

Ein sphärisches Molekül mit einem Kohlenstoff-freien I_h -C₈₀-topologischen Gerüst**

Manfred Scheer,* Andrea Schindler, Christian Gröger, Alexander V. Virovets und Eugenia V. Peresypkina

Professor Helmut Werner zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung der Fullerene als neue Allotrope des Kohlenstoffs und die Erforschung ihrer Reaktivität und chemischen Eigenschaften ist eine Erfolgsgeschichte der letzten zwei Jahrzehnte.^[1] Innerhalb der schnell wachsenden Klasse der Fullerene sind die stabilsten und deshalb am besten zugänglichen Moleküle jene, die sowohl die Fünfeckregel (isolated pentagon rule, IPR), die die Stabilität des σ -Gerüstes beschreibt, als auch die Kriterien der dreidimensionalen Aromatizität des π -Systems erfüllen. Fullerene, die nur der IPR folgen, sind dagegen wenig stabil und deshalb schwerer zugänglich. Das nicht-aromatische C₈₀-Molekül ist eines der Derivate, die seit langer Zeit im Zentrum des Interesses dieser Chemie stehen. Von den sieben Strukturisomeren (D_{5d} , C_{2v} (I), D_2 , C_{2v} (II), D_{5h} , D_3 und I_h), die der IPR genügen, wurde das D_2 -Isomer 1996 in geringen Mengen durch Kappes et al. isoliert.^[2] In 2000 berichteten Shinohara et al.^[3] über die Synthese des D_{5d} -Isomers, wobei auch das D_2 -Isomer erhalten wurde. Gemäß quantenchemischen Rechnungen^[4] sind die ersten sechs Isomere innerhalb eines Energiebereichs von 30 kJ mol⁻¹ stabil. Das ikosaedrische Isomer wurde jedoch mit 72 kJ mol⁻¹ als weniger stabil berechnet als das energetisch am meisten bevorzugte D_{5d} -Isomer und konnte bisher nicht erhalten werden. Unlängst wurde ein endohedrales C₈₀^[5] synthetisiert, in dem sich ein Trimetall-Nitridcluster als Gast im Innern des Fullerenkäfigs befindet.^[6] In diesem Fall wurde auch das I_h -symmetrische Isomer in geringen Mengen gefunden. Bislang wurde jedoch kein kristallographischer Beweis für diese sphärischen Systeme erhalten. Strukturinformationen über solche Derivate ließen sich nur durch Funktionalisierung der Endofullerene La₂@C₈₀^[7] und Sc₂O@C₈₀^[8] röntgenkristallographisch erhalten, wobei die ursprüngliche ikosaedrische Symmetrie bestätigt wurde.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von löslichen sphärischen Molekülen der Formel $[(Cp^RFe(\eta^5-P_5))_{12}(CuX)_{10}(Cu_2X_3)_5\{Cu(CH_3CN)_2\}_5]$ (1; Cp^R = Cp* = η^5 -C₅Me₅, X = Cl (**a**);^[9a] Cp^R = η^5 -C₅Me₄Et, X = Br (**b**);^[9b]), die aus 90 Nichtkohlenstoff-Gerüstatomen bestehen und zwei Halbschalen mit Fullerene-artiger Topologie aufweisen. Diese sphärischen Moleküle werden nur dann gebildet, wenn die richtige Stöchiometrie und Verdünnung der Ausgangsstoffe – Pentaphosphaferrocen und Cu^I-Halogenid – eingehalten wird, andernfalls entstehen Polymere.^[10] Bei Verwendung eines *cyclo*-P₄-Ligandkomplexes als Ausgangsstoff wird ein Kohlenstoff-freies C₃₂-Analogon erhalten und isoliert.^[11] Ein großes, jedoch unvollständiges sphärisches Molekül, C₆₀@[Cu₂₆Cl₂₆L₂[(Cp*Fe(η^5 -P₅))₁₃(CH₃CN)₉]] (L = H₂O) (**2**), wird gebildet, wenn C₆₀ als „Keim“ für die Aggregation der Bausteine – Pentaphosphaferrocen und Kupfer(I)-chlorid – verwendet wird.^[12] Somit ist es ersichtlich, dass größere Nichtkohlenstoff-haltige sphärische Riesenmoleküle mit Fullerene-artiger Topologie nur zugänglich werden, wenn größere Gastmoleküle in templatkontrollierten Aggregationen verwendet werden.^[13] Da das *ortho*-Carboran o-C₂B₁₀H₁₂ die richtige Größe (≈ 0.8 nm)^[14] und die notwendige pseudofünffache Symmetrie besitzt, um in einem sphärischen Supermolekül eingeschlossen zu werden, wurde die Reaktion von [Cp*Fe(η^5 -P₅)] mit CuCl in Gegenwart von o-C₂B₁₀H₁₂ durchgeführt. Auf diesem Weg wurde die Bildung dunkelbrauner würfelförmiger Kristalle der Zusammensetzung C₂B₁₀H₁₂@[[(Cp*Fe(η^5 -P₅))₁₂(CuCl)₂₀] (**3**) gefunden. Als Nebenprodukt werden dünne Nadeln einer Verbindung mit ähnlicher Zusammensetzung wie **1a** (im Folgenden als **1a'** bezeichnet) erhalten. Diese wurde durch ihre Lösung-NMR- sowie Festkörper-NMR-Spektren identifiziert,^[15] die gut mit den publizierten Daten übereinstimmen.^[9a] Zusätzlich geben die Röntgenstrukturdaten Hinweise auf die Identität der Verbindungen.^[15] Beide Verbindungen können getrennt werden, indem **1a'** aufgelöst wird, während **3** unlöslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln ist.

