etwa linear von zwei PPh-Liganden umgeben (P1-Cu6-P2 159.9(3), P1-Cu7-P3 161.3(1)°); Cu1, Cu3 und Cu4 werden trigonal-planar von zwei PPh- und einem PMe₃-Liganden koordiniert; Cu5 ist ebenfalls trigonal-planar von zwei PPh- und einem Cl-Liganden umgeben; Cu2 wird tetraedisch von den P-Atomen von drei PPh- und einem PMe₃-Liganden koordiniert. Die Cu-Cu-Abstände in **6** und **7** betragen 256.3–278.3(2) bzw. 248.4–253.8(3) pm. [Cu₁₂S₈]^{4–}, ein Cluster mit ebenfalls kuboktaedrischer Anordnung der Cu-Atome, wurde von Krebs et al. beschrieben^[7].

Wie bereits Issleib zeigen konnte, sind auch metallierte Phosphane zur Darstellung polymerer Cu-Phosphide geeignet^[8]. Da die Strukturen dieser Verbindungen bisher unbekannt sind, haben wir CuCl und KPPH₂ (in Gegenwart von PPh₃) und CuCl₂ mit KPPH₂ (bei –75 °C) umgesetzt, was zu den Verbindungen **8** bzw. **9** führte (Schema 3).



Schema 3.

In **8** (Abb. 4) liegt eine trigonale Cu_5 -Bipyramide ($\text{Cu}-\text{Cu}$ 332.9–412.2(2) pm) mit einer zweizähligen Achse vor. Die Kanten zu den axialen Positionen sind von den P-Atomen der PPh_2 -Gruppen überbrückt. Die Cu-Atome sind dabei entweder linear (Cu1 , Cu3) ($\text{P}-\text{Cu}-\text{P}$ 172.5(7)°) oder trigonal-planar (Cu2) koordiniert.

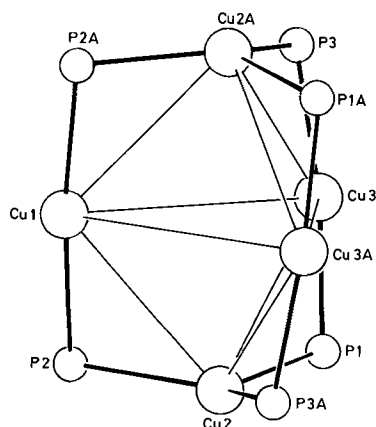


Abb. 4. Struktur des Anions in **8** im Kristall (ohne C-Atome).

Die Geometrie des Anions in **8** entspricht damit der von $[\text{Cu}_5(\text{SR})_6]^-$, einer von Dance beschriebenen Verbindung^[9]. Aus dieser Beziehung wird deutlich, daß zwischen Clustern mit PR_2 - oder SR -Liganden (R = organische Gruppe) eine strukturelle Ähnlichkeit besteht, die sich aus dem Isolobalprinzip herleiten läßt^[11].

9 bildet gelbe Kristalle; das $\text{Cu}_5(\text{PPh}_2)_5$ -Gerüst ist analog zu dem in **3** gebaut.

Bei der Reaktion von CuCl mit Ph_2PX ($\text{X} = \text{K}$, SiMe_3) entstehen bei Raumtemperatur tiefgefärbte, amorphe Pulver, die der Formel $[\text{CuPPH}_2]$ entsprechen. Das schwerlösliche $[\text{CuPPH}_2]$ kann jedoch in tertiären Phosphanen aufgelöst werden. Aus diesen Lösungen lassen sich ebenfalls die zuvor diskutierten Clusterkomplexe isolieren. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Stelzer et al., die bereits über mehrkernige Cu-Komplexe wie $[\text{Cu}_4(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR})\text{Cl}_3\text{py}]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{py} = \text{Pyridin}$), und $[\text{Cu}_8(\text{RPCH}_2\text{PR})_2\text{Cl}_2(\text{py})_5]$ berichteten^[5, 10].

Geht man davon aus, daß die Liganden in **1–9** als Cl^- , PPh_2^- , PMe_2^- und PPh^{2-} angesehen werden können, sollten die Kupferatome in allen Verbindungen die formale Oxidationsstufe 1 haben (d^{10} -Konfiguration). Obwohl der Beitrag von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zur Metall-Metall-Bindung umstritten ist, kennt man Beispiele, die zeigen, daß dies von Bedeutung sein kann^[12]. In **1–9** liegt folgendes Cu-Cu-Abstandsspektrum vor: **1**: 246.6(2), **2**: 317–396, **3**: 244.5–255.8(2), **4**: 247.4–257.4(3), **5**: 244.9–271.8(1), **6**: 256.3–278.3(2), **7**: 248.4–253.8(3), **8**: 332.9–412.2(2), **9**: 249.6–251.9(3) pm. Diese Abstände entsprechen den Werten, die man auch in anderen mehrkernigen Cu-Clustern und mehrkernigen Cu-Komplexen mit I^- , S^{2-} , Se^{2-} , SR^- -Liganden gefunden hat^[7, 13].

