

speziellen Reflexionsmesskopfes aufgenommen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden im elektronenmikroskopischen Labor des Instituts für Physik der Technischen Universität Chemnitz an einem Philips-SEM-515-Gerät angefertigt. Vor der Aufnahme wurden die Proben mit Gold bedampft, um sie elektrisch leitfähig zu machen.

Eingegangen am 25. Oktober 2001 [Z18121]

- [1] G. Philipp, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 283.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, **1989**.
- [3] B. Boury, R. J. P. Corriu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 989.
- [4] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376.
- [5] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422.
- [6] C. Rottman, M. Ottolenghi, R. Zusman, O. Lev, M. Smitz, G. Gong, M. L. Kagan, D. Avnir, *Mater. Lett.* **1992**, *13*, 293.
- [7] Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, S. Kalluri, W. H. Steier, Y. Shi, J. H. Bechtel, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1899.
- [8] *Sol-Gel Optics, Processing and Applications* (Hrsg.: S. C. Klein), Kluwer Academic, Boston, **1994**.
- [9] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.
- [10] D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 330.
- [11] K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1995**, *4*, 67.
- [12] C. Sanchez, B. Lebeau, *Pure Appl. Opt.* **1996**, *5*, 689.
- [13] H. Jiang, A. K. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3657.
- [14] S. Pandey, G. A. Baker, M. A. Kane, N. J. Bonzagni, F. V. Bright, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3547.
- [15] a) B. Arkles, *CHEMTECH* **1977**, *7*, 766; b) Katalog der Fa. Gelest (Tullytown, PA), **2000**, S. 16, zit. Lit.
- [16] J. F. Bennett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273.
- [17] J. Sauer, R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 294.
- [18] K. Neumann, R. Neumann, *Chem. Commun.* **2001**, 487.
- [19] A. G. S. Prado, C. Airolidi, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 161.
- [20] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *12*, 169.
- [21] C. Wies, K. Meise-Gresch, W. Müller-Warmuth, W. Beier, A. A. Göktas, G. H. Frischat, *Ber. Bunsen-Ges.* **1988**, *92*, 689.
- [22] Polyvinylamin ($M_n = 60\,000 \text{ g mol}^{-1}$) reagiert direkt mit $(\text{SiO}_2)_x \cdot \text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{F}(\text{NO}_2)_2$ in wässriger Suspension: I. Roth, A. Seifert, S. Spange, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] S. Spange, Y. Zimmermann, A. Gräser, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3245, zit. Lit.
- [24] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
- [25] Die Aggregatabbildung von 4-Nitroanilin-funktionalisierten Trialkoxysilanen in TEOS konnten wir durch Lichtstreuexperimente nachweisen: A. Seifert, T. Hellweg, S. Spange, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] a) A. Seifert, S. Spange, H. Müller, M. Hietschold, J. Schulze, *Chem. Mater.* **2002**, eingereicht; b) A. Seifert, Diplomarbeit, TU Chemnitz, **2001**; c) A. Seifert, H. Müller, S. Spange, S. Hesse, C. Jäger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, eingereicht.

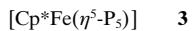
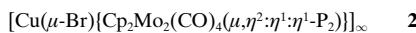
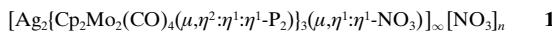
Pentaphosphaferrocen als verknüpfende Einheit in ein- und zweidimensionalen Polymeren**

Junfeng Bai, Alexander V. Virovets und Manfred Scheer*

Professor Joachim Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet

Für den Aufbau diskreter supramolekularer^[1] Aggregate, Netzwerke und Koordinationspolymere^[2] durch Selbstorganisation werden üblicherweise N-Heterocyclen als N-Donorliganden verwendet, um verschiedene Metallzentren miteinander zu verknüpfen. Im Unterschied dazu besteht unser Ziel auf diesem Gebiet in der Nutzung von P_n -Ligandkomplexen als verknüpfende Einheiten zwischen Metallkationen, um wohlorientierte Aggregate oder eindimensionale (1D) und zweidimensionale (2D) Koordinationspolymere zu erhalten.

