

Riesiger sphärischer Cluster mit $I\text{-C}_{140}$ -Fulleren-Topologie**

Sebastian Heinl, Eugenia Peresypkina, Jörg Sutter und Manfred Scheer*

Professor Hansgeorg Schnöckel gewidmet

Abstract: Wir berichten über eine effektive Clustererweiterung von CuBr-verknüpften Aggregaten infolge zunehmenden sterischen Anspruchs des Cp^R -Liganden in den fünfach koordinierenden Molekülen $[Cp^RFe(\eta^5\text{-P}_5)]$. Durch Verwendung von $[Cp^{BIG}Fe(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($Cp^{BIG} = C_5(4\text{-nBuC}_6H_4)_5$) wird das neuartige mehrschalige Aggregat $\{[Cp^{BIG}Fe(\eta^{5,2,1,1,1,1}\text{-P}_5)]_{12}(CuBr)_{92}\}$ erhalten, das eine topologische Analogie zum theoretisch vorhergesagten $I\text{-C}_{140}$ -Fulleren-Molekül zeigt. Der ballförmige Cluster wurde umfassend mittels verschiedener Methoden in Lösung und im Festkörper charakterisiert.

Seit der Entdeckung des Buckminster-Fullerenes $C_{60}^{[1]}$ im Jahre 1985 durch Curl und Smalley steht die Synthese größerer Fullerene im Blickpunkt der Forschung (Abbildung 1).^[2] Zusätzlich wurden ihre strukturelle Vielfalt, Funktionalität und deren mögliche Verwendung extensiv untersucht.^[3] Jedoch ist die Anzahl großer Fullerene immer noch begrenzt. Die größten strukturell charakterisierten Beispiele sind das endohedrale Fulleren $\text{Sm}_2@C_{104}$ von Balch et al.^[4] und die chlorierten Verbindungen $C_{104}\text{Cl}_{16}$ und $C_{104}\text{Cl}_{24}$ von Yang et al.^[5] Es konnten auch größere Fullerene bis zu C_{418} massenspektrometrisch detektiert werden.^[6] Eine andere Strategie wurde von Oshima und Takayanagi et al. eingeschlagen, indem sie eine Vorspannung an einem amorphen Kohlenstoff-Agglomerat zwischen Gold-Elektroden in einem kombinierten Transmissionselektronen-/Rastertunnelmikroskop anlegten.^[7] Durch Größenvergleich schätzten sie, dass

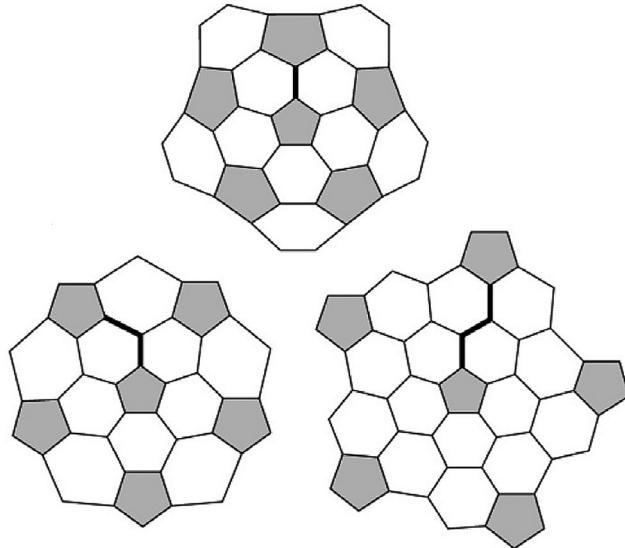


Abbildung 1. 2D-Projektion eines Ausschnittes des Fullerengerüsts von C_{60} (oben), $I_h\text{-C}_{80}$ (unten links) und $I\text{-C}_{140}$ (unten rechts). Die kürzeste Verbindung zwischen den C_5 -Ringen ist fett hervorgehoben.