Die Anwendung einfacher Abzählregeln, z.B. der Edelgasregel, ist für **1–9** schwierig. Dies hängt damit zusammen, daß aufgrund der variierenden Metall-Metall-Abstände kei-

ne eindeutige Aussage darüber möglich ist, wann eine Cu-Cu-Bindung vorliegt.

Relativ übersichtlich sind die Bindungsverhältnisse in **2** und **8**. Der Clusterkomplex **2** verfügt über 64 Valenzelektronen (VE), die als Folge der unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse an $\text{Cu1}-\text{Cu4}$ so aufgeteilt werden können, daß die etwa linear koordinierten Cu-Atome (Cu2 , Cu4) 14 VE und die tetraedrisch koordinierten Cu-Atome Cu1 und Cu3 18 VE aufweisen. In **8** liegen drei linear koordinierte Cu-Atome (Cu1 , Cu3 , Cu3A) und zwei trigonal-planar koordinierte Cu-Atome (Cu2 , Cu2A) vor. Dementsprechend könnte man davon ausgehen, daß Cu1 , Cu3 und Cu3A mit ihren Liganden jeweils als 14 VE- sowie Cu2 und Cu2A entsprechend als 16 VE-Metallkomplexfragmente beschrieben werden können. Die deutliche Unterschreitung der 18-Elektronenkonfiguration, die auch in anderen Münzmetallverbindungen beobachtet wird, ist offensichtlich ein Charakteristikum von mehrkernigen Komplexen dieser Elemente.

Erste Studien zum Reaktionsverhalten von AgCl , CdCl_2 und ZnCl_2 mit silylierten Phosphanen R_2PSiMe_3 ($\text{R} = \text{Ph}$) zeigen, daß der zuvor beschriebene Reaktionstyp eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von mehrkernigen, Phosphido-verbrückten Metallkomplexen ist. Bisher konnten folgende Verbindungen isoliert und strukturell aufgeklärt werden: $[\text{Ag}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PMe}_3)_4]$, $[\text{Ag}_6(\text{PPh}_2)_6(\text{PrBu}_3)_2]$, $[\text{Zn}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PnPr}_3)_2]$, $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PnPr}_3)_2]$ ^[14].

Experimentelles

1–3: 1.15 g (0.012 mol) CuCl werden in 50 mL THF mit 0.012 mol PR'_2 ($\text{1: R}' = n\text{Pr}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{2: R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{3: R}' = \text{Me}$, $\text{R} = \text{Me}$) gelöst. Anschließend werden 2.8 mL (0.012 mol) $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ zupipettiert. Unter Rühren bildet sich eine gelbe Lösung. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man von **1** durch Übersichten der Reaktionslösung mit THF/Heptan. **2** kristallisiert aus Ether, **3** aus Ether nach Zugabe von Heptan (Ausbeuten zwischen 80–90%).

4: 0.53 g (5.35 mmol) CuCl werden in 100 mL THF mit 0.55 mL (5.35 mmol) PMe_3 gelöst. Anschließend werden 0.8 mL (5.35 mmol) $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ zupipettiert. Nach 3 h kristallisieren rote, dünne Nadeln aus einer rötlichen Lösung. Am Ende der Kristallisation ist die Lösung klar und farblos (Ausbeute 90%).

5: 0.8 g (8.1 mmol) CuCl werden durch Zugabe von 1.5 mL (8.1 mmol) PPh_2 in 75 mL THF gelöst. Anschließend werden unter Rühren gleichzeitig 1.05 mL (4.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ und 0.46 mL (2.03 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ zupipettiert. Die Lösung ist bereits nach 15 min dunkel gefärbt. Übersichtet man die Reaktionslösung nach zwei Tagen mit Heptan, so bilden sich innerhalb einer Woche schwarze, rautenförmige, zum Teil dendritisch verwachsene Kristalle an der Lösungsmittelgrenzschicht (Ausbeute 30%).

6: 0.4 g (4 mmol) CuCl und 0.52 g (2 mmol) PPh_3 werden in 50 mL THF suspendiert. Nach Zugabe von 0.52 mL (2 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ färbt sich die Lösung schwarz. Die Reaktionslösung wird 8 h gerührt. Kristalle von **6** erhält man aus der eingeeengten Reaktionslösung oder durch Übersichten mit Heptan (Ausbeute 10%).