Die Koordinationschemie von P_n -Ligandkomplexen^[3] an kationischen Metallzentren (außer metallorganischen Kationen^[4]) ist bislang auf die Nutzung von *cyclo-P₅*-Ligandkomplexen wie $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl methyl)ethan) beschränkt, die in der Regel durch ein Metallion verbrückte Dimere bilden.^[5] Mit CuBr bilden die entsprechenden Cobaltkomplexe einen Multidecker mit einem $(\text{CuBr})_6$ -Mitteldeck,^[6] während bei den Iridiumkomplexen das Kation $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4]^+$ erhalten wird.^[7] Im Unterschied dazu konnten wir kürzlich zeigen, dass $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu,\eta^2\text{-P}_2)]$ als Baustein zur Verknüpfung von Cu^+ - und Ag^+ -Ionen unter Bildung von 1D-Polymeren wie den Komplexen **1** und **2** verwendet werden kann.^[8] In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir versucht, den *cyclo-P₅*-Ligandkomplex **3**^[9] einzubeziehen, dessen Reaktionsverhalten Scherer und Mitarbeiter in den letzten Jahren intensiv untersucht haben.^[3f]



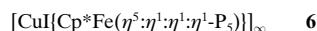
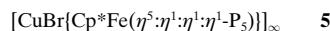
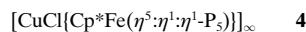
Hier bietet sich nicht nur die Möglichkeit zur Bildung kationischer Tripeldeckerkomplexe^[10] oder zu *P₅*-Übertragungsreaktionen an,^[11] es sind auch Reaktionen bekannt, bei denen der *cyclo-P₅*-Ring mehr oder weniger intakt bleibt oder unter Bildung von Ketten oder auch P_4/P_1^- , P_3/P_2^- oder P_2^- Fragmenten gespalten wird.^[3i, 10-12] In den Fällen, in denen der *cyclo-P₅*-Ring intakt bleibt, wurde $\eta^5\text{:}\eta^1$ -, $\eta^5\text{:}\eta^2$ - und $\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1$ -Koordination an metallorganische Fragmente beobachtet,^[13] wobei die P-P-Bindungen signifikant verlängert wurden. Wir berichten im Folgenden erstmals sowohl über die Nutzung des *cyclo-P₅*-Ligandkomplexes **3** zur Syn-

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. J. Bai, Dr. A. V. Virovets
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de

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

diese von neuen 1D- und 2D-Polymeren als auch über die bislang unbekannte 1,2- und 1,3,4-Verknüpfung des *cyclo*-P₅-Ringes mit verschiedenen Cu^I-Ionen.

Die Komplexe **4–6** wurden durch die Reaktion von **3** mit CuX (X = Cl, Br, I) in Lösungsmittelgemischen aus CH₃CN



und CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten. Die gelbbraunen, kristallinen Produkte sind unter Stickstoff stabil und in üblichen Lösungsmitteln nur unter Zersetzung löslich.^[14] Alle Produkte wurden durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[15]

