

- 644; H. Werner, D. Bublak, U. Göbel, B. Henschke, W. Bensch, R. Schlögl, *ibid.* **1992**, 104, 909 bzw. **1992**, 31, 868.
- [5] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56; N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579.
- [6] D. Ugarte, *Nature* **1992**, 359, 707.
- [7] Daran ändern auch die jüngsten Berichte über metallkatalysierte Herstellungsverfahren nichts, da immer noch keine gezielte Synthese möglich ist. R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1993**, 71, 6.
- [8] Die Ausbeute an löslichen Fullerenen ist eine empfindliche und komplexe Funktion des Heliumkühlgasdrucks, des Elektrodendurchmessers und des Elektrodenabstands, der auch die Selektivität der Bildung der verschiedenen Fullereene beeinflusst: Heiße Plasmen mit kleinen Abