

Cyclo-P<sub>4</sub>-Bausteine – Verwirklichung nichtklassischer Fulleren-Analogie und weiterer Topologien

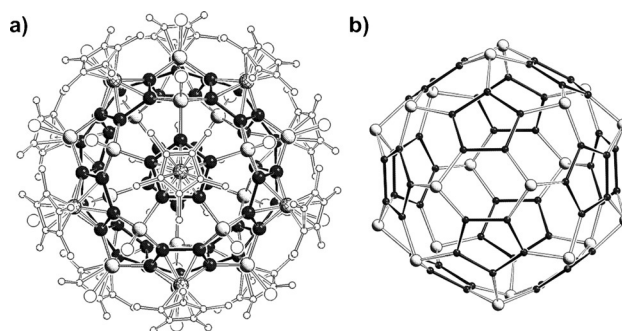
Fabian Dielmann, Eugenia V. Peresypkina, Barbara Krämer, Florian Hastreiter, Brian P. Johnson, Manfred Zabel, Claudia Heindl und Manfred Scheer\*

Im Gedenken an Malcolm H. Chisholm

**Abstract:** Die cyclo-P<sub>4</sub>-Komplexe [Cp<sup>R</sup>Ta(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>)] (Cp<sup>R</sup>: Cp'' = 1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>, Cp''' = 1,2,4-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>) erweisen sich als prädestiniert zur Bildung von hohlen sphärischen Supramolekülen mit nichtklassischer Fulleren-artiger Topologie. Die resultierenden Aggregate, die mittels CuX (X = Cl, Br) aufgebaut werden, zeigen ein hochsymmetrisches 32er-Gerüst, das ausschließlich aus vier- und sechsgliedrigen Ringen aufgebaut ist. In einigen Supramolekülen ist der innere Hohlraum durch zusätzliche CuX-Einheiten besetzt. Bei Verwendung von CuI werden zwei unterschiedliche Supramoleküle mit Erdnuss- oder Birnen-förmigen Gerüsten und 2–2.5 nm Außendurchmesser isoliert. Weiterhin sind die sphärischen Supramoleküle mit Cp'''-substituierten Tantalkomplexen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löslich. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung zeigen die Bildung von isomeren Supramolekülen infolge der sterischen Hinderung durch die dritte tBu-Gruppe des Cp'''-Liganden. Zusätzlich wird ein 2D-Koordinationspolymer erhalten und strukturell charakterisiert.

Fullerene, die als sphärische Kohlenstoffcluster definiert sind, stellen grundlegende Beispiele diskreter nanodimensionierter Supramoleküle dar. Infolge ihrer einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften wurde ihnen zunehmend Aufmerksamkeit in den Materialwissenschaften und der Nanotechnologie zuteil.<sup>[1]</sup> Allerdings beschränkt sich

die Mehrheit der Berichte über Fullerene auf die stabilsten Derivate wie C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>, die in einem handhabbaren Umfang hergestellt werden können. Bestehend aus ausschließlich fünf- und sechsgliedrigen Ringen, gehören sie zu den so genannten klassischen Fullerenen. Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, dass die Selbstorganisation von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), das einen cyclo-P<sub>5</sub>-Liganden enthält, mit Kupfer(I)-Halogeniden Supramoleküle mit einer Fulleren-artigen Topologie ergibt. Diese beispiellosen Kohlenstoff-freien Analoga mit I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>- (Abbildung 1) und I-C<sub>140</sub>-Gerüsten repräsentieren weniger stabile Fulleren-artige Verwandte.<sup>[2]</sup>



**Abbildung 1.** a) 80er-Supramolekül basierend auf [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] und CuX (X = Cl, Br). b) Das Molekülgerüst mit I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>-Fulleren-Topologie.

[\*] Dr. F. Dielmann, Dr. E. V. Peresypkina, B. Krämer, Dr. B. P. Johnson, Dr. M. Zabel, Dr. C. Heindl, Prof. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: Manfred.Scheer@chemie.uni-r.de

F. Hastreiter  
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)

Dr. E. V. Peresypkina  
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
630090 Novosibirsk (Russland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) zweier Autoren sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606074> zu finden.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial 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.

Vor einiger Zeit haben wir untersucht, ob nichtklassische Fullerene mit variablen Ringgrößen<sup>[3]</sup> auch über einen metallocsupramolekularen Zugang erhältlich sind. Der cyclo-P<sub>4</sub>-Komplex [Cp''Ta(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>)]<sup>[4]</sup> (**1a**; Cp'' = 1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>) scheint prädestiniert zu sein für die Bildung von Bällen mit einem viergliedrigen Ringmotiv. Erste Untersuchungen der Reaktivität von **1a** mit CuCl zeigten die Bildung des sphärischen Supramoleküls [{Cp''Ta(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>)}<sub>6</sub>{CuCl}]<sub>8</sub> (**2a**), das ausschließlich vier- und sechsgliedrige Ringe enthält.<sup>[5]</sup> Sein Gerüst besteht aus 32 anorganischen Gerüstatomen und weist O<sub>h</sub>-Symmetrie auf. Dieses nichtklassische Fullerenegerüst konnte bisher nicht in der Fullerenchemie erhalten werden.<sup>[6]</sup>