Abbildung 1 zeigt die lineare 1D-Kettenstruktur von **4**; sie besteht aus planaren sechsgliedrigen Cu₂P₄- und viergliedrigen Cu₂Cl₂-Ringen, die orthogonal zueinander stehen. Die planaren *cyclo*-P₅-Ringe befinden sich in der Ebene der sechsgliedrigen Cu₂P₄-Einheiten mit tetraedrisch koordinierten Cu^I-Ionen. Ebenfalls zu sehen ist die bislang beispiellose 1,2-Koordination des *cyclo*-P₅-Ringes an zwei unterschiedliche Metallatome. Die Struktur von **4** erinnert an die 1D-Polymerstruktur des Mo₂P₂-Einheiten enthaltenden Komplexes **2**, mit dem Unterschied, dass (abgesehen von verschiedenen P_n-Liganden) die Cu₂Cl₂-Gruppen in **4** entlang der Cl-Cl-Achse leicht gewinkelt und die Cu^I-Atome unsymmetrisch an die P- (2.272(1) und 2.286(1) Å) und die Cl-Atome gebunden sind (2.356(1) und 2.342(1) Å). Interessanterweise ist die P-P-Bindung zwischen den koordinierenden Atomen P1 und P5 (2.109(2) Å) gegenüber den übrigen P-P-Bindungen des *cyclo*-P₅-Ringes (2.119(1)–2.124(1) Å) etwas verkürzt, wobei letztere ähnlich lang wie im unkoordinierten Moleköl von **3** sind (2.117(4) Å; bestimmt durch Elektronenbeugung).^[16] Beim Vergleich mit den P-P-Bindungslängen im ähnlichen Komplex [Cp*Fe(μ , η^5 -P₅)] **7** (Cp* = η^5 -C₅Me₄Et) (2.088(3)–2.108(3) Å), die durch Einkristallröntgenbeugung bestimmt wurden, fällt auf, dass die P-P-Bindungen von **4** etwas länger sind.^[17] Gleichwohl besteht bei den Bindungslängen in der *cyclo*-P₅-Einheit von **4** ein Unterschied zu der zuvor beobachteten Bindungsverlängerung, die bei der Ko-

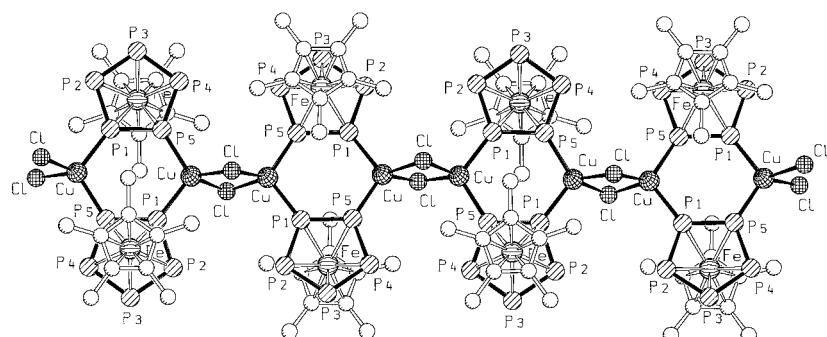


Abbildung 1. Blick auf die 1D-Kettenstruktur von **4** (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-P5 2.109(2), P1-P2 2.119(1), P2-P3 2.124(2), P3-P4 2.123(2), P4-P5 2.121(1), Cu-P1 2.286(1), Cu-P2 2.272(1), Cu-Cl 2.356(1), Cu-Cl' 2.342(1); P5-Cu-P1' 111.02(5), P5-P1-Cu 126.19(5), Cu'-Cl-Cu 83.94(4), Cl-Cu-Cl' 95.43(4).

ordination von *cyclo*-P₅-Ringen an metallorganische Fragmente auftritt.^[13] Beispielsweise führt die Side-on-Koordination des *cyclo*-P₅-Ringes an ein metallorganisches Fragment in [Cp*Fe(μ , η^5 -P₅)Cp*Ir(CO)] zu einer Verlängerung der P-P-Bindung zwischen den koordinierenden P-Atomen auf 2.359(2) Å.^[13b] Weiterhin führt die η^1 -Koordination der [Cp*Ir(CO)]₂-Einheit in [Cp*Fe(μ , η^5 -P₅)(Cp*IrCO)₂]^[13a] sowohl zu P-P-Bindungslängen um das koordinierende P-Atom von 2.166(3) und 2.170(3) Å als auch zu einer Abwinkelung des *cyclo*-P₅-Ringes, was in einer P₄/P₁-Verzerrung resultiert. Dagegen ist der *cyclo*-P₅-Ligand in den Polymeren **4–6** fast planar.^[18]

