

Ein nanoskaliges Supramolekül jenseits der Fulleren-Topologie**

Fabian Dielmann, Claudia Heindl, Florian Hastreiter, Eugenia V. Peresypkina,
Alexander V. Virovets, Ruth M. Gschwind und Manfred Scheer*

In memoriam Reinhard Schmutzler

Abstract: Die Reaktion von $[Cp^{Bn}Fe(\eta^5-P_5)]$ (**1**) ($Cp^{Bn} = \eta^5-C_5(CH_2Ph)_5$) mit CuI ergibt selektiv das neue sphärische Supramoleköl $(CH_2Cl_2)_{3,4}@[Cp^{Bn}FeP_5]_{12}[CuI]_{54}(MeCN)_{1,46}$ (**2**), welches eine Verknüpfung von Gerüstatomen jenseits der Fulleren-Topologie zeigt. Sein ausgedehntes CuI-Gerüst weist einen Außendurchmesser von 3.7 nm auf – eine Größe, die bisher nicht erreicht wurde, wenn fünfach symmetrische Bausteine hierfür verwendet wurden. Weiterhin weist **2** eine bemerkenswerte Löslichkeit in CH_2Cl_2 auf, und NMR-Experimente belegen, dass das Gerüst des Supramoleküls in Lösung intakt bleibt. Zusätzlich wurde das neue 2D-Polymer $\{[Cp^{Bn}Fe(\eta^5-P_5)]_2[Cu_6(\mu-I)_2(\mu_3-I)_4]\}_n$ (**3**) mit einem ungewöhnlichen Strukturmotiv isoliert. Seine Bildung kann durch einen großen Überschuss an CuI in der Reaktion mit **1** verhindert werden.

Die Chemie supramolekularer Aggregate ist eines der interessantesten und faszinierendsten Gebiete gegenwärtiger Forschungen.^[1] Die Bildung von diskreten nanoskaligen Supramolekülen wird durch Selbstorganisation ermöglicht.^[2] Im Unterschied zu schwachen Wechselwirkungen, die hauptsächlich ungerichtet sind, erlaubt die Bildung von dativen

Ligand-Metall-Bindungen das rationale Design neuer Strukturmotive.^[3]

Besondere Aufmerksamkeit wurde auf den Aufbau sphärischer Containermoleküle mit definierten Hohlräumen gerichtet.^[4] Unlängst konnten wir zeigen, dass das Pentaphosphaferrocen $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (**1a**) ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) mit CuX (X = Cl, Br) ein geeigneter Baustein zur Bildung sphärischer Supramoleküle mit fullerenartiger I_h-C_{80} -Topologie ist, die aus 12 fünfgliedrigen Ringen und 30 sechsgliedrigen Einheiten bestehen (Abbildung 1, links, 80er Bälle).^[5a,b] Al-

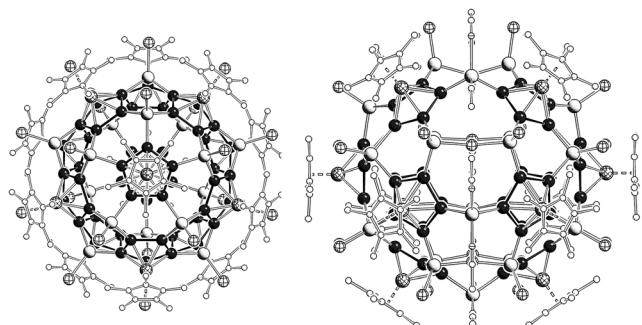


Abbildung 1. Beispiele von sphärischen Supramolekülen mit fullerenartiger Topologie, gebildet durch Selbstorganisation von **1a** mit CuX (X = Cl, Br) (eingeschlossene Template sind nicht gezeigt). Links: 80er Ball, rechts: 90er Ball.

lerdings ist ihre Synthese mit dem Auftreten polymerer Produkte verbunden, und spezielle Syntheseverbedingungen müssen angewendet werden, um diese Produkte zu vermeiden.^[5c-f] Zusätzlich sind die meisten Supramoleküle in üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Ebenfalls wurde eine Serie von Bällen mit 90 Gerüstatomen (90er Bälle) isoliert, die eine etwas bessere Löslichkeit zeigen (Abbildung 1, rechts).^[5c-f] Interessanterweise schlügen bislang fast alle Versuche fehl, ausgehend von CuI und Pentaphosphaferrocen sphärische Supramoleküle zu erhalten.^[6]