Verbindung **3** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Fm* $\bar{3}c$.^[16] Überraschenderweise bilden die sphärischen Supermoleküle von **3** eine primitive kubische Packung im Kristallgitter. Die großen Hohlräume zwischen den Molekülen sind mit Lösungsmolekülen aufgefüllt. Abbildung 1a zeigt die Molekülstruktur von **3**. Das *ortho*-Carboran ist im Zentrum des anorganischen Wirtmoleküls $[(Cp*Fe(η^5 -P₅))_{12}\{CuCl\}_{20}]$ angeordnet. Letzteres zeigt eine Art ikosaedrische Symmetrie.^[17] Das Gerüst des Wirtmoleküls von **3** besteht aus 12 Pentaphosphaferrocenen und 20 CuCl-Einheiten und ist ein völlig Kohlenstoff-freies Analogon des ikosaedrischen C₈₀-Moleküls. In **3** ist jedes Phosphoratom des planaren *cyclo*-

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. A. Schindler, Dr. C. Gröger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. A. V. Virovets, Dr. E. V. Peresypkina
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS
Novosibirsk 630090 (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie umfassend gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900342> zu finden.

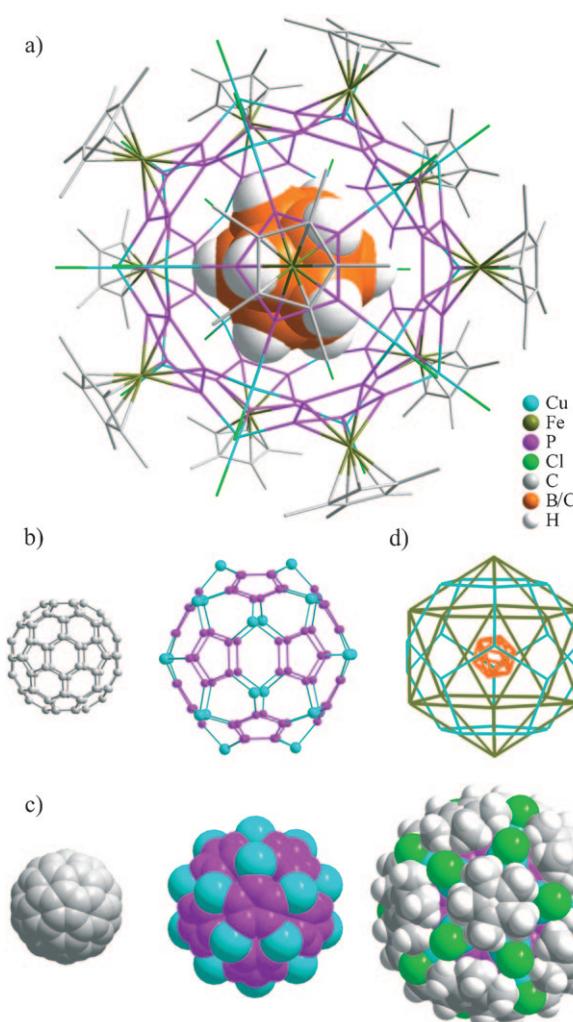


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **3** (Kalottenmodell für das eingeschlossene *o*-Carboran, Stabmodell für das anorganische Supermolekül); die Wasserstoffatome sind weggelassen. b) Vergleich der Ikosaederstrukturen von $I_h\text{-C}_{80}$ (links) und dem anorganischen $\text{Cu}_{20}\text{P}_{60}$ -Gerüst von **3** (rechts); $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ und Cl-Atome sowie die Cp^*Fe -Fragmente sind zur besseren Übersicht weggelassen. c) Größenvergleich (Außendurchmesser, Kalottenmodell) des sphärischen C_{80} -Moleküls (links) (1.1 nm), des $\text{Cu}_{20}\text{P}_{60}$ -Gerüsts von **3** (Mitte) (1.62 nm) und des vollständigen Moleküls von **3** (rechts) (2.3 nm).^[19] d) Blick auf den durchdrungenen Dodekaeder aus 20 Cu-Atomen im Ikosaeder der 12 Fe-Atome, die den pseudo-Ikosaeder des *o*-Carborans einschließen.