die Fullerene C_{140} , C_{180} , C_{240} , C_{260} und C_{620} gebildet wurden. Allerdings ist die strukturelle Identität dieser großen Kohlenstoffcluster unklar, da die Bildung von Dimeren oder von Aggregaten (z. B. $C_{120}\rightleftharpoons(C_{60})_2$),^[8] von zwiebelartigen Strukturen^[9] oder Fullerene-Isomeren (die ebenfalls die Regel der isolierten Fünfecke erfüllen)^[2,9] möglich ist. Generell wurde berechnet, dass ballförmige Anordnungen im Vergleich mit einer kapselartigen Struktur energetisch bevorzugt sind.^[10] Unter anderen wurde als stabilste Isomer des C_{140} -Fullerenen das ikosaedrische $I\text{-C}_{140}$ berechnet.^[11]

Kohlenstoff ist nicht das einzige Element, das für die Bildung sphärischer Makromoleküle geeignet ist. In der Polyoxometallat-Chemie sind Keplerate^[12] mit der vereinfachten Formel $\{[(M^{VI})Mo^{VI}]_{12}(\text{Linker})_{30}\}$ ($M = \text{Mo, W}$; Linker = $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Acetat})^+$, VO_2^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+}) gut bekannt.^[13] Zusätzlich können pentasubstituierte Cp^R -Derivate auch Nanobälle in Verbindung mit Metallsalzen bilden, wie Williams et al. für das System $[(C_5\text{H}_4\text{POtBu}_2)\text{Fe}\{C_5(4\text{-pyridyl})_5\}]$ und Cu^I -Kationen zeigten.^[14] Weiterhin erhielten Wright et al. eine Fullerene-artige metallorganische Gerüstverbindung mit dem Natriumsalz von $[\text{C}_5(\text{CN})_5]^-$.^[15] Auf dem Gebiet der Koordinationsverbindungen gelang Fujita et al. die Synthese sphärischer Verbindungen von oligopodalen Pyridin-Linkern und Pd^{II} -Einheiten. Jedoch zeigt keines dieser Materialien eine Fullerene-artige Topologie.^[16] Im Unterschied dazu erwies sich das Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^RFe(\eta^5\text{-P}_5)]$ in Verbin-

[*] Dr. S. Heinl, Dr. E. Peresypkina, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.Scheer@ur.de

Dr. E. Peresypkina
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS
Ak. Lavrentiev prosp. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

Dr. J. Sutter
Department für Chemie und Pharmazie, Anorganische Chemie,
FAU Erlangen-Nürnberg (FAU)
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Teile der präsentierten Ergebnisse sind Bestandteil der Doktorarbeit von S. Heinl, Universität Regensburg, 2014.

ⓘ Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505516> zu finden.

ⓘ © 2015 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

dung mit Cu^I-Halogeniden als exzellerter Baustein für den Aufbau Fulleren-artige Supramoleküle; exemplarisch sei hier $\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1}-\text{P}_5)]_{12}[\text{CuCl}]_{10}[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]_5[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_5\}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) genannt,^[17] das 90 Nicht-Kohlenstoff-Gerüstatome enthält. In Abhängigkeit vom Cu^I-Halogenid, dem Templat und den Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche Strukturmotive erhalten, die der Fulleren-Topologie folgen und durch die *cyclo-P₅*-Ringe vorgebildet sind (z.B. Gerüste mit einem I_h -C₈₀-verwandten Gerüst, Abbildung 1).^[18] Der Einsatz von $[\text{Cp}^{\text{Bn}}\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$ ($\text{Cp}^{\text{Bn}} = \text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$)^[19] als Baustein lieferte darüber hinaus gut lösliche Produkte.^[20]

Fast alle bisher beschriebenen nanodimensionierten Verbindungen ($d = 2.1\text{--}2.8\text{ nm}$) folgen der Fulleren-Topologie, indem sie 12 fünfgliedrige Ringe und $(n=20)/2$ sechsgliedrige Ringe enthalten.^[18,20] Deshalb stellt sich die Frage, ob die Verwendung von sehr viel größeren Bausteinen zur Bildung ähnlich großer sphärischer Strukturen mit weniger *cyclo-P₅*-Einheiten führt oder ob durch die Selbstorganisation von 12 Pentaphosphaferrocenen sehr viel größere Bälle erhalten werden.