Im Kristallgitter von **5** und **6** werden die Cu^I-Atome durch jeweils ein Halogenatom und drei P-Atome von drei unterschiedlichen [Cp*Fe(η^5 -P₅)]-Fragmenten von **3** verzerrt tetraedrisch umgeben (Abbildung 2), wobei ein neuartiger

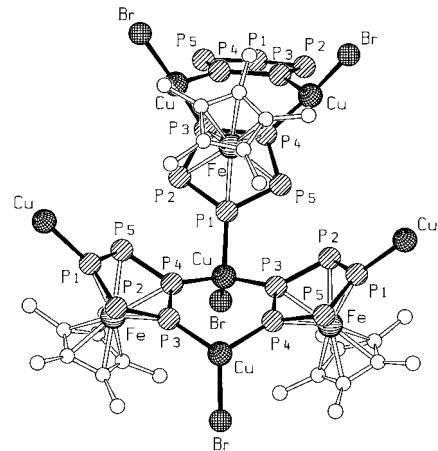


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Koordinationsgeometrie um das Cu-Atom innerhalb der Polymerstruktur von **5** (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-P5 2.106(2), P1-P2 2.108(2), P2-P3 2.104(2), P3-P4 2.101(2), P4-P5 2.099(2), Cu-P1 2.320(1), Cu-P3 2.278(1), Cu-P4 2.281(1), Cu-Br 2.343(1), P1-Cu-P3 103.01(5), P1-Cu-P4 103.98(5), P3-Cu-P4 104.48(5), P1-Cu-Br 101.24(4), P3-Cu-Br 122.27(5), P4-Cu-Br 119.03(4).

η^5 : η^1 : η^1 -Koordinationsmodus mit einer bisher unbekannten 1,3,4-Substitution des *cyclo*-P₅-Ringes auftritt. Der strukturelle Unterschied zu **4** liegt in der zusätzlichen dritten

Koordination der Cu^IX-Spezies an die *cyclo*-P₅-Ringe in **5** und **6**, was zu neuartigen 2D-Koordinationspolymeren führt, in denen die Schichten durch Cp*Fe-Gruppen voneinander separiert sind (Abbildung 3).

Die Struktur von **6** (Raumgruppe $\bar{P}4_21c$) ist ähnlich der von **5** (Raumgruppe $\bar{P}4_21m$) mit der Ausnahme, dass letztere keine Symmetrieebene innerhalb der kristallographischen c-Achse aufweist, was zu einer Spiegelebene innerhalb der Cp*FeP₅-Gruppen von **6** führt. Innerhalb der Schichten von **5** und **6** (Abbildung 4) liegt eine alternierende Anordnung von sechsgliedrigen Cu₂P₄-Ringen und neuartigen Cu₄P₁₂-Ringen vor. Dabei nehmen die Cu₂P₄-Ringe eine Wannenkonformation ein,

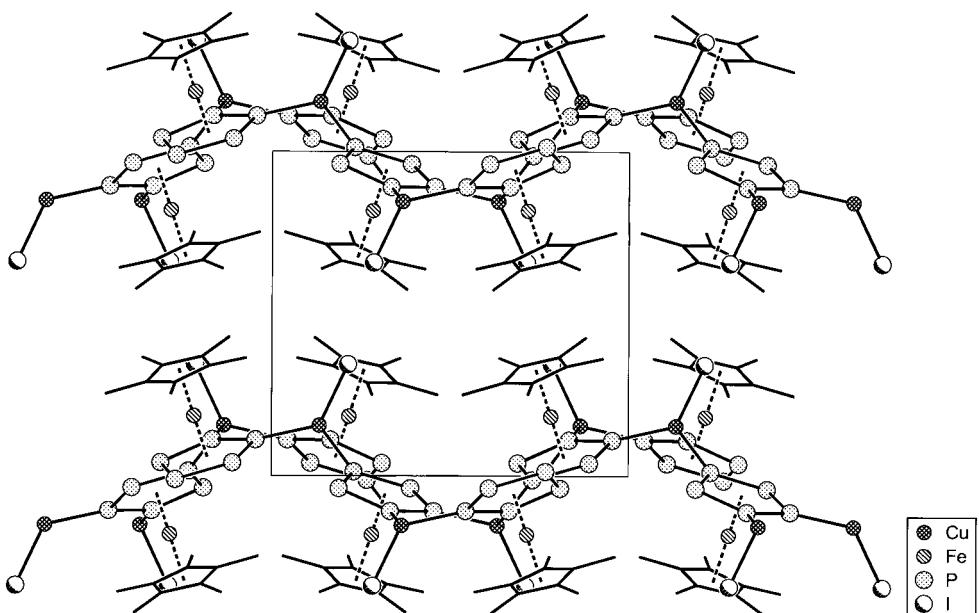


Abbildung 3. Blick auf die gewellte 2D-Schichtstruktur von **6** entlang der *b*-Achse (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.114(3), P1-P1' 2.116(4), P2-P3 2.120(3), P3-P2' 2.120(3), Cu-P1 2.296(2), Cu-P1' 2.296(2), Cu-P3 2.332(3), Cu-I 2.549(2); P1-Cu-P1' 106.59(12), P1-Cu-P3 105.15(9), P1'-Cu-P3' 105.14(9), P1-Cu-I 119.28(7).

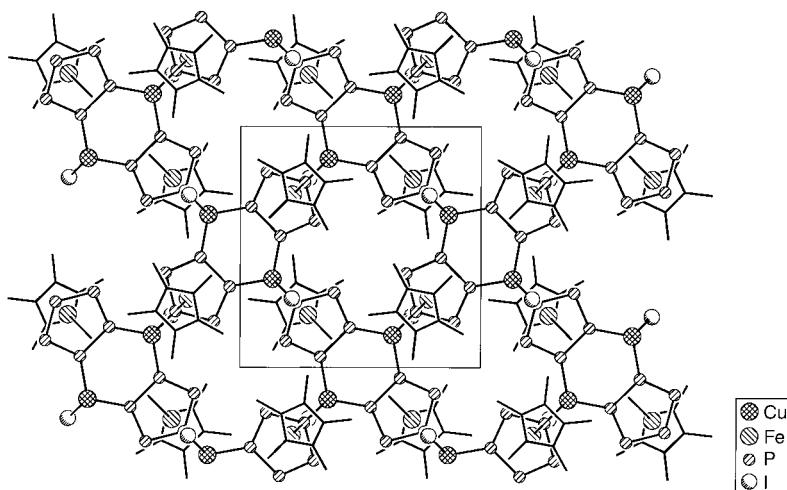


Abbildung 4. Blick senkrecht zur *a,b*-Ebene auf eine Schicht der 2D-Polymerstruktur von **6** (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).

wodurch sie sich von den planaren Cu₂P₄-Ringen im 1D-Polymer von **2** unterscheiden. Die P-P-Abstände innerhalb der fast planaren^[18] *cyclo-P₅*-Liganden von **5** (2.099(2)–2.108(2) Å) und **6** (2.114(3)–2.120(3) Å) sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in **4**. Damit sind sie etwas kleiner als die im freien [Cp*Fe(*η⁵*-P₅)] **3** (2.117(4) Å),^[16] jedoch etwas größer als die im verwandten Komplex **7** (2.088(3)–2.108(3) Å).^[17] Wie bereits bei **4** beobachtet, beeinflusst die Koordination der Cu^I-Halogenide in **5** und **6** die P-P-Bindungslängen kaum.