P_5 -Liganden der Pentaphosphaferrocen-Moleküle an die Metallzentren von CuCl koordiniert. Durch die weitere Koordination der Phosphoratome anderer *cyclo-P₅*-Ringe werden sechsgliedrige Cu_2P_4 -Ringe gebildet. Infolge der verzerrten tetraedrischen Koordinationsgeometrie um die Cu-Atome sind diese sechsgliedrigen Ringe entlang der Cu \cdots Cu-Achse um etwa 137° gewinkelt. Das Gerüst des Wirtmoleküls besteht aus zwölf fünfgliedrigen Ringen (*cyclo-P₅*-Ringe als Bausteine) und 30 sechsgliedrigen Ringen (Cu_2P_4 -Einheiten), genau wie im ikosaedrischen C_{80} -Isomer. Abbildung 1b zeigt die Ähnlichkeiten zwischen dem ikosaedrischen C_{80} -Molekül und dem anorganischen Wirtmolekül von **3**. Die Längen der

P-P-Bindungen in **3** liegen zwischen 2.086(5) und 2.103(4) Å. Sie sind demzufolge etwas kürzer als im unkoordinierten *cyclo-P₅*-Ligandkomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (2.117(4) Å)^[18] und als die experimentellen P-P-Bindungen im anorganischen Supermolekül mit eingeschlossenem C_{60} (**2**) [2.105(9)–2.126(8) Å].^[12] Sie liegen jedoch im gleichen Bereich wie die P-P-Bindungen im sphärischen Molekül **1a** (2.072(6)–2.122(6) Å).^[9a] Die Cu-P-Bindungslängen in **3** reichen von 2.282(3) bis 2.307(4) Å und sind gut vergleichbar mit denen in **2** (2.201(7)–2.389(9) Å)^[12] und **1a** (2.264(5)–2.319(5) Å).^[9a] Die Cu-Cl-Bindungen in **3** (2.195(4) und 2.195(6) Å) sind etwas kürzer als in **2** (2.199(4)–2.359(5) Å)^[12] und **1a** (2.189(5)–2.255(5) Å (terminale CuCl -Einheiten), 2.294(6)–2.353(6) Å (verbrückende Cu_2Cl -Einheiten)).^[9a]

Abbildung 1c zeigt einen Größenvergleich zwischen $I_h\text{-C}_{80}$ (links), dem $\text{Cu}_{20}\text{P}_{60}$ -Gerüst des Kohlenstoff-freien C_{80} -Analogs **3** (Mitte) und dem gesamten sphärischen Molekül von **3** (rechts). Der Außendurchmesser von **3** (2.3 nm) ist ungefähr zweimal größer als der von C_{80} (1.1 nm), während das Gerüst immer noch eine Größe von 1.6 nm aufweist.^[19] Die Größe von **3** entspricht gut der von **2** (2.3 nm) und ist größer als die von **1a** (2.14 nm). Der innere Hohlraum von **3** scheint nahezu sphärisch mit einem Durchmesser von ungefähr 0.82 nm zu sein, der wesentlich geringer ist als der Innendurchmesser von **2** (1.35 nm). Die Größe des inneren Hohlraums von **3** ist gerade groß genug, um das *ortho*-Carboran-Molekül (0.795 nm) vollständig zu umhüllen. Die Bildung des ikosaedrischen Wirtmoleküls kann man sich so vorstellen, dass sich zwei Halbschalen des Moleküls **1** zusammenlagern, wobei eine Schale vorher um 36° gedreht wurde. Die gleichen Schalen werden durch fünf $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ - und fünf Cl-Einheiten zusammengefügt, um das Molekül **1a** zu ergeben. Der Aufbau des Supermoleküls **3** ähnelt dem der Keplerate.^[20,21] Es besteht aus einem Ikosaeder aus 12 Fe-Atomen (die Kanten sind über Pentagons der *cyclo-P₅*-Ringe zentriert) und einem durchdrungenen Dodekaeder von 20 Cu-Atomen, in dem der pseudo-Ikosaeder des *ortho*-Carborans eingeschlossen ist (Abbildung 1d).