Letztere Möglichkeit könnte den Weg zu strukturell unbekannten Vertretern der größten bekannten Fullerene öffnen. Deshalb wurde der sterisch sehr anspruchsvolle Baustein $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$ (**1**; $\text{Cp}^{\text{BIG}} = \text{C}_5(4\text{-nBuC}_6\text{H}_4)_5$) synthetisiert,^[21] in dem der Radius der Cp^{BIG}-Liganden ($r \approx 9\text{ \AA}$) dreimal größer als der des Cp*-Liganden ($r \approx 3\text{ \AA}$) ist.^[22]

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung des „expandierten“ Clusters $\{[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Fe}(\eta^{5:2:1:1:1:1}-\text{P}_5)]_{12}\text{Cu}_{70}\text{Br}_{83}\}$ (**2**), der die gleiche strukturelle Topologie wie das theoretisch vorhergesagte $I\text{-C}_{140}$ -Fulleren aufweist (Abbildung 1). Dieses Br/Cu/P-Gerüst ist die Nicht-Kohlenstoff-Version des $I\text{-C}_{140}$ -Fulleren, und dessen strukturelle Charakterisierung zeigt das Potenzial des Bausteins sowie des generellen Fulleren-Baukonzeptes in der supramolekularen Chemie.

Die Zugabe einer CH₂Cl₂-Lösung von **1** zu einer CH₃CN-Lösung von CuBr führt zur Bildung des neuen riesigen Supramoleküls $\{[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Fe}(\eta^{5:2:1:1:1:1}-\text{P}_5)]_{12}\text{Cu}_{70}\text{Br}_{83}\}$ (**2**).^[23] Verbindung **2** ist in CH₂Cl₂ schlecht löslich und unlöslich in Hexan, Toluol, CH₃CN und Et₂O. Durch Diffusion von Toluol in CH₂Cl₂-Lösungen kristallisiert es in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form schwarzer Würfel, die in 25 % Ausbeute isoliert werden können, was für eine Verbindung dieses Typs und dieser Größe erstaunlich ist. Einkristalle konnten auch gezüchtet werden, wenn Hexan anstelle von Toluol verwendet wurde. Jedoch verlieren sie im letzteren Fall schnell an Kristallinität, wenn die Kristalle aus der Mutterlösung entfernt werden.

Das beispiellose Gerüst von **2** besteht aus 92 Kupfer- und 92 Brom-Positionen sowie aus 12 Einheiten von **1**. Das Supramolekül hat einen Außendurchmesser von ca. 3.5 nm und eine dreischalige Struktur. Wenn die Cp^{BIG}-Liganden ebenfalls mitgerechnet werden, resultiert eine vier schalige Struktur. Andere Verbindungen, die aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$ aufgebaut sind, repräsentieren bislang ausschließlich einschalige Aggregate mit Hohlräumen, die durch ein Templat oder Lösungsmittelmolekül besetzt sind.^[17–19] Das Kalottenmodell von **2** (Abbildung 2a) weist eine dichte Anordnung von zwölf

Cp^{BIG}-Liganden auf, die ein verzerrtes pentagonales Dodekaeder als äußere Schale des riesigen Moleküls bilden. Die Supramoleküle sind in einer etwas verzerrten kubisch dichten Packung angeordnet (Abbildung S4), was für solche ballförmige Spezies üblich ist.^[24]