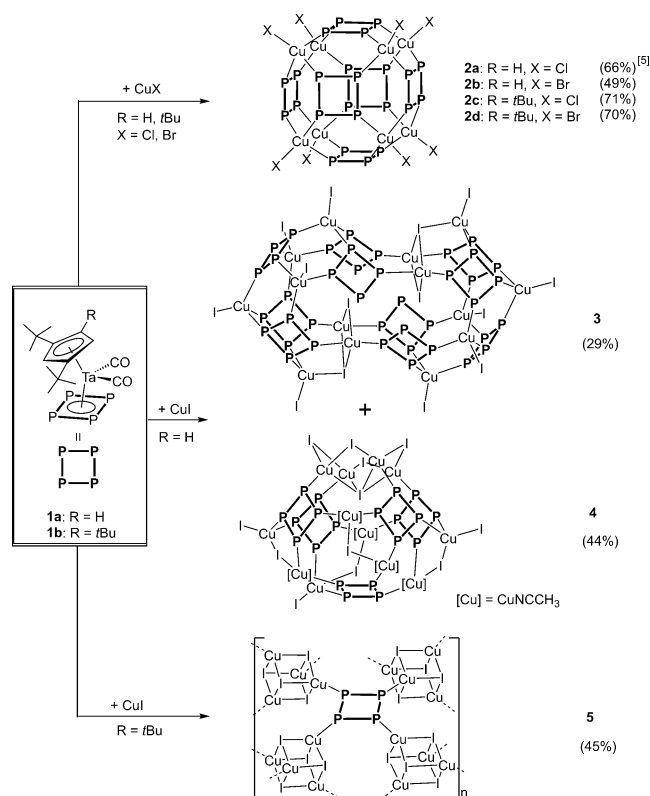
Dieses einzelne Ergebnis führte zu der Frage, ob das Konzept der strukturellen Anordnung von vier- und sechsgliedrigen Ringen in Supramolekülen auch auf sphärische Struktur motive ausgedehnt werden kann, so wie es für den fünfgliedrigen Ring des Pentaphosphaferrocens möglich war.<sup>[2,7]</sup> Auch sind weitere Informationen über den Bil-

dungsprozess und die strukturelle Stabilität in Lösung erforderlich, da die Unlöslichkeit des früher erhaltenen Balls **2a** mit 32 Gerüstatomen (32er-Ball) keinerlei Einsicht in dessen Verhalten in Lösung zuließ. Deshalb wurde eine dritte *tert*-Butyl-Gruppe in den Cyclopentadienylring eingeführt, um die Löslichkeit zu erhöhen, sodass der Komplex  $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**1b**;  $\text{Cp}^{\text{'''}} = 1,2,4\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$ ) synthetisiert und strukturell charakterisiert und hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Halogeniden untersucht wurde.

Hier berichten wir über eine systematische Untersuchung der Reaktivität der *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ligandkomplexe **1a** oder **1b** des Tantalals mit  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), die zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung dreier neuer Vertreter von sphärischen  $\text{C}_{32}$ -Analoga  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)\}_6\{\text{CuX}\}_8]$  (**2b**:  $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{''}}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ; **2c**:  $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **2d**:  $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ) führte. Zum ersten Mal ermöglichte die Löslichkeit des  $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Derivates (**2c**, **2d**) eine Charakterisierung in Lösung. Weiterhin konnten zwei Bälle mit einzigartigen Gerüsten in Form von  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)\}_{10}\{\text{Cu}_{14}\text{I}_{10}(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2\}]$  (**3**) und  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)\}_5\{\text{Cu}_{12}\text{I}_3(\mu\text{-I})_8(\mu_4\text{-I})(\text{CH}_3\text{CN})_5\}]$  (**4a**, **4b**) erhalten werden, wobei die beispiellose Doppelkugel **3** das Potenzial des Baustein-Konzeptes für weitere Aggregationen zeigt. Ihre Strukturen geben Einblicke in den Bildungsweg der 32er-Bälle, da die fehlende  $\text{TaP}_4$ -Einheit durch ein  $\text{CuI}$ -Netzwerk ersetzt (Bildung von **4**) oder über eine  $(\text{CuI})_x$ -Einheit mit einem zweiten unvollständigen Ball verschmolzen werden kann (Bildung der „Erdnuss“-förmigen Spezies **3**).