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung eines nanoskaligen sphärischen Supramoleküls, welches über die Selbstorganisation von $[Cp^{Bn}Fe(\eta^5-P_5)]$ (**1**) ($Cp^{Bn} = \eta^5-C_5(CH_2Ph)_5$) und CuI erhalten wurde und eine Struktur jenseits der Fulleren-Topologie aufweist. Wenn man vom Methyl- zum Benzyl-Substituenten am Cp^R -Liganden übergeht, bleibt der sterische Einfluss des Liganden auf das Metallzentrum ähnlich,^[7] aber zum ersten Mal wird ein noch größeres sphärisches Moleköl gebildet. Obwohl 12 fünf-

[*] Dr. F. Dielmann,^[4] C. Heindl,^[2] Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.scheer@ur.de

F. Hastreiter, Prof. Dr. R. M. Gschwind
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)

Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Division of RAS Acad.
Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)
und
Novosibirsk State University
Pirogova str. 2, 630090 Novosibirsk (Russland)

[†] Beide Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

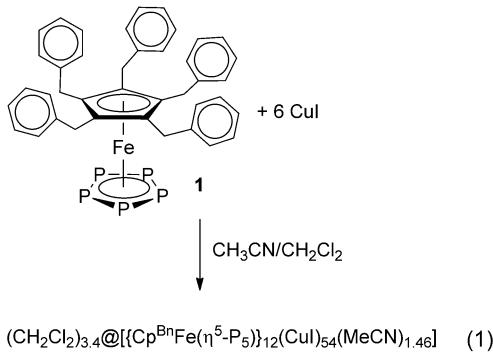
[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und das European Research Council (Projekt SELPHOS AdG-330072) unterstützt. C.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407120> zu finden.

© 2014 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 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.

gliedrige Ringe der Pentaphosphaferrocene vorhanden sind, zeigt diese Verbindung keine Fullerene-Topologie, da keine sechsgliedrigen Ringe im ballförmigen Gerüst enthalten sind.^[8] Zusätzlich führen die flexiblen organischen Gruppen des Cp^{Bn}-Liganden zu einer guten Löslichkeit der erhaltenen Verbindung.

Die Überschichtung einer Lösung von CuI in einer Mischung aus CH₂Cl₂ und MeCN über eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ führt zur Bildung von (CH₂Cl₂)_{3.4}@[{Cp^{Bn}Fe(η⁵-P₅)₁₂(CuI)₅₄(MeCN)_{1.46}}] (**2**) in guten isolierten Ausbeuten (69 %) [Gleichung (1)].



Es ist ungewöhnlich für diese Klasse von Verbindungen, dass **2** gut in CH₂Cl₂ löslich ist. Somit konnten NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt breite Signale für die Phenylwasserstoffatome (7.0–6.0 ppm) und die Methylenprotonen (5.0–3.2 ppm), mit einem Intensitätsverhältnis von 5:2. Schwache Signale im Bereich von 1.36 bis 1.24 ppm können den koordinierenden Acetonitrilliganden zugeordnet werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2** weist ein breites Signal bei 77.3 ppm ($\omega_{1/2} = 630$ Hz) auf, welches in einer vergleichbaren Region wie die der 90er Bälle liegt, die **1a** enthalten,^[5c] und deutet auf eine 1,2,3,4,5-Koordinationsform des *cyclo*-P₅-Liganden an die Cu-Atome hin. Es wird kein Signal bei 162 ppm für unkoordiniertes **1** gefunden. Das Gerüst des großen Moleküls von **2** bleibt in Lösung intakt, was durch DOSY-Experimente (DOSY = diffusion ordered spectroscopy) belegt wurde. Deren Ergebnisse lassen auf einen hydrodynamischen Radius von 2.07 nm schließen, was sehr gut mit dem aus den Kristalldaten erhaltenen Radius von 1.85 nm im Festkörper übereinstimmt.