In **2** sind alle P-Atome der Pentaphosphafrocen-Einheiten von **1** an Cu-Ionen koordiniert, was eine 1,2,3,4,5-Koordinationsmodus ergibt (Abbildung 2b–d). Jedes Cu-Ion der Außenschale bindet zusätzlich an drei Bromid-Ionen, eines zeigt nach innen, eines in die Ebene und eines aus der Ebene heraus (vgl. Abbildung 2c). Diese Cu- und Br-Ionen bilden in Verbindung mit den P-Atomen von **1** die äußere Schale. Interessanterweise zeigt die äußere Schale von **2** mit 12 fünfgliedrigen *cyclo-P₅*-Ringen und 60 sechsgliedrigen P₂Cu₃Br-Ringen, basierend auf den in der Ebene liegenden Br-Atomen, eine topologische Analogie zur theoretisch vorhergesagten Struktur des $I\text{-C}_{140}$ -Fullerens (Abbildung 2d). Zusätzlich verbrücken die 30 außerhalb der Ebenen liegenden Br-Atome die 30 Cu-Cu-Kanten des äußeren Gerüstes. Das ergibt insgesamt 170 Gerüstpositionen der äußeren Schale (P₆₀Cu₆₀Br₅₀). Im Aggregat **2** ist die Ikosaedersymmetrie durch geringe Verzerrungen gestört, die von den unterschiedlichen Atomarten herrühren. Im Unterschied dazu ist das Strukturmotiv des $I\text{-C}_{140}$ -Fullerens bisher experimentell nicht nachgewiesen worden, obwohl zahlreiche Rechnungen zur Struktur und den physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenstoffclusters durchgeführt wurden.^[9–11,25] Der Durchmesser des äußeren Gerüstes von **2** von ca. 18.0 Å ist weitaus größer als der vorhergesagte Durchmesser von $I\text{-C}_{140}$ (10.5 Å; vgl. Lit. [2b]).

Das Gerüst der nächsten Schale zeigt eine Pentagondodekaeder-Form ($d_o \approx 14\text{ \AA}$). Die Knotenpunkte des Dodekaeders sind durch 20 Cu-Atome besetzt und alle Kanten sind annähernd linear ($\text{Cu-Br-Cu} \approx 170^\circ$) durch 30 Br-Ionen verbrückt (Abbildung 2c,e). Die äußeren und mittleren Schalen sind miteinander durch zahlreiche Cu-Br-Bindungen verknüpft (Abbildung 2c). Zwölf zusätzliche CuBr-Fragmente sind mittels zweier benachbarter Br-Ionen so miteinander verknüpft, dass jedes {Cu₅Br₅} -Fünfeck nur eines dieser Bromide beinhaltet (Abbildung 2e). Jedes Cu-Ion dieser zusätzlichen CuBr-Einheit koordiniert an ein Pentaphosphafrocen **1** im η^2 -Modus und verknüpft deshalb diese zwei Schalen (Abbildung 2f). Das bedeutet auch, dass die *cyclo-P₅*-Ringe direkt über den Flächen des Dodekaeders angeordnet sind.

Die Br-Ionen der CuBr-Fragmente zeigen zur Innenseite des Pentagondodekaeders. Mit zwölf dieser Fragmente bilden die Br-Atome ein Br₁₂-Ikosaeder als zentrale innere Schale. Es zeigt einen Durchmesser von ungefähr 8.6 Å und einen inneren Hohlraum von annähernd 4.7 Å. Eine ikosaedrische Schalenstruktur erinnert an die Mackay-Topologie.^[26] Jedoch kann dieses Konzept nicht vollständig auf den vorliegenden Fall angewendet werden, da hier direkte kovalente Bindungen vorliegen und keine Packung von Kugeln. Trotzdem konnten ähnliche Anordnungen von Mehrschalenclustern für Metallcluster der späten Übergangsmetalle beobachtet werden. Zum Beispiel synthetisierten Dahl et al. große Pd-Nanocluster, die ebenfalls ikosaedrische Gerüststrukturen und eine äußere Dodekaederstruktur aufweisen.^[27] Über