Wurde eine Lösung von  $\text{CuBr}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorsichtig über eine Lösung von **1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$  geschichtet, so wurde an der Phasengrenze innerhalb eines Tages die Bildung von orangefarbenen Kristallen von **2b** beobachtet (Abbildung 2). **2b** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  als  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Solvat, und seine Molekülstruktur wurde als das Supramolekül  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)\}_6\{\text{CuBr}\}_8]$  identifiziert. **2b** besteht aus sechs *cyclo*- $\text{P}_4$ -Komplexen von **1a**, die, wie im Cl-Derivat **2a**, an acht Kupfer(I)-Halogenid-Einheiten in einer 1,2,3,4-Koordinationsform gebunden sind. Jedes Cu-Atom ist tetraedrisch durch drei P-Atome und ein terminales Halogenid koordiniert. Das anorganische Gerüst besteht aus 32 Nicht-Kohlenstoff-Atomen und weist eine  $\text{Cu}_8$ -Cubanstruktur mit *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ringern oberhalb der sechs Flächen auf. Dies ergibt einen geschlossene Struktur, die ausschließlich aus alternierenden vier- und sechsgliedrigen Ringen besteht, und so die Topologie eines gestutzten Oktaeders ergibt. Entsprechend bilden die Tantalatome ein  $\text{Ta}_6$ -Oktaeder.<sup>[13]</sup> Die P-P-Bindungslängen von 2.1569(15)–2.1840(15) Å in **2b** sind ähnlich denen im freien Komplex **1a**<sup>[4]</sup> (2.157(2)–2.189(2) Å). Der innere Hohlraum von **2b** hat einen Durchmesser<sup>[8]</sup> von 0.6 nm und eine kuboide Form; die Cu-Atome besetzen die Ecken, und die  $\text{P}_4$ -Ringe bilden die Flächen. Der äußere Durchmesser beträgt 2.17 nm, was ähnlich zu dem von **2a** ist.

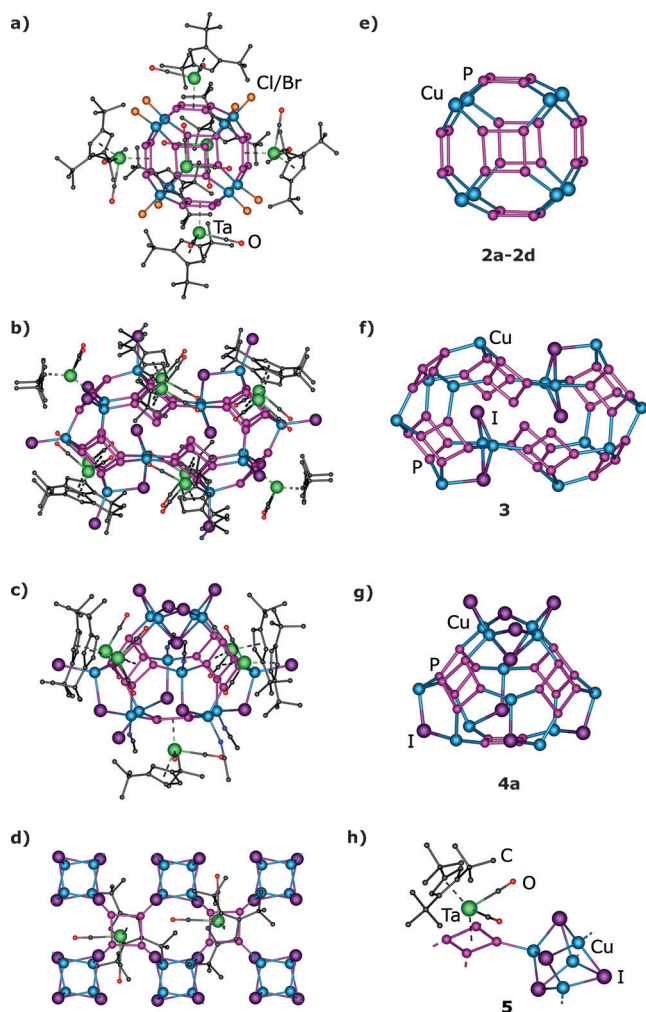
Ein Wechsel des Halogenids zu Iodid führt nicht zur Bildung der isostrukturellen  $\text{C}_{32}$ -Analoga, da  $\text{CuI}$  im Unterschied zu anderen Kupfer(I)-Halogeniden dazu tendiert, ausgedehnte Aggregate zu bilden.<sup>[9]</sup> Durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung von  $\text{CuI}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  über eine Lösung von **1a** in Toluol werden innerhalb von 4 Tagen



**Abbildung 2.** Reaktionen von  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**1a**:  $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{''}}$ , **1b**:  $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ ) mit Kupfer(I)-Halogeniden zur Bildung der Supramoleküle **2–4** und des Koordinationspolymers **5** (Ausbeuten in Klammern).

orangefarbene Prismen von  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)\}_{10}\{\text{Cu}_{14}\text{I}_{10}(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2\}]$  (**3**) gebildet (Abbildung 2). Nach ungefähr zwei Wochen erscheinen neue gelbe Prismen als eine zweite Fraktion eines anderen sphärischen Clusters,  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)\}_5\{\text{Cu}_{12}\text{I}_3(\mu\text{-I})_8(\mu_4\text{-I})(\text{CH}_3\text{CN})_5\}]$  (**4**; Abbildung 2). Die Kristallisation von **4** während der Synthese von **3** ist durch die bessere Löslichkeit von **4** verzögert, was aus der optischen Betrachtung des kristallinen Materials und der Bestimmung der Zellparameter von Dutzenden verschiedener Kristalle gefolgert wurde. Die Bildung von **3** und **4** in der gleichen Reaktion folgt dem sehr ähnlichen Verhältnis von **1a**/ $\text{CuI}$  in der Zusammensetzung beider Produkte (für **3**: 1:2.33 und für **4**: 1:2.40). Interessanterweise wurde der direkte Weg zu Verbindung **4** unter gleichen Reaktionsbedingungen gefunden, jedoch in Gegenwart von  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ . Bei der Bildung von **4**, als jedoch ein anderes Solvatomorph (**4a**), entstehen auch braune Nadeln des früher beschriebenen 2D-Koordinationspolymers  $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}(\text{CuI})]_n$ .<sup>[10]</sup> Offensichtlich verhindert die Anwesenheit von  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  im Reaktionsgemisch die zunächst einsetzende Bildung von **3** und begünstigt die Bildung von **4**.