Verbindung **3** ist überraschenderweise unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Neben ihrer Röntgenstrukturanalyse wurde die Verbindung durch Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3** werden schwache und breite Signale für das eingeschlossene *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ bei $\delta = -7.4, -14.3, -18.8$ und -19.7 ppm beobachtet (für die Zuordnung vgl. Lit. [15]). Im Unterschied dazu werden die Signale des freien *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ bei $\delta = -2.5, -9.2, -13.5$ und -14.5 ppm gefunden, in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[22,23] Die Hochfeldverschiebung der vier Signale um 5 ppm zeigt eine diamagnetische Verschiebung der Borkerne des *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ infolge der Wechselwirkung mit dem anorganischen Wirtmolekül. Offensichtlich erfolgt eine teilweise Ladungsverschiebung vom anorganischen Wirtmolekül zum eingeschlossenen Gast in **3**, was an das Verhalten des C_{60} -Gastes in **2** erinnert.^[12] In Anbetracht einiger Berichte in der Literatur zur chemischen Reduktion von *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ durch Natrium in THF unter Bildung des Anions $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^{2-}$ ^[24] ist diese Ladungsübertragung verständlich. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen des eingeschlossenen Carborans in **3** mit den Carbo-

ran-Anionen ist wegen der Umlagerungen der Atome im Anion unter Bildung einer Isomerenmischung nach der oxidativen Aufarbeitung nicht möglich. Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **3** wird ein breites Signal bei $\delta = 113$ ppm beobachtet, das sich vom Signal des Nebenproduktes **1a'** (68 ppm) unterscheidet.^[9a] Das ^{13}C - ^1H -MAS-NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Signale bei $\delta = 93$ und 13 ppm, die den Cp*-Liganden zugeordnet werden können. Leider werden die Signale für die C-Atome des *o*-Carborans nicht beobachtet; der Grund ist die geringe natürliche Häufigkeit des ^{13}C -Kerns und das geringe Verhältnis zwischen den nur zwei Kohlenstoffatomen des Carborans und den 120 Kohlenstoffatomen des anorganischen Wirtmoleküls von **3**. Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei sehr breite und unstrukturierte Signale bei $\delta = 7$ und 1.5 ppm, die mit den Signalen des Carborans überlagert sind (vgl. freies $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$: $\delta = 1.4$ –3.6 ppm). Das IR-Spektrum von **3** zeigt die $\nu(\text{B}-\text{H})$ - (2592 cm^{-1}) und die $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Streckschwingungen (3042 cm^{-1}). Im Vergleich mit dem freien *o*-Carboran (2600 cm^{-1} ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 3070 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{H})$)) ist eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten. Das belegt ebenfalls die elektronische Wechselwirkung zwischen dem anorganischen Wirtmolekül und dem eingeschlossenen Carboran.

Zusammenfassend hat sich das Konzept der templatkontrollierten Aggregation^[13] als effizienter Ansatz zur Herstellung großer und vollkommen sphärischer Moleküle mit Fullerene-artiger Topologie erwiesen. Die anorganische Hülle aus 80 Nichtkohlenstoff-Gerüstatomen von **3** besteht aus 12 fünfgliedrigen *cyclo-P₅*-Ringen und 30 sechsgliedrigen Cu_2P_4 -Ringen und hat eine Größe von 2.3 nm mit einem inneren Hohlraum von 0.82 nm. Dieser Hohlraum beherbergt das *ortho*-Carboran-Templat (≈ 0.8 nm). Eine elektronische Wechselwirkung zwischen der anorganischen Hülle und dem eingeschlossenen Gastmolekül in **3** wurde durch MAS-NMR- und IR-Spektroskopie ermittelt. Die Zusammensetzung und Größe des Fullerene-artigen Produkts wird durch die Größe des Gastmoleküls bestimmt, was für zukünftige Untersuchungen von Bedeutung sein wird.

Experimentelles

Die vollständigen synthetischen und spektroskopischen Details für **1a'** und **3** können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Eingegangen am 19. Januar 2009
Online veröffentlicht am 7. April 2009

Stichwörter: Carborane · Fullerene · Phosphor ·
Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

[1] a) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reaction*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005; b) A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123–2166; c) *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), Wiley, New York, 2000.

[2] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S.

Nagase, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1732–1734.