7: 0.65 g (6.56 mmol) CuCl werden in 1.4 mL (6.56 mmol) PMe_3 in 50 mL THF gelöst. Anschließend werden unter Rühren 0.75 mL (3.28 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ zupipettiert. Die Lösung färbt sich bald über gelb nach schwarz, und **7** fällt als feinkristalliner Niederschlag aus. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Übersichten der Reaktionslösung mit Heptan (Ausbeute 80%).

8: 1.346 g (0.0138 mol) CuCl werden mit 7.24 g (0.0276 mol) PPh_3 in 75 mL THF suspendiert. Es bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung von 5.52 g (0.0138 mol) $\text{KPPH}_2 \cdot 2$ Dioxan in 25 mL THF zugegeben. Nach zweitägigem Rühren wird der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert. Übersichtet man die Reaktionslösung mit THF/Heptan, so bilden sich innerhalb von zwei Tagen gelbe, rautenförmige Kristalle an der Lösungsmittelgrenzschicht (Ausbeute 80%).

9: Zu einer Suspension von 3.8 g (0.0283 mol) CuCl_2 in 100 mL THF tropft man unter Rühren bei -75°C eine Lösung von 22.62 g (0.0565 mol) $\text{KPPH}_2 \cdot 2$ Dioxan in 40 mL THF. Innerhalb von 24 h erwärmt sich das Kältebad auf Raumtemperatur und man filtriert vom entstandenen KCl ab. Übersichtet man die orange Reaktionslösung mit THF/Heptan, so bilden sich innerhalb von zwei Tagen gelb-orange Kristalle an der Lösungsmittelgrenzschicht (Ausbeute 60%).

Eingegangen am 5. September 1992 [Z 5560]

- [1] E. W. Abel, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2371.
- [2] D. Fenske, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 29–35.
- [3] D. Fenske, R. Basoglou, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 160.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-Stadi-IV- oder Stoe-IPDS-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan (Profilanalyse) (Stadi IV). 1: Gitterkonstanten (190 K): $a = b = c = 2476.2(19)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 15183 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $Pu3$ (Nr. 205), $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.45$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 52.3^\circ$; 16629 Reflexe, davon 3184 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 278 Parameter (Cu, P, Cl, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.068$. – 2: Gitterkonstanten (220 K): $a = 1521.3(20)$, $b = 1626.5(15)$, $c = 1853.3(29)$ pm, $\alpha = 74.83(10)$, $\beta = 82.00(10)$, $\gamma = 75.73(9)^\circ$, $V = 4275.7 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 11.15$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 54.2^\circ$; 64643 Reflexe, davon 7209 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 494 Parameter (Cu, P anisotrop, C isotrop, Lage der H-Atome der Phenylringe berechnet, H-Atome der PHPh₂-Gruppen nicht lokalisierbar), $R = 0.075$. – 3: 2 THF: Gitterkonstanten (200 K): $a = 2011.7(8)$, $b = 2050.7(11)$, $c = 3786.8(7)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 15622.03 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 14.77$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 46.2^\circ$; 66408 Reflexe, davon 9699 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 784 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel isotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.056$. – 4: Gitterkonstanten (200 K): $a = b = 1538.9(8)$, $c = 2647.1(22)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 5430 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 39.48$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$; 8243 Reflexe, davon 3783 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 137 Parameter (Cu, P, Cl, C anisotrop, die Methylgruppen C3 und C4 als starre Gruppen verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.063$. – 5: 1.5 THF: Gitterkonstanten (190 K): $a = 1875.1(4)$, $b = 3703.1(10)$, $c = 2591.7(5)$ pm, $\beta = 93.56(2)^\circ$, $V = 17961 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 21.99$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 52.3^\circ$; 94280 Reflexe, davon 19898 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 2009 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel mit halbem Besetzungsfaktor isotrop verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.048$. – 6: 2.5 THF: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1643.9(8)$, $b = 1772.6(9)$, $c = 1835.6(9)$, $\alpha = 107.17(4)$ pm, $\beta = 114.75(5)$, $\gamma = 100.32(5)^\circ$, $V = 4349 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 30.52$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56.3^\circ$; 74331 Reflexe, davon 14636 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 860 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel mit halbem Besetzungsfaktor isotrop verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.067$. – 7: Gitterkonstanten (230 K): $a = 1385.8(19)$, $b = 1569.2(9)$, $c = 2000.7(18)$ pm, $\alpha = 88.72(6)$, $\beta = 88.28(7)$, $\gamma = 87.75(6)^\circ$, $V = 4344 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 33.95$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; 16007 Reflexe, davon 9985 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 816 Parameter (Cu, Cl, P, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.052$. – 8: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1436.0(8)$, $b = 1356.0(7)$, $c = 2419.3(9)$ pm, $\beta = 101.97(3)$, $V = 4608 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 13), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.71$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$; 11697 Reflexe, davon 7199 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 546 Parameter (Cu, P, C, O, K anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.054$. – 9: 1.5 THF: Gitterkonstanten (200 K): $a = 2583.6(23)$, $b = 1712.3(13)$, $c = 2811.1(21)$ pm, $\beta = 108.17(6)^\circ$, $V = 11701 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.97$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; 19584 Reflexe, davon 14443 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 1182 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel mit halbem Besetzungsfaktor isotrop verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R = 0.071$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56699, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] D. J. Brauer, G. Hessler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2370.
- [6] T. A. Annan, R. Kumar, D. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 11; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1853.
- [7] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 293–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 311.
- [8] K. Issleib, H.-O. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 374.
- [9] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 68.
- [10] D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 123, 653.
- [11] R. Hoffmann, *Science* **1981**, 211, 995; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [12] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2187; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5536; K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120.
- [13] J. Beck, J. Sträble, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 409; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1156; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *ibid.* **1973**, 475; H. Hartl, F.

- Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 378; G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 314; I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, L 41; D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* **1980**, 1993; M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1031; D. Fenke, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 796; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, 102, 1513 bzw. **1990**, 29, 1452.
- [14] A. Eichhöfer, D. Fenske, J. Eisenmann, F. Simon, unveröffentlicht.

Synthese und Charakterisierung eines steifen Dendrimers mit hohem Molekulargewicht**

Von Zhifu Xu und Jeffrey S. Moore*

Die Synthese und Charakterisierung von Makromolekülen mit definierter Struktur^[1] wie den Dendrimern^[2] ist von großem Interesse. Typische Dendrimersynthesen bieten die Möglichkeit, das Molekulargewicht^[3] und die chemische Konstitution^[4] präzise zu manipulieren. Jedoch ist es auch wichtig, Zugang zu Makromolekülen mit genau definierten Konformationen und dreidimensionalen Molekülarchitekturen zu finden. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung eines Tridendrons^[5], dessen Monomerbausteine Phenylacetyleneinheiten sind. Dieses Makromolekül ist mit seinem Molekulargewicht von mehr als 14 kDa der größte bekannte reine Kohlenwasserstoff^[6]. Schlüssel zu seiner Synthese waren die geschickte Wahl der peripheren funktionellen Gruppen (zur Steigerung der Löslichkeit) und die sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen. Eine komplette Zuordnung der ¹H-NMR-Signale ermöglichte die Bestimmung der genauen chemischen Struktur. Trotz des hohen Arengehalts und der Steifheit des Moleküls ist die Verbindung bei Raumtemperatur in Pentan extrem gut löslich.

In einem früheren Bericht beschrieben wir die Synthese eines dreifach verknüpften Phenylacetylen-Monodendrons^[7]. Wegen der schlechten Löslichkeit und der geringen chemischen Reaktivität konnte die Methode jedoch nicht zur Erzeugung höherer Generationen von Mono- und Tridendronen angewendet werden. In jenem Bericht beschrieben wir auch, daß periphere *para-tert*-Butylphenylgruppen die Löslichkeit stärker erhöhen als andere von uns untersuchte Gruppen. Während der weiteren Untersuchung dieses Systems mußten wir jedoch feststellen, daß Tri- und Monodendrone mit dieser peripheren Gruppe und mehr als 15 Monomereinheiten in organischen Lösungsmitteln nur noch sehr begrenzt löslich sind. Höhere Generationen dieser Serie konnten daher kaum noch synthetisiert, gereinigt und charakterisiert werden. Wir beschreiben nun, wie durch eine geringfügige Änderung der peripheren Gruppen – Ersatz der *para-tert*-Butylphenyl- durch 3,5-Di-*tert*-butylphenylgruppen – die Löslichkeit drastisch verbessert werden konnte. Diese Veränderung ermöglichte die Synthese des im folgenden beschriebenen höhermolekularen Tridendrons. Alle Glieder dieser Phenylacetylen-Dendrimerserie mit Di-*tert*-butylphenylperipherie und bis zu 94 Monomereinheiten sind bei Raumtemperatur in *Pentan* löslich, wobei die Löslichkeit am niedrigsten ist für Tri- und Monodendrone mit 10–15 Monomereinheiten und bei größeren Dendrimern wieder zu-

[*] Prof. J. S. Moore, Z. Xu
The Willard H. Dow Laboratories, The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[**] Stiff Dendritic Macromolecules, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9212054), dem NSF Young Investigator Program und der 3M Company (Awards Program for Untenured Faculty) gefördert. -1. Mitteilung: [7].