Das ESI-Massenspektrum zeigt die Kationen [{Cp^{Bn}Fe(η⁵-P₅)₂Cu₃I₂}⁺ und [Cu₉I₈]⁺ als größte Phosphor enthaltende bzw. phosphorfreie Fragmente und [{Cp^{Bn}Fe(η⁵-P₅)₂Cu}⁺ als Basispeak. Zusätzlich werden einige anionische Fragmente detektiert, die auf die Existenz großer CuI-Gerüste hindeuten: [Cu₁₄I₁₅]⁻ als größtem Fragment und, unter sich anschließender Eliminierung von CuI-Einheiten, alle Fragmente bis hin zu [CuI]⁻. Sogar im MALDI-Massenspektrum werden nur Fragmente von **2** mit dem Kation [{Cp^{Bn}Fe(η⁵-P₅)₂Cu₂I}⁺ als größtem Massenpeak sowie [{Cp^{Bn}Fe(η⁵-P₅)₂Cu}⁺ als Basispeak detektiert.

Verbindung **2** kristallisiert in Form dunkelrot-brauner Blöcke in der triklinen Raumgruppe *P*ī. Das Supramolekül besetzt das Symmetriezentrum.^[9] Sein idealisiertes Gerüst

kann als Kombination aus acht tetraedrischen {CuI₄}-Einheiten und sechs ähnlichen Baueinheiten, (Cp^{Bn}FeP₅)₂(CuL)-(Cu₂I)₄, betrachtet werden, wobei L = I in zwei Fällen ist und L = MeCN in vier (Abbildung 2a). Das Gerüst des letzteren Bausteins wird aus zwei Molekülen von **1** gebildet, die aus einer {CuL}- und zwei {Cu₂I}-verbrückenden Einheiten bestehen. Die {CuL}-Einheit ist die einzige Ähnlichkeit mit den bereits früher berichteten 80er Bällen, die auf **1a** basieren,^[5] in denen jede CuX-Einheit (X = Cl, Br) an drei Moleküle von **1a** koordiniert. Zusätzlich wird jeder *cyclo*-P₅-Ligand von **1** durch zwei chelatisierende {Cu₂I}-Einheiten koordiniert. Somit koordiniert jedes Phosphoratom an Kupfer, was einen 1,2,3,4,5-Koordinationsmodus ergibt, wie dies in anderen Pentaphosphaferrocen-basierten Supramolekülen der Fall ist.^[5] Jeder der (Cp^{Bn}FeP₅)₂(CuL)(Cu₂I)₄-Bausteine ist mit vier {CuI₄}-Tetraedern und vier anderen ähnlichen Bausteinen verknüpft, die um 90° in zwei lotrechten Orientierungen rotiert sind (Abbildung 2a). Die Bausteine sind über Cu-I-Bindungen in einem ausgedehnten leiterartigen {CuI}₅₆-Gerüst angeordnet (vgl. Hintergrundinformationen, SI), welches aus acht {CuI₄}-Tetraedern und 12 {Cu₄I₂}-Einheiten aufgebaut ist, das in einigen CuX-Gerüsten gefunden wird.^[10] Die acht {CuI₄}-Tetraeder sind an den Ecken eines riesigen „Kubus“ angeordnet, mit sechs (Cp^{Bn}FeP₅)₂(CuL)(Cu₂I)₄-Bausteinen als gefaltete konvexe Flächen. Das CuI-reiche idealisierte Gerüst, das auf diese Weise konstruiert wurde, hat die Zusammensetzung [(Cp^{Bn}FeP₅)₁₂Cu₆₂I₅₈(MeCN)₄] und müsste infolge des Überschusses an Kupferionen positiv geladen sein (Abbildung 2c).