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ , und ihre Strukturanalyse zeigt eine beispiellose Nanokapsel, in der zehn *cyclo*- $\text{P}_4$ -Komplexe **1a** an acht  $\text{CuI}$ -Einheiten und zwei  $\text{Cu}_3\text{I}_3$ -Einheiten gebunden sind (Abbildung 3b). Sechs Komplexe **1a** binden in einem 1,2,3,4- und vier in einem 1,2,3-Koordinationsmodus. Das ganze Supramolekül **3** kann als ein aus zwei  $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4))_5(\text{CuI})_5]$ -



**Abbildung 3.** a–d) Molekülstrukturen von **2c** (a), **3** (b) und **4a** (c) und ein Ausschnitt aus dem polymeren 2D-Netzwerk von **5** (d). Wasserstoffatome sind aus Übersichtsgründen weggelassen. e–h) Gerüste der Supramoleküle **2a–d** (e), **3** (f) und **4a** (g) und Wiederholeinheit von **5** (h).

Fragmenten zusammengesetztes Molekül beschrieben werden, die durch zwei  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ -Einheiten verbunden werden. Die beiden Clusterfragmente haben ein ähnliches anorganisches Gerüst, das von **2a** und **2b** durch Ersetzen eines *cyclo*- $\text{P}_4$ -Komplexes **1a** und Koordination von vier  $\text{CuX}$ -Einheiten abgeleitet werden kann. Deshalb scheint es, dass auf dem Weg der Bildung der regulären 32er-Bälle **2** zwei unvollständige Kugeln über zwei  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ -Einheiten zu einer Doppelkugel **3** verschmolzen werden. Das resultierende innere Gerüst von **3** hat „Erdnuss“-Form und besteht aus 58 anorganischen Gerüstatomen: 40 P, 14 Cu, 4 I (Abbildung 3 f). Bei diesem unterstützen die Iodide nur das Gerüst, da seine Konnektivität nur durch die Cu-P-Bindungen erhalten wird. Wie erwartet sind die Cu-I-Bindungen zu den terminalen Iodiden (Durchschnitt: 2.53(1) Å) kürzer als die zu den  $\mu$ -I- (2.598(3) Å) und  $\mu_3$ -I-Atomen (Durchschnitt: 2.69(2) Å). Die P-P-Bindungslängen von 2.138(5)–2.191(5) Å in **3** liegen in einem signifikant weiteren Bereich als im freien Komplex **1a**.<sup>[4]</sup> Das Supramolekül **3** verfügt über eine lange Achse<sup>[8]</sup> von 2.81 nm

und über eine kürzere Achse von 2.28 nm. Der innere Hohlraum von **3** wird komplett durch die  $\mu$ -I-Atome der  $\text{Cu}_3\text{I}_3$ -Einheiten blockiert.<sup>[13]</sup>

Verbindung **4** kristallisiert in zwei solvatomorphen Formen: der orthorhombischen (Raumgruppe *Pbca*, **4a**) und der monoklinen (Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, **4b**). Die Röntgenbeugung am Einkristall zeigt für beide Fälle eine hohle Schale aus fünf *cyclo*- $\text{P}_4$ -Komplexen **1a**, die an drei neutrale  $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\text{CH}_3\text{CN}\}$ -Einheiten, eine kationische  $\{\text{Cu}_2\text{I}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^+$ - und eine anionische  $\{\text{Cu}_4\text{I}_5\}^-$ -Einheit binden (Abbildung 3 c). Die Komplexe **1a** binden in einem 1,2,3,4-Koordinationsmodus, genau wie die Cluster **2a** und **2b**, aber die unterschiedliche Art der Kupferhalogenid-Einheiten führt zu einem komplett neuen Gerüst. Das anorganische Gerüst von **4** kann als ein offenschaliges aus fünf *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ringen bestehendes System beschrieben werden, die über acht  $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})$ -Einheiten miteinander verbunden sind, die 4 fünfgliedrige  $\text{P}_2\text{Cu}_2\text{I}$ - und 4 achtegliedrige  $\text{P}_4\text{Cu}_3\text{I}$ -Ringe bilden. Die offene Schale ist mit einer Schlüssel-förmigen  $\{\text{Cu}_4\text{I}_5\}^-$ -Einheit überdacht (Abbildung 3 g), die eine gängige Baueinheit in CuBr- und CuI-basierten Supramolekülen ist.<sup>[2d,f,7a]</sup> Im Unterschied zu **3** wird in **4** Iodid gerüstbildend. Das anorganische Gerüst von **4** besteht aus 41 Gerüstatomen (20 P, 12 Cu, 9 I) und weist  $\text{C}_2$ -Symmetrie auf. Jedes Cu-Atom in **4** ist tetraedrisch koordiniert, und die Cu-I-Bindungen zu den terminalen Iodiden (Durchschnitt: 2.55(1) in **4a**, 2.56(1) Å in **4b**) sind typischerweise kürzer als die zu den  $\mu$ -I-Atomen (2.6(1) Å in **4a**, 2.64(8) Å in **4b**). Die P-P-Bindungen in **4a** (2.129(3)–2.168(3) Å) und **4b** (2.128(4)–2.166(4) Å) sind kürzer als in **1a** bzw. **3**. Der sphärische Cluster **4** hat einen Außendurchmesser<sup>[8]</sup> von 2.35 nm. Wie in **3** wird der innere Hohlraum von **4** durch Iodide besetzt, die hier zu den  $\{\text{Cu}_4\text{I}_5\}^-$ -Einheiten gehören. Interessanterweise sind die Supramoleküle in **4a** und **4b** Isomere: Die Strukturunterschiede zwischen ihren Gerüsten können auf zwei Positionen zurückgeführt werden, die entweder durch ein Iodid- oder ein  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekül besetzt sind.<sup>[13]</sup>

In den IR-Spektren aller Produkte zeigen die beiden CO-Streckschwingungen (**2a**: 2040  $\text{cm}^{-1}$ , 1974  $\text{cm}^{-1}$ ; **2b**: 2042  $\text{cm}^{-1}$ , 1972  $\text{cm}^{-1}$ ; **3**: 2011  $\text{cm}^{-1}$ , 1969  $\text{cm}^{-1}$ ; **4**: 2017  $\text{cm}^{-1}$ , 1976  $\text{cm}^{-1}$ ) eine signifikante Verschiebung nach höheren Wellenzahlen im Vergleich zu **1a** (1983  $\text{cm}^{-1}$ , 1952  $\text{cm}^{-1}$ ). Weiterhin sind alle Verbindungen, die vom  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -Derivat **1a** erhalten wurden, komplett unlöslich in *n*-Hexan, Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF.

Allerdings ist eine NMR-spektroskopische Charakterisierung erwünscht, um die Existenz der Superkugeln in Lösung zu verifizieren. Ein erfolgversprechender Ansatz ist die Erhöhung der sterischen Abschirmung durch die Einführung einer dritten *tert*-Butyl-Gruppe am  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -Ring. Deshalb wurde  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**1b**) in Analogie zu **1a**<sup>[4]</sup> in guten Ausbeuten synthetisiert (73 %). Mit Ausnahme der zusätzlichen *tert*-Butyl-Gruppe zeigt die umfassende Charakterisierung von **1b** in Lösung und im Festkörper durch Röntgenbeugung fast identische Merkmale wie für **1a**.<sup>[13]</sup>

Die Reaktivität von **1b** gegen  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) wurde durch Zugabe einer Lösung von  $\text{CuX}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  zu einer Lösung von **1b** in Toluol oder Benzol und zehnmütiges Rühren untersucht. Anschließend wird die rote Lösung mit



Et<sub>2</sub>O überschichtet. Nach drei Wochen haben sich rote Prismen von **2c** und **2d** gebildet (Abbildung 2). Diese Produkte werden auch gebildet, wenn Mengenverhältnisse **1b**/CuX von äquimolar bis hin zu einem doppelten Überschuss an CuX verwendet werden.

Beide Verbindungen, **2c** und **2d**, kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* und die Röntgenstrukturanalyse zeigt die Supramoleküle  $[(\text{Cp}'''\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4))_6\{\text{CuX}\}_{8-x}]$  (**2c**: X = Cl, *x* = 0.6; **2d**: X = Br, *x* = 0.3; Abbildung 3a). Die Molekülstrukturen von **2a–2d** sind ähnlich, mit Ausnahme der zusätzlichen *tert*-Butyl-Gruppe, und zeigen die gleichen sphärischen Supramoleküle und die alternierenden Muster von vier- und sechsgliedrigen Ringen des 32er-Gerüsts (Abbildung 3e). Die *O*<sub>h</sub>-Symmetrie des anorganischen Gerüsts wird durch die organischen Substituenten an den Ta-Atomen gestört, was insgesamt zu *C*<sub>3i</sub>- (**2b**) bzw. *C*<sub>i</sub>-Punkgruppen (**2c**, **2d**) für die Supramoleküle im Festkörper führt. Die P-P-Bindungen von 2.144(3)–2.176(3) Å in **2d** sind nur wenig verkürzt im Vergleich zu denen im freien Komplex **1b**<sup>[4]</sup> und denen im Supramolekül **2a** (2.156(2)–2.180(2) Å).<sup>[5]</sup> Die inneren Hohlräume von **2c** und **2d** haben die gleiche Größe (*d*<sub>innen</sub> = 0.6 nm), während die maximalen Außendurchmesser von 2.50 nm (**2c**) bzw. 2.54 nm (**2d**) infolge der dritten *t*Bu-Gruppe an den Cp'''-Liganden um etwa 0.35 nm größer sind als bei den Cp''-Derivaten **2a** und **2b**.<sup>[5]</sup>