- [3] C.-R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Chem. Commun.* **2000**, 557–558.
- [4] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10362–10367.
- [5] H. Shinohara in *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), Wiley, New York, **2000**, S. 357.
- [6] a) S. Stevenson, M. A. Mackes, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6072–6073; b) Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8023–8026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905–7908; c) S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8318–8322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8196–8200; d) J. R. Pinzón, C. M. Cardona, M. Ángeles Herranz, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, A. J. Athans, N. Martín, A. Rodríguez-Forte, J. M. Poblet, G. Bottari, T. Torres, S. S. Gayathri, D. M. Guldi, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 864–877.
- [7] M. Yamada, C. Someya, T. Tsuciya, Y. Maeda, T. Akasaki, K. Yoza, E. Horn, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1171–1176.
- [8] S. Stevenson, M. A. Mackey, M. A. Stuart, J. P. Philipps, M. L. Easterling, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11844–11845.
- [9] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026.
- [10] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295.
- [11] B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475.
- [12] M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387.
- [13] Für den Einschluss von Templayen in supramolekularen Kapseln vgl. neuere Übersichten: S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841, und einige ausgewählte Publikationen: a) N. P. Power, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8755–8758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8601–8604; b) P. Jin, S. J. Dalgarno, C. Barnes, S. J. Teat, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17262–17263; c) D. Ajami, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9443–9446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9283–9286; d) D. Ajami, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6148–6150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6059–6061.
- [14] Der Außendurchmesser von *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ wurde aus dem größten H-H-Abstand (0.555 nm) plus zweimal dem Van-der-Waals-Radius von H (0.12 nm) berechnet.
- [15] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [16] Die Kristallstrukturanalysen der Einkristalle von **3** ($0.12 \times 0.10 \times 0.03$ mm) wurden an einem OXFORD Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[25a] gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[25b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. Kubische Elementarzelle, Raumgruppe

*Fm*3c (Nr. 226); $a=b=c=41.4625(9)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $T=103(1)$ K, $Z=8$, $V=71280(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}}=1.156$ Mg m⁻³, $\mu_{(\text{Cu_Kd})}=9.138$ mm⁻¹, 17105 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.1522$, $2\theta_{\text{max}}=103.3^\circ$), 1728 beobachtet mit $F_{\text{o}}=4\sigma(F_{\text{o}})$; 103 Parameter, $R_{\text{l}}=0.0740$, $wR_2(F>4\sigma(F_{\text{o}}))=0.2138$. CCDC 716718 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [17] Die Topologie des Cu₂₀P₆₀-Polyeders in **3** wurde mit TOPOS 4.0 (Samara State University, Russland) eindeutig identifiziert. Der mathematische Algorithmus basiert auf dem Vergleich der Graphen des Bindungssystems des Moleküls mit Graphen des Netzwerks des Polyeders des C₈₀-Isomers; V. A. Blatov, *Cryst. Comp. Newslett.* **2006**, 7, 4–38 (<http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>).
- [18] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chim. Scand.* **1989**, 43, 458–462.
- [19] Der Außendurchmesser von **3** wurde als der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Methyl-H-Atomen (2.06 nm) plus zweimal dem Van-der-Waals-Radius von H (2 × 0.12 nm) berechnet. Der Innendurchmesser des anorganischen Wirtmoleküls von **3** wurde als zweimal der kleinste Abstand zwischen dem theoretischen Zentrum des Moleküls und den Phosphoratomen minus zweimal dem Van-der-Waals-Radius von P (2 × 0.18 nm) bestimmt. Der Außendurchmesser von C₈₀ in *I*_h-Symmetrie wurde als der größte C–C-Abstand im C₈₀ (0.79 nm) plus zweimal dem Van-der-Waals-Radius von C (2 × 0.17 nm) bestimmt.
- [20] Keplerate sind doppelsphärische Polyeder, die einen platonischen und einen archimedischen Körper enthalten, z.B. ein Ikosaeder und ein Ikosidodekaeder oder, im vorliegenden Fall, ein Ikosaeder und ein Dodekaeder.
- [21] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3567–3571; b) M. Schmidtmann, F. Peters, A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358; c) A. Müller, P. Kögerler, H. Bögge, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 96, 203–236; d) A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 193–218; e) M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, 300, 778–780; f) X.-J. Kong, Y.-P. Ren, L.-S. Long, Z. Zheng, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7016–7017; g) A. Müller, *Nature* **2007**, 447, 1035.
- [22] C. Viñas, G. Barbera, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6555–6562, zit. Lit.
- [23] R. K. Harris, J. Bowles, I. R. Stephenson, E. H. Wong, *Spectrochim. Acta Part A* **1988**, 44, 273.
- [24] G. B. Dunks, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3174–3179, zit. Lit.
- [25] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-93*, Universität Göttingen, **1993**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.