Entsprechend den Beugungsdaten der Einkristalle von **2** wird jedoch eine mittlere Zusammensetzung von (CH₂Cl₂)_{3.4}@[{(Cp^{Bn}FeP₅)₁₂(CuI)₅₄(MeCN)_{1.46}}·2.54 MeCN·0.8 C₇H₈ beobachtet. Diese ist bezüglich der Ladung ausgeglichen, da einige Kupfer-, Iod- und koordinierte Acetonitril-Positionen statistisch unbesetzt sind. Die unbesetzten Positionen sind so verteilt, dass jedes Kupferatom seine tetraedrische Umgebung beibehält und jedes Iodid zwei-, dreier- oder vierfach koordiniert ist. Das idealisierte leiterartige Gerüst {CuI}₅₆ ist somit auf einen geordneten Teil reduziert, der aus 34 Kupfer- und 40 Iodidionen besteht (Abbildung 2d), mit Cu-I-Bindungslängen im Bereich von 2.577(4)–2.800(3) Å. 20 Kupfer- und 14 Iodidionen bedecken statistisch den geordneten Teil (vgl. SI). Bedingt durch die Leerstellen in einigen Positionen der Kupferionen variiert der Koordinationsmodus der *cyclo*-P₅-Ringe vom 1,2- und 1,2,3-, wie im geordneten {Cu₃₄I₄₀}-Teil, bis hin zum 1,2,3,4,5-Modus, der in der idealisierten Struktur erreicht wird. Die Cu-P-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.109(17) bis 2.335(18) Å. Die Fe-P- (2.345(8)–2.404(7) Å) und P-P-Bindungslängen (2.071(10)–2.123(11) Å) sind mit denen im unkoordinierten Pentaphosphaferrocen (2.366(1) bzw. 2.110(1) Å) vergleichbar.^[7]

Der Kristall von **2** repräsentiert somit eine „feste Lösung“ von unterschiedlichen, aber ähnlichen Supramolekülen mit identischem Strukturgerüst, bestehend aus einem geordneten {Cu₃₄I₄₀}-Gerüst, welches sowohl die gemeinsame räumliche Anordnung von 12 Molekülen von **1** als auch die Gestalt des Supramoleküls vorbestimmt, das eine äußere Größe von 3.70 nm besitzt (Abbildung 2b). Mit diesem Wert ist es das