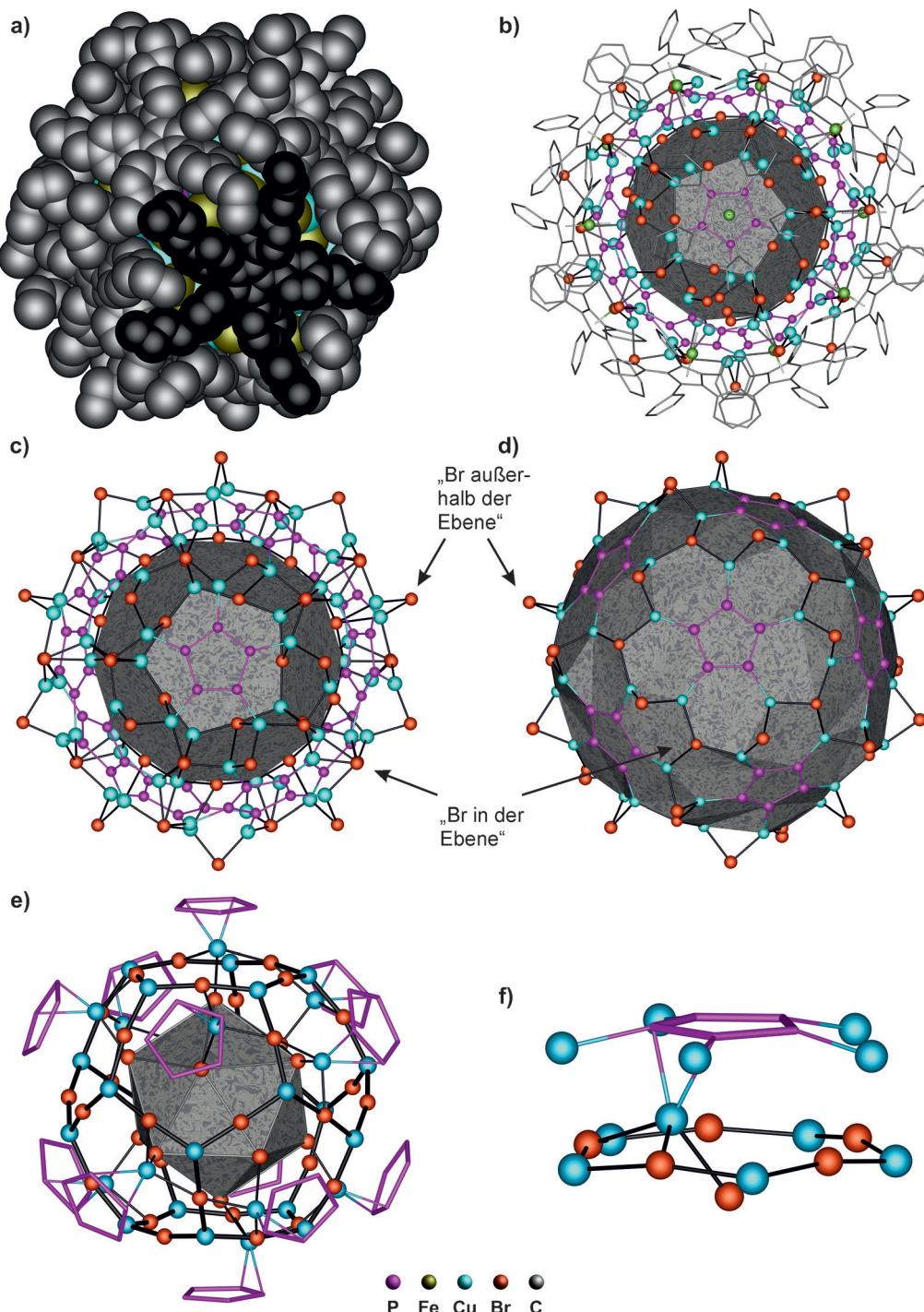


Abbildung 2. Aufbau der metallorganischen Außenschicht und der dreischaligen Gerüststruktur von **2**. a) Das gesamte Supramolekül im Kalottenmodell; einer der Cp^{BIG} -Liganden ist schwarz wiedergegeben und die H-Atome sind weggelassen. b) Supramolekül im „Kugel-Stab-Modell“ mit dem inneren Cu_{20} -Dodekaeder; *n*-Butyl-Gruppen sind weggelassen. c) Anorganisches Gerüst von **2** mit dem inneren Cu_{20} -Dodekaeder. d) Idealisiertes anorganisches Gerüst von **2**, das die Analogie zum $I\text{-C}_{140}$ zeigt. e) Inneres CuBr -Gerüst mit allen teilweise besetzten Positionen von Kupfer und Brom, einschließlich des inneren Br_{12} -Ikosaeders, der zum CuBr -Dodekaeder dual ist (dicke Bindungen). f) Querverbindung der äußeren und inneren Schale über eine zusätzliche η^2 -Koordination von Cu-Ionen zu **1** (1/12-Teil des Supramoleküls ist abgebildet).