Beachtung sollte die Koexistenz der Supramoleküle **2b–2d** mit isomeren unvollständigen anorganischen Gerüsten im Festkörper finden. Bei 20–50 % der Supramoleküle fehlt eine CuX-Einheit im 32er-Gerüst. Bei 10 % der Bälle existiert eine zusätzliche einzelne CuX-Einheit, die ins Innere des Hohlraums gerichtet ist. In diesem Fall ist das Cu-Ion im η<sup>2</sup>-Modus an zwei *cyclo*-P<sub>4</sub>-Einheiten koordiniert, während das terminale X-Ion zum Zentrum des Hohlraums weist. Diese CuX-Einheit kann entweder mit den benachbarten Cu-Ionen koexistieren, die σ-koordinierend zur *cyclo*-P<sub>4</sub>-Einheit sind, um zwei Cu...Cu-Kontakte von 2.81–2.95 Å zu bilden, oder eine CuX-Fehlstelle im 32er-Gerüst benachbarten, um ein Cu...Cu-Dimer zu bilden.<sup>[13]</sup>

Offensichtlich unterstützt die alleinstehende *t*Bu-Gruppe auch die Bildung der sphärischen Cluster. Allerdings induziert sie die Bildung von noch mehr isomeren Formen, zusätzlich zur strukturellen Variation im anorganischen Gerüst. Im freien Komplex **1b** können die Cp'''-Liganden frei rotieren. Jedoch wird die Rotation nach der Koordination an Kupferhalogenide behindert, da die Halogenide nunmehr zwischen den *t*Bu-Gruppen angeordnet sind. Mit zunehmender Größe der Halogenide ist diese Immobilisierung immer stärker ausgeprägt. Als eine Konsequenz erscheint jedes Molekül des Komplexes **1b** in zwei enantiomeren Konformationen, die sich durch die Orientierung der alleinstehenden *t*Bu-Gruppe unterscheiden, was zusätzlich zu isomeren Clustern führt. In der Kristallstruktur von **2c** wird nur ein Isomer beobachtet. Allerdings sind in der Kristallstruktur von **2d** epimere Cluster kokristallisiert, was durch die Fehlordnung einer *t*Bu-Gruppe angezeigt wird.<sup>[13]</sup> Da die Bildung des sphärischen Clusters in Lösung nicht durch die Orientierung der alleinstehenden *t*Bu-Gruppe beeinflusst sein sollte, sollte eine frisch präparierte Lösung von **2c** und **2d** verschiedene isomere Cluster enthalten, die die Kristallisation der Ma-

kromoleküle verzögern. Diese spezielle Eigenschaft ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, da selbst von konzentrierten Mischungen von **1b** mit CuX (X = Cl, Br) nur innerhalb einiger Wochen Einkristalle von **2c** und **2d** gebildet werden, während **2a** und **2b** bereits innerhalb eines Tages kristallisieren.

Die Verbindungen **2c** und **2d** sind orangefarbene, luftempfindliche Feststoffe, die unlöslich in Hexan und Et<sub>2</sub>O sind. Aber, wie erwartet, sind sie etwas löslich in Toluol und moderat löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2c** und **2d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erscheinen sechs breite Signale zwischen 1 und 2 ppm für die *t*Bu-Gruppen und zwei breite Signale bei 6.4 und 7.4 ppm für die Methin-H-Atome. Das Auftreten zweier Signale für die Methinprotonen zeigt die gehinderte Rotation der Cp'''-Liganden an. Die deutliche Tieffeldverschiebung des Signals bei 7.4 ppm kann auf die Nähe der Halogenidliganden zurückgeführt werden. Das Auftreten einiger breiter Signale der *t*Bu-Gruppen ist in Übereinstimmung mit der langsamen Isomerisierung der Cluster in Lösung. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint ein sehr breites Signal im Bereich von –50 bis –90 ppm, das im Vergleich zum freien Komplex **1b** um ca. 100 ppm hochfeldverschoben ist. Dies zeigt die Wechselwirkung des P<sub>4</sub>-Cyclus mit den Lewis-aziden Kupfer(I)-Halogeniden an. Weiterhin können Signale des freien Komplexes **1b** weder im <sup>1</sup>H- noch im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum detektiert werden. Die gleichen Beobachtungen wurden bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung einer frisch präparierten Reaktionsmischung aus **1b** und CuX (X = Cl, Br) gemacht. Diese Ergebnisse zeigen, dass sphärische Aggregate wie **2c** und **2d** sofort gebildet werden und in Lösung intakt bleiben. Das wird auch durch DOSY-Experimente („diffusion ordered spectroscopy“) bestätigt. Die bestimmten hydrodynamischen Radien korrelieren gut mit den aus den Kristallstrukturanalysen abgeleiteten Radien im Festzustand.<sup>[13]</sup>