Das überraschende Koordinationsverhalten von **3** gegenüber CuCl einerseits und gegenüber CuBr sowie CuI andererseits, das zur Bildung unterschiedlicher Produkte führt, ist schwer erklärbar. Während im CuCl-Produkt **4** die linearen Ketten durch π-Stapelung zwischen den Cp*- und

den *cyclo-P₅*-Liganden unterschiedlicher Ketten voneinander getrennt werden, wird in **5** und **6** die Bildung von 2D-Netzwerken durch zusätzliche Metallkoordination an den *cyclo-P₅*-Ringen bevorzugt. Generell zeigen die Ergebnisse aber, dass neben [{CpMo(CO)₂}_2(μ,*η²*-P₂)] auch [Cp*Fe(*η⁵*-P₅)] **3** erfolgreich als verknüpfende Einheit zwischen Metallzentren zur Bildung von Koordinationspolymeren genutzt werden kann. Damit eröffnen sich Perspektiven zum Aufbau neuer wohldefinierter Aggregate und Netzwerke. Abweichend von Ergebnissen früherer Untersuchungen zur Reaktivität von **3** gegenüber metallorganischen Komplexen (signifikante Verlängerung der P-P-Bindungen in den Produkten oder Verzerrung des *cyclo-P₅*-Ringes) differieren die P-P-Bindungen in den planaren *cyclo-P₅*-Liganden der Koordinationspolymere **4–6** kaum von denen im Edukt **3**.

Experimentelles

4–6: Eine Lösung aus CuX (0.15 mmol; X = Cl (15 mg), Br (21 mg), I (28 mg)) in 3 mL CH₃CN und 2 mL CH₂Cl₂ wurde zu einer Lösung aus **3** (52 mg, 0.15 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gegeben. Nach zwei Tagen bilden sich gelbbraune Kristalle von **4** (33 mg, 0.067 mmol, 49%), **5** (65 mg, 0.13 mmol, 89%) bzw. **6** (78 mg, 0.14 mmol, 93%). Die Produkte wurden filtriert und jeweils mit 2 mL CH₂Cl₂ und CH₃CN gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4·0.5CH₂Cl₂: Elementaranalyse (%): ber. für C_{10.5}H₁₆Cl₂CuFeP₅ (487.37): C 25.88, H 3.28; gef.: C 26.03, H 3.22.

5: Elementaranalyse (%): ber. für C₁₀H₁₅BrCuFeP₅ (489.39): C 24.54, H 3.09; gef.: C 24.64, H 3.15.

6: Elementaranalyse (%): ber. für C₁₀H₁₅ICuFeP₅ (536.40): C 22.39, H 2.82; gef.: C 22.30, H 2.96.

Eingegangen am 18. Dezember 2001 [Z 18411]

- [1] Aktuelle Übersichten: a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375–1405; c) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484; d) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1933; e) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [2] Ausgewählte Übersichten: a) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1–9; b) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1621; c) M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid. State Chem.* **2000**, *152*, 3–20.