einen anderen Mehrschalencluster berichteten Eichhorn et al., die einen As-Ni-Cluster synthetisierten. Dieser zeigt wiederum einen Ikosaeder, das ein Pentagondodekaeder interpenetriert.^[28]

Im Allgemeinen kann die gesamte Struktur des Aggregates als Ikosaeder@Pentagondodekaeder@„ $I\text{-C}_{140}$ “ beschrieben werden. Interessanterweise sind zwei der inneren Schalen zueinander dual, da die Ecken des Ikosaeders den Flächen des Pentagondodekaeders entsprechen (Abbildung 2e) und umgekehrt. Wohlgemerkt ist dies nur bei voller Besetzung aller Atompositionen der Fall (siehe die Hintergrundinformationen). Jedoch sind einige der Cu- und Br-Positionen in allen Schalen unbesetzt. Die Röntgenstrukturanalyse weist den Cluster als $[[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{FeP}_5]_{12}\text{Cu}_{70}\text{Br}_{83}]$ aus, und die beste Beschreibung der Kristallstruktur ist eine feste Lösung aus unterschiedlichen Isomeren. Das ist üblicherweise ein Charakteristikum der Fulleren-artigen sphärischen Strukturen^[20,29] und auch für die großen Münzmetall-Chalkogen-Cluster^[30] sowie für die riesigen Moleküle der Polyoxomolybdate bekannt.^[31] Der unterschiedliche Cu- und Br-Gehalt wurde ebenfalls durch Elementaranalyse bewiesen. Eine mögliche Oxidation des Bausteins **1** konnte durch Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Messungen ausgeschlossen werden, die ausschließlich Fe^{II} -Zentren zeigten. EPR- und SQUID-Messungen bestätigen die diamagnetische Natur des Clusters **2**. Das macht die Anwesenheit von Cu^{II} als mög-

liche Erklärung für die „fehlenden“ positiven Ladungen unwahrscheinlich. Zahlreiche NMR-Untersuchungen schließen auch die Möglichkeit mehrfach protonierter Aggregate aus. (Eine detaillierte Beschreibung der durchgeföhrten Experi-

mente, eine Datenanalyse und eine ausführliche Beschreibung der Struktur befinden sich in den Hintergrundinformationen.)

Es war nicht möglich, den Molekülionenpeak von **2** durch Massenspektrometrie zu detektieren, was gewöhnlich für solche Cluster nicht der Fall ist.^[17–19] Das ESI-Massenspektrum ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$) von **2** zeigt Peaks bei m/z 2082.0 und 1937.4 für $[(\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{FeP}_5)_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$ bzw. $[(\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{FeP}_5)_2\text{Cu}]^+$ mit geringen Intensitäten. Das Basispeak entspricht $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+$.

Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in einer Mischung aus CH_2Cl_2 und CD_3CN zeigt ein sehr breites Signal bei $\delta \approx 30$ ppm. Das Signal ist jedoch nicht gut aufgelöst, was einerseits durch die nichtäquivalente P-Atome und andererseits durch die schlechte Löslichkeit erklärt werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt einige überlagerte Signalsätze, die mit nichtrotierenden Cp^{BIG} -Liganden vereinbar sind. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites symmetrisches Signal bei $\delta = 30$ ppm mit $\omega_{1/2} \approx 5800$ Hz.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass der Wechsel zum sterisch sehr anspruchsvollen Cp^{BIG} -Liganden in einer effektiven Expansion des Aggregates resultiert. Der synthetisierte riesige sphärische Cluster **2** hat einen Durchmesser von ca. 3.5 nm. Er zeigt strukturelle Analogie zum bisher unbekannten $I\text{-C}_{140}$ -Fullerenen, einem Strukturmotiv, das experimentell bisher nicht beobachtet werden konnte. Im Unterschied zu den früheren, aus Pentaphosphaferrocenen erhaltenen Supramolekülen zeigt **2** eine Dreischalenstruktur, die als Ikosaeder@Pentagondodekaeder@„ $I\text{-C}_{140}$ “ beschrieben werden kann. Die Löslichkeit des Clusters ist gering, er konnte aber durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Nach dieser erfolgreichen Vergrößerung des sterischen Anspruches zur Bildung großer Supramoleküle bleibt es offen, wo die Grenzen dieses Konzeptes liegen.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Argon oder Stickstoff mittels Glovebox- und Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung gereinigt, getrocknet und entgast. CuBr wurde kommerziell erhalten, $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ wurde entsprechend Lit. [21] hergestellt. Die NMR-Spektren in Lösung wurden an Bruker Avance 300, 400 oder 600 Spektrometern gemessen. Das MAS-NMR-Spektrum wurde an einem Bruker Avance 300 Spektrometer unter Verwendung eines Doppelresonanz-2.5-mm-MAS-Rotors aufgenommen (^{31}P : 121.495 MHz). Das Spektrum wurde bei MAS-Rotationsfrequenzen bis zu 20 kHz mit 90°-Pulslängen von ca. 2.3 μs und Relaxationsunterbrechungen von 120 s (^{31}P) aufgezeichnet. Die ESI-MS-Spektren wurden an einem ThermoQuest Finnigan TSG 7000 Massenspektrometer gemessen. Die Elementaranalyse wurde durch das Mikroanalytische Labor, Lehrbereich Anorganische Chemie, TU München, durchgeführt.

Synthese von **2**: Zu einer Lösung aus CuBr (100 mg, 6.7 mmol) in 5 mL CH_3CN wurde eine Lösung von $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (60 mg, 64 μmol) in 5 mL CH_2Cl_2 gegeben und für 30 min gerührt, was eine braune Lösung ergab. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand mit 10 mL CH_2Cl_2 verrieben und durch eine Kantine in ein dünnes Schlenk-Gefäß filtriert. Die Reaktionslösung wurde mit 20 mL Toluol überschichtet. Nach der kompletten Diffusion wurden schwarze Kristalle von **2** erhalten (32 mg, 25 % für den idealisierten Cluster). Elementaranalyse für

$[(\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{FeP}_5)_{12}\text{Cu}_{70}\text{Br}_{83}] \cdot 5(\text{CH}_3\text{CN})$: ber.: C 35.72, H 3.56, Br 29.44, Cu 19.75, Fe 2.97, N 0.31, P 8.25 %; gef.: C 35.75, H 3.58, Br 27.4, Cu 19.02, Fe 2.98, N 0.31, P 8.07 %. ESI-MS ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Kationenmodus): m/z : 2082.0 (1 %, $[(\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{FeP}_5)_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$), 1937.4 (2 %, $[(\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{FeP}_5)_2\text{Cu}]^+$), 189.8 (100 %, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+$), 144.9 (30 %, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$).

Danksagung

Dem Europäischen Forschungsrat (ERC) wird für die Unterstützung im Projekt SELFPHOS AdG-2013-339072 gedankt. S.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Bei Prof. Dr. Karsten Meyer sowie der FAU Erlangen-Nürnberg bedanken wir uns für die Messung der ^{57}Fe -Mößbauer- und SQUID-Spektren.