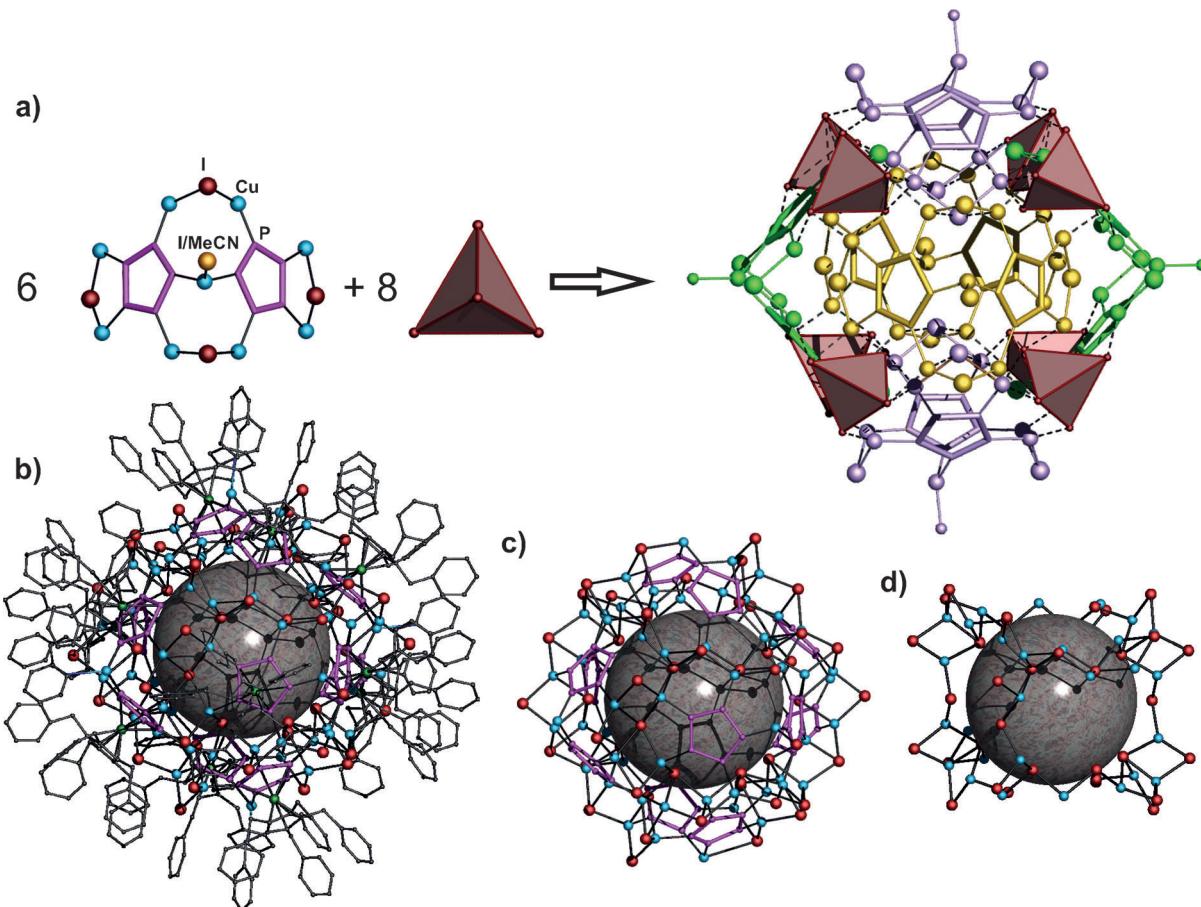


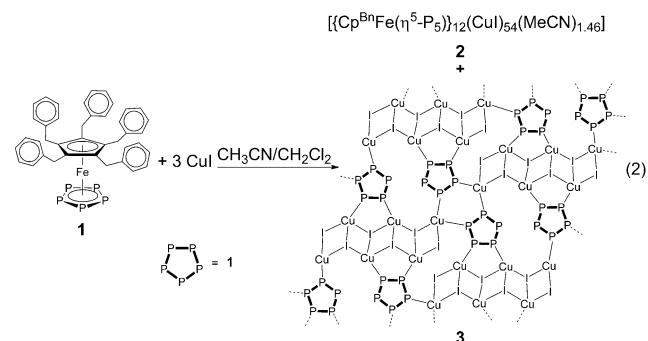
Abbildung 2. a) Die Kombination von sechs $(\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{FeP}_5)_2(\text{CuX})(\text{Cu}_2\text{I})_4$ -Baueinheiten ($\text{X}=\text{I}, \text{MeCN}$) und acht CuI_4 -Tetraedern ergibt das idealisierte Gerüst $(\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{FeP}_5)_{12}\text{Cu}_6\text{I}_{38}(\text{MeCN})_4$. b) Eines der Supramoleküle in **2**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. c) Das idealisierte Gerüst von **2**. d) Das nicht reduzierbare Gerüst von **2**.

größte unter den Supramolekülen, die aus P_n -Ligandkomplexen gebildet werden; es übersteigt den Durchmesser der aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ gebildeten sphärischen Cluster um 1.2 nm, 0.3 nm bzw. 0.64 nm.^[5c,d,6] Für einen anschaulicherem Vergleich: Die Supramoleküle von **2** haben ein ungefähr 3.5-mal größeres Volumen als das Buckminster-Fulleren C_{60} . Auch ohne organische Liganden sind sie größer als $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$, das bislang größte beschriebene anionische Aggregat aus Kupfer(I)-Halogeniden.^[11]

Die Supramoleküle **2** besitzen Hohlräume von 0.75 nm, was nur 0.05 nm weniger ist als bei den 80er Bällen mit **1a** als Baustein.^[5b] Die Hohlräume schließen im Durchschnitt 3.4 Moleküle CH_2Cl_2 ein, welche über sechs Positionen fehlgeordnet sind (vgl. SI). Die innere Oberfläche der Hohlräume wird von sechs idealisierten $(\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{FeP}_5)_2(\text{CuL})(\text{Cu}_2\text{I})_4$ -Bausteinen gebildet, welche eine gefaltete konvexe Geometrie besitzen. Jedes Gastmolekül kann eine dieser sechs Positionen im Hohlraum besetzen, die so orientiert sind, dass die Cl-Atome gemäß dem „Konkav-zu-konvex“-Prinzip (vgl. SI) zu jedem idealisierten $(\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{FeP}_5)_2(\text{CuL})(\text{Cu}_2\text{I})_4$ -Baustein zeigen. Die intermolekularen Abstände zwischen den P-Atomen der *cyclo-P₅*-Ringe und den Cl-Atomen der Gastmoleküle betragen 3.8–3.9 Å, welche schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen entsprechen.