- [3] a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279; d) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1987**, *3*, 351–382; e) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–42; f) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; g) M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107–140.
- [4] Bei der Reaktion mit MeHg^+ wurde $[(\text{triphos})\text{CoP}_3\text{HgMe}]PF_6$ erhalten: M. Di Vaira, D. Rovai, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1990**, *20*, 2477–2481. Zur Verwendung bifunktioneller Phosphinidenccluster wie $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH})]$ zur Bildung von 1D-Oligomeren siehe: C. C. Borg-Breen, M. T. Bautista, C. K. Schauer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952–3962.
- [5] a) M. Di Vaira, M. P. Ehses, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2331–2336; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109–113.
- [6] M. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 229–230.
- [7] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 554–555.
- [8] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783–786.
- [9] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
- [10] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054.
- [11] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–74.
- [12] a) O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 379–385; b) C. Hoffmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 219–222; c) B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1797–1802.
- [13] a) M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110–1112; b) M. Detzel, G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1454–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1321–1223; für NMR-spektroskopische Hinweise auf eine $\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Koordination von 3 siehe: c) G. Friedrich, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**; M. Detzel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**; d) O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1910–1916.
- [14] Infolge der Unlöslichkeit waren keine NMR-Untersuchungen möglich. Festkörper-NMR-Untersuchungen werden zurzeit durchgeführt.
- [15] Die Kristallstrukturanalysen von **4–6** wurden an STOE-IPDS-Diffraktometern mit $\text{Mo}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) für **5** und $\text{Ag}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) für **4** und **6** durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[19a] und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[19b] verfeinert, wobei alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert wurden. Die H-Atome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. **4**: 0.5 CH_2Cl_2 ; $\text{C}_{10.5}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuFeP}_5$, $M_r = 487.37$, Kristallgröße $0.20 \times 0.14 \times 0.04 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 20.184(4)$, $b = 16.885(3)$, $c = 13.860(3) \text{ \AA}$, $\beta = 129.33(3)^\circ$, $T = 203(2) \text{ K}$, $Z = 8$, $V = 3653.7(13) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.772 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.382 \text{ mm}^{-1}$, 3831 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0365$, $2\theta_{\text{max.}} = 42^\circ$), davon 3128 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 190 Parameter, $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0974$. **5**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrCuFeP}_5$, $M_r = 489.37$, Kristallgröße $0.20 \times 0.20 \times 0.01 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114), $a = b = 12.147(2)$, $c = 21.859(4) \text{ \AA}$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 8$, $V = 3225.2(9) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.016 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.170 \text{ mm}^{-1}$, 3152 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0777$, $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$), davon 2681 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 168 Parameter, $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0809$. **6**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CuFeP}_5$, $M_r = 536.36$, Kristallgröße $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (Nr. 113); $a = b = 12.372(2)$, $c = 11.241(2) \text{ \AA}$, $T = 203(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 1720.6(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.071 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 2.258 \text{ mm}^{-1}$, 8297 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.1663$, $2\theta_{\text{max.}} = 40^\circ$), davon 1475 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 94 Parameter, $R_1 = 0.0496$, $wR_2 = 0.1312$. CCDC 175139–175141 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 458–462.
- [17] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 932–938.
- [18] Mittlere Abweichung von der Planarität: $0.0098(6) \text{ \AA}$ (**4**), $0.0293(9) \text{ \AA}$ (**5**), $0.0350(20) \text{ \AA}$ (**6**).
- [19] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1998**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

Adsorption von Cyclopropan und Cyclohexan auf Cu(111)-Oberflächen: eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur Natur der CH-Metall-Wechselwirkung**

Kari A. Fosser, Ralph G. Nuzzo, Paul S. Bagus und Christof Wöll*

Die Natur der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberflächen ist von erheblicher Bedeutung für eine Reihe von technologischen Prozessen. Ein wichtiges Beispiel ist die heterogene Katalyse, bei der die Aktivitäten und Selektivitäten ganz wesentlich durch die Art der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bestimmt werden.^[1, 2] Auch bei Adhäsions- und Benetzungsprozessen sowie bei der Wirkungsweise von Schmierstoffen und dem Korrosionsschutz von Oberflächen spielt die Kopplung von Molekülen an Oberflächen eine wichtige Rolle.^[3] Für das Verständnis der Wechselwirkung einfacher, zweiatomiger Moleküle wie CO mit Metalloberflächen wurden in den vergangenen Jahren wesentliche Fortschritte erzielt. Der schon vor vielen Jahren vorgeschlagene einfache, aber nützliche Blyholder-Mechanismus konnte dabei erheblich verbessert und verfeinert werden.^[5, 6] Ein detailliertes Verständnis der Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffen und Metallen wurde dagegen nur ansatzweise entwickelt. Relativ gut verstanden ist die Adsorption

[*] Prof. Dr. C. Wöll
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14182
E-mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de
K. A. Fosser, Prof. R. G. Nuzzo
School of Chemical Sciences and
Frederick Seitz Materials Research Laboratory
University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801 (USA)
Prof. P. S. Bagus
Department of Chemistry
Texas A&M University
College Station, TX 77842-3012 (USA)

[**] Wir danken der National Science Foundation (Grant CHE 9626871) und dem Department of Energy (Grant DEFG02-91ER45439) für die Unterstützung. Die für die Rechnungen eingesetzten Rechner in Bochum wurden im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Sonderforschungsbereichs 558 betrieben.