Stichwörter: C_{140} -Fullerenen · Cp^{BIG} · Pentaphosphafrocen · Riesencluster · Supramolekulare Chemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13431–13435
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13631–13635

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [2] Allgemeine Informationen zu Fullerenen: a) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, **1996**.
- [3] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes—Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [4] B. Q. Mercado, A. Jiang, H. Yang, Z. Wang, H. Jin, Z. Liu, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9114–9116; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9278–9280.
- [5] S. Yang, T. Wei, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 79–82.
- [6] a) F. Beer, A. Gugel, K. Martin, J. Rader, K. Mullen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1327–1330; b) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Takayama, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8449–8451.
- [7] a) Y. Makoto, K. Yoshihiko, O. Yoshifumi, T. Kunio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L67; b) Y. Oshima, M. Yoshida, Y. Kurui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, 35003.
- [8] a) C. Yeretzian, K. Hansen, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1992**, *359*, 44–47; b) B. Kubler, E. Millon, J. J. Gaumet, J. F. Muller, *Fullerene Sci. Techn.* **1996**, *4*, 1247–1261.
- [9] H. Terrones, M. Terrones, *New J. Phys.* **2003**, *5*, 126.
- [10] G. B. Adams, O. F. Sankey, J. B. Page, M. O'Keeffe, D. A. Drabold, *Science* **1992**, *256*, 1792–1795.
- [11] a) W. Cai, L. Xu, N. Shao, X. Shao, Q. Guo, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184318; b) L. Xu, W. Cai, X. Shao, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9247–9253.
- [12] Für eine Definition: A. Müller, *Nature* **2007**, *447*, 1035.
- [13] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3359–3363; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567–3571; b) A. Müller, P. Kogerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358; c) C. Schäffer, A. Merca, H. Bögge, A. M. Todea, M. L. Kistler, T. Liu, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 149–153; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 155–159; d) S. Kopilevich, A. Gil, M. Garcia-Rates, J. Bonet-Avalos, C. Bo, A. Muller, I. A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13082–13088; e) A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, L. Engelhardt, M. Luban, T. Glaser, M. Henry, A. Müller, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6106–6110; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6218–6222; f) M. Sadakane, K. Yamagata, K. Kodato, K. Endo, K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki, T. Nagai, Y. Matsui, N. Sakaguchi, W. D. Pyrz, D. J. Buttrey, D. A. Blom, T. Vogt, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3782–3786; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3840–3844.
- [14] a) T. Jarrosson, O. Oms, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Chimia* **2007**, *61*, 184–185; b) O. Oms, T. Jarrosson, L. H. Tong, A. Vaccaro, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5012–5022.
- [15] J. Bacsa, R. J. Less, H. E. Skelton, Z. Soracevic, A. Steiner, T. C. Wilson, P. T. Wood, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8279–8282; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8429–8432.
- [16] a) Y. Fang, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 613–615; b) S. Horiuchi, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12029–12031; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12195–12197; c) Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144–1147; d) S. Sato, Y. Ishido, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6064–6065.
- [17] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [18] a) 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; b) M. Scheer, A. Schindler, C. Groeger, 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) 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.
- [19] F. Dielmann, R. Merkle, S. Heinl, M. Scheer, *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 3–10.
- [20] F. Dielmann, C. Heindl, F. Hastreiter, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13605–13608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13823–13827.
- [21] S. Heinl, G. Balázs, M. Scheer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, *189*, 924–932.
- [22] Die Radien wurden vom Cp-Zentrum zum äußeren C-Atom der Substituenten gemessen. Nur grobe Schätzungen wurden ausgeführt.
- [23] Die Cu- und Br-Gehalte wurden auf ganze Zahlen gerundet. Für nähere Informationen, vergleiche den kristallographischen Teil der Hintergrundinformationen.
- [24] N. J. A. Sloane, *Nature* **1998**, *395*, 435–436.
- [25] a) C. W. Haigh, *MATCH* **1996**, *33*, 139–146; b) A. K. Manna, S. K. Pati, *Chem. Phys.* **2013**, *426*, 23–30.
- [26] A. Mackay, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 916–918.
- [27] a) N. T. Trân, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121–4125; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287–4291; b) E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11619–11630.
- [28] M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778–780.
- [29] F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6208–6214.
- [30] D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242–5246; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376–5381.
- [31] C. Schäffer, A. M. Todea, H. Boegge, E. Cadot, P. Gouzerh, S. Kopilevich, I. A. Weinstock, A. Mueller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12326–12329; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12534–12537.

Eingegangen am 15. Juni 2015

Online veröffentlicht am 28. September 2015