Das Supramolekül **2** enthält 4.5 CuI-Einheiten pro Pentaphosphaferrrocen. Wenn die Reaktion mit drei oder weniger Äquivalenten CuI ausgeführt wird, kann gelegentlich das polymere Nebenprodukt $[(\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))_2(\text{Cu}_6(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_4)]_n$ (**3**) beobachtet werden [Gleichung (2)]. Im Vergleich zum Baustein **1a** ist für **1** die Tendenz zur Bildung von polymeren Produkten somit wesentlich geringer und kann durch eine höhere Konzentration an CuI völlig verhindert werden.

Das 2D-Koordinationspolymer **3** kristallisiert in Form gelb-orangener Platten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.^[9] Es kann leicht von den dunkelroten Blöcken von **2** getrennt



werden, entweder mechanisch unter dem Mikroskop oder durch Waschen der Mischung mit CH_2Cl_2 , da **3** in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Einkristalle von **3** werden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ -Mischungen als Solvat erhalten, mit einem Molekül CH_2Cl_2 pro Wiederholungseinheit. Die Struktur von **3** wird aus planaren Schichten von **1** gebildet, welches in einem eher ungewöhnlichen 1,2,3,4-Koordinationsmodus an Cu_6I_6 -Einheiten bindet.^[12] Das Gerüst besteht daher aus *cyclo-P₅*-Liganden der Pentaphosphaferrocene, viergliedrigen Cu_2I_2 -Ringen der Leiter, fünfgliedrigen $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{I}$ -Ringen und sechsgliedrigen Cu_2P_4 -Ringen (Abbildung 3). Die

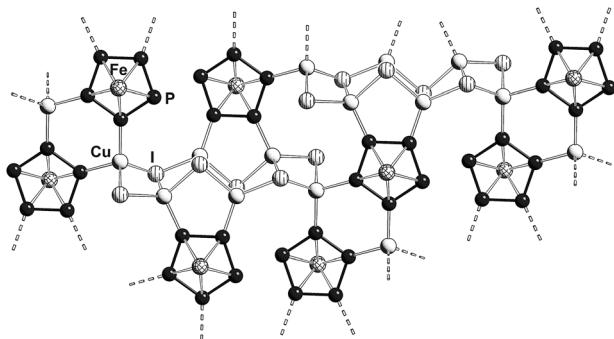


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem Polymerenetzwerk von **3**. Cp^{Bn} -Liganden sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Cu-I 2.5764(14)–2.7920(17), Cu-P 2.262(3)–2.301(3), P-P 2.099(3)–2.117(3), Fe-P 2.363(3)–2.426(3).

Einheit von **1** alterniert infolge der sterisch anspruchsvollen Benzyl-Substituenten oberhalb und unterhalb der Schicht. Folglich sind die Schichten mit den Phenylringen der Cp^{Bn} -Einheiten belegt. Ein Koordinationspolymer mit **1a** als Baustein und der gleichen elementaren Zusammensetzung wurde bereits früher erhalten.^[12] Jedoch sind in diesem die Cu_6I_6 -Einheiten nicht in Leiterform angeordnet, sondern in Form von sechsgliedrigen Ringen. Dies demonstriert die Vielseitigkeit von CuI in der supramolekularen und Koordinationschemie.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Cp^{Bn} -substituierte Pentaphosphaferrocen **1** ein wichtiger Baustein für einzigartige sphärische supramolekulare Aggregate ist. Der Ersatz von Cp^* durch Cp^{Bn} kehrt die Tendenz der Bildung von polymeren gegenüber sphärischen Koordinationsverbindungen um. Zusätzlich liefern die Benzylligan- den eine ungewöhnliche Löslichkeit der erhaltenen Produkte, die NMR- und MS-Untersuchungen erlaubt. Während im Falle von **1a** polymere Produkte favorisiert sind, führt die Reaktion von **1** mit sechs Äquivalenten CuI selektiv zur Bildung des großen Supramoleküls **2** mit einem beispiellosen Gerüst. Das anorganische Gerüst besteht aus *cyclo-P₅*-Einheiten und einem ausgedehnten CuI-Gerüst mit teilweiser Besetzung einiger Kupfer- und Iod-Positionen. Es folgt nicht der Fulleren-Topologie, da das leiterartige CuI-Strukturmotiv über keine sechsgliedrigen Ringe verfügt, obwohl zwölf *cyclo-P₅*-Ringe vorhanden sind. Mit 180 Schweratomen im Gerüst und einem Außendurchmesser von 3.70 nm repräsentiert **2** den größten mehrkernigen Komplex, welcher durch fünfach- symmetrische Baueinheiten gebildet wird.