In den ESI-Massenspektren von **2c** und **2d** werden nur Fragmente der Cluster detektiert. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen wurde das Kation  $[(\text{Cp}'''\text{Ta}(\text{CO})_2\text{P}_4)_2\text{Cu}]^+$  beobachtet. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Mischungen konnten größere Clusterfragmente bis zu  $[(\text{Cp}'''\text{Ta}(\text{CO})_2\text{P}_4)_3\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$  detektiert werden. Die IR-Spektren zeigen zwei CO-Valenzschwingungen (**2c**: 2019 cm<sup>–1</sup>, 1979 cm<sup>–1</sup>; **2d**: 2015 cm<sup>–1</sup>, 1973 cm<sup>–1</sup>), die signifikant nach hohen Wellenzahlen verschoben sind, im Vergleich zu denen von **1b** (1982 cm<sup>–1</sup>, 1939 cm<sup>–1</sup>), was auch für die analogen Cp''-Cluster **2a** und **2b** beobachtet wurde.

Durch Zugabe einer Lösung von CuI in CH<sub>3</sub>CN zu einer gerührten Lösung von **1b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine orangefarbene Lösung gebildet. Nach dem Rühren der Lösung für vier Stunden finden sich im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum keine Signale von **1b**, aber sehr breite Signale im Bereich von –30 bis –90 ppm, wie in den Spektren der CuCl/Br-Cluster **2c** und **2d**. Jedoch zeigt das entsprechende DOSY-NMR-Experiment einen kleineren Radius der gebildeten Bälle in Lösung an.<sup>[13]</sup> In den ESI-Massenspektren der Reaktionslösung wird das Kation  $[(\text{Cp}'''\text{Ta}(\text{CO})_2\text{P}_4)_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$  als größtes Fragment gefunden, ebenso wie es für isoliertes **2c** gefunden wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum findet man zwei Carbonylbanden (2013 cm<sup>–1</sup>, 1971 cm<sup>–1</sup>) im IR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes, die denen der Cluster **2c**

(2019 cm<sup>-1</sup>, 1979 cm<sup>-1</sup>) und **2d** (2015 cm<sup>-1</sup>, 1973 cm<sup>-1</sup>) ähneln, aber auch denen von **3** (2011 cm<sup>-1</sup>, 1969 cm<sup>-1</sup>) und **4** (2017 cm<sup>-1</sup>, 1976 cm<sup>-1</sup>) entsprechen. Sowohl die Löslichkeit dieser Spezies als auch die analytischen Daten zeigen die Anwesenheit sphärischer Aggregate in Lösung mit ähnlichen, aber kleineren Strukturen als die Cluster **2c** und **2d** an. Deshalb sollten unvollständige Bälle in Lösung existieren, die strukturell vergleichbar mit den um CuI verminderten Fragmenten von **4** oder mit Teilen von **3** sein sollten. Allerdings wird beim Überschichten der Reaktionsmischung mit Diethylether die Bildung gelber Platten des 2D-Polymers **5** beobachtet (Abbildung 2d), die in Hexan, Et<sub>2</sub>O, Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF unlöslich sind.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** zeigt das 2D-Koordinationspolymer [Cp<sup>'''</sup>Ta(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>){Cu<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-I)<sub>4</sub>}]<sub>n</sub>, in dem die *cyclo*-P<sub>4</sub>-Ligandkomplexe **1b** {Cu<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-I)<sub>4</sub>}-Heterocubaneinheiten in einer 1,2,3,4-Koordinationsform verknüpfen (Abbildung 3h). Während die Komplexe **1b** die gleiche Koordinationsform wie in den sphärischen Molekülen **2c** und **2d** aufweisen, initiieren die Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>-Einheiten die Bildung der Schichtstruktur von **5**. Entsprechend ist jeder zweite Komplex **1b** an der Gegenseite der Polymerschicht lokalisiert.<sup>[13]</sup> Im Vergleich zu dem freien Komplex **1b** ist die durchschnittliche P-P-Bindung auch in **5** verkürzt (2.150(6) Å). Das Strukturmotiv des Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>-Heterocubans ist in der Koordinationschemie bekannt.<sup>[11]</sup> In **5** verbrückt jedes Iodatome drei Kupferatome mit einem durchschnittlichen Cu-I-Abstand von 2.66(4) Å, der in einem typischen Bereich liegt.<sup>[12]</sup> Die resultierenden Schichten aus Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>- und *cyclo*-P<sub>4</sub>-Einheiten werden durch sterisch anspruchsvolle Cp<sup>'''</sup>-Liganden und die Carbonylliganden an den Ta-Atome sowie durch kokristallisierende CH<sub>3</sub>CN-Lösungsmittelmoleküle getrennt.

Zusammenfassend wurde eine systematische Studie über sphärische Supramoleküle ausgehend von *cyclo*-P<sub>4</sub>-enthaltenden Tantalokomplexen **1a** und **1b** als Bausteine präsentiert, die faszinierende supramolekulare Ensembles mit einer nichtklassischen Fulleren-Topologie ergeben. Die so erhaltenen CuX-basierten Superkugeln (X = Cl, Br) (**2b–d**) weisen kugelförmige 32er-Gerüste in Form eines gestutzten Oktaeders auf, die ausschließlich aus alternierenden viergliedrigen P<sub>4</sub>- und sechsgliedrigen Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Ring bestehen. Im Festzustand werden auch isomere und etwas unvollständige Supramoleküle mit geringer Symmetrie beobachtet. Der größere sterische Anspruch des Cp<sup>'''</sup>-Derivats **1b** verglichen mit **1a** erhöht die Löslichkeit dieser 2.5 nm großen Moleküle. Die NMR-spektroskopischen Studien belegen, dass sich die **1b**-basierten sphärischen Aggregate sofort in Lösung bilden und darin intakt bleiben. Während die Umsetzung von **1b** mit CuI nicht zur Bildung molekularer Cluster führt, ebnet die Reaktion von **1a** mit CuI den Weg zu den bislang unbekannten Supramolekülen **3** und **4** mit Größen bis zu 2.2–2.8 nm. Der Cluster **3** besteht aus zwei offenen Schalen, ähnlich denen in **2**, die durch zwei Cu<sub>3</sub>I<sub>3</sub>-Einheiten zu einem „Erdnuss“-förmigen Gerüst aus 58 Nicht-Kohlenstoff-Atomen verschmolzen werden. Das 41er-Supramolekül **4** zeigt eine komplett neue Topologie. Eine Halbschale von fünf *cyclo*-P<sub>4</sub>- und vier {Cu<sub>2</sub>I}<sup>+</sup>-Einheiten, die durch eine Cu<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Schale verschlossen wird, ergibt ein „Birnen“-förmiges anorganische Gerüst, bei dem, im Unterschied zu **3**, Iodide auch an der Gerüstbildung

beteiligt sind. Jedoch können beide Strukturen als Momentaufnahmen der Bildung der 32er-Bälle betrachtet werden, da die fehlende TaP<sub>4</sub>-Einheit des 32er-Balls durch ein CuI-Netzwerk ersetzt ist, um **4** zu bilden, oder es wird über eine (CuI)<sub>x</sub>-Einheit mit einem zweiten unvollständigen Ball verknüpft, um die „Erdnuss“-förmige Spezies **3** zu bilden.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und den Europäischen Forschungsrat (ERC) im SELFPHOS-Projekt ERC-2013-AdG-339072 gefördert. F.D. ist der Studienstiftung des deutschen Volkes und C.H. dem Fonds der Chemischen Industrie für Promotionsstipendien dankbar. Wir danken Dr. Olaf Fuhr für Hilfestellungen bei der strukturellen Charakterisierung von **2c** und Felix Riedlberger für die Bereitstellung der Ausgangsverbindung **1a**.

**Stichwörter:** Fullerene · Kupfer · Phosphor · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14833–14837  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 15053–15058

- [1] a) A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5989–6113; b) D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2824–2860; c) C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4161–4177; d) F. D'Souza, O. Ito, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 86–96; e) R. W. Sallfrank, A. Scheurer, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 314, 125–170; f) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, **1996**; g) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**; h) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [2] 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) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781–783; d) F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6208–6214; e) E. V. Peresypkina, C. Heindl, A. Schindler, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, M. Scheer, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2014**, 229, 735–740; f) S. Heinl, E. Peresypkina, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13431–13435; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 13631–13635.
- [3] a) R. L. Murry, D. L. Strout, G. K. Odom, G. E. Scuseria, *Nature* **1993**, 366, 665–667; b) Bharat, R. Bhola, T. Bally, A. Valente, M. K. Cyranski, L. Dobrzycki, S. M. Spain, P. Rempala, M. R. Chin, B. T. King, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 399–402; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 409–412; c) W. Qian, S.-C. Chuang, R. B. Amador, T. Jarroson, M. Sander, S. Pieniazek, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2066–2067.
- [4] O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 827–835.
- [5] B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balazs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2473–2475; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2533–2536.
- [6] a) Y. D. Gao, W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8459–8460; b) H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529–531.

- [7] a) C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, W. Kremer, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10938–10941.
- [8] Die Durchmesser  $d$  der inneren Hohlräume wurden als die minimalen Abstände geometrisch gegenüberliegender Atome abzüglich der Van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome berechnet (P: 0.180 nm, Cu: 0.140 nm, I: 0.198 nm). Der  $d$ -Wert ist definiert als der Durchmesser der größten Kugel, die in den Hohlraum, der durch die Atome gebildet wird, eingelassen werden kann. Der Außendurchmesser wurde als der maximale Abstand zwischen zwei Atomen, die den größten Abstand zum Zentrum haben, plus dem doppelten Van-der-Waals-Radius des H-Atoms (0.12 nm) genommen.
- [9] a) 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; b) 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.
- [10] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811.
- [11] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1–18.
- [12] A. Vega, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4012–4018.
- [13] Siehe die Hintergrundinformationen.
- Eingegangen am 22. Juni 2016,  
veränderte Fassung am 18. August 2016  
Online veröffentlicht am 26. Oktober 2016