Eingegangen am 11. Juli 2014,
veränderte Fassung am 29. August 2014
Online veröffentlicht am 5. Oktober 2014

Stichwörter: Cyclopentadienyl · Kupfer · Phosphor · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] a) S. I. Stupp, L. C. Palmer, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 507–518; b) N. Lanigan, X. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8133–8144; c) R. W. Saalfrank, A. Scheurer, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *319*, 125–170; d) S. J. Dalgarno, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **2010**, *106*, 197–215; e) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053; f) T. H. Rehm, C. Schmuck, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3597–3611; g) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4763–4768; h) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759–771; i) J. Bradley, B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [3] a) L. F. Lindoy, K.-M. Park, S. S. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1713–1727; b) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983.
- [4] a) N. J. Young, B. P. Hay, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1354–1379; b) Lit. [1c]; c) W. Meng, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1881–1884; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1917–1920; d) Z. Laughrey, B. C. Gibb, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 363–386; e) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349–358; f) P. Jin, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1760–1768; g) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841; h) T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 247–262; i) C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5830–5833; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5932–5935; j) T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Nature* **1998**, *394*, 764–766.
- [5] a) A. Schindler, C. Heindl, G. Balazs, C. Groeger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835; b) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; c) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; d) S. Welsch, C. Groeger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; e) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; f) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026.
- [6] Für das einzige existierende Beispiel eines kleinen Basketballartigen Aggregats^[8] vgl.: C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100.
- [7] F. Dielmann, R. Merkle, S. Heinl, M. Scheer, *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 3–10.
- [8] Neben **2** ist nur noch ein Beispiel eines auf Pentaphosphaferrocen basierten Supramoleküls^[6] bekannt, welches nicht der Fulleren-Topologie folgt. Sein Gerüst besteht aus acht Einheiten des *P₅*-Liganden. Ein fullerenartiges Gerüst würde 12 fünfgliedrige Ringe und $(n-20)/2$ sechsgliedrige Ringe erfordern.
- [9] Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{491.40}\text{H}_{438.80}\text{N}_{4}\text{P}_{60}\text{Cl}_{6.80}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{54}\text{I}_{54}$, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 27.7249(8)$, $b = 27.7730(7)$, $c = 27.9764(8)$ Å, $\alpha = 119.783(3)$, $\beta = 105.310(2)$, $\gamma = 96.155(2)$ °, $V = 17286.3(8)$ Å³, $Z = 1$, $D_{\text{ber.}} = 1.869 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.06 \times 0.06 \times 0.11$ mm; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 123(2) K, 103712 gemes-

sene Reflexe, 44589 unabhängige Reflexe, $\mu = 24.468 \text{ mm}^{-1}$, Verfeinerung (nach F^2) mit SHELX2013, 1661 Parameter, $R_1 = 0.0884$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.2811$ (alle Daten), $GooF = 0.938$, max/min Restelektronendichte 1.842 und -1.584 e A^{-3} . Kristalldaten für **3**: $\text{C}_{40.5}\text{H}_{36}\text{ClP}_2\text{FeCu}_3\text{I}_3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.2110(8)$, $b = 10.8762(8)$, $c = 19.4787(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.601(6)$, $\beta = 102.067(6)$, $\gamma = 92.147$ (6) $^\circ$, $V = 2097.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{ber.}} = 2.122 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.45 \times 0.35 \times 0.02 \text{ mm}$; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 123(2) K, 13889 gemessene Reflexe, 7204 unabhängige Reflexe, $\mu = 24.40 \text{ mm}^{-1}$, Verfeinerung (nach F^2) mit SHELX97, 487 Parameter, $R_1 = 0.065$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.171$ (alle Daten), $GooF = 0.97$, max/min Restelektronendichte 2.95 und

-2.05 e A^{-3} . Für weitere Details der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Hintergrundinformationen. CCDC 1008152 (**2**) und 1008153 (**3**) 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.

- [10] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1–18.
- [11] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 569–570; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 550–551.
- [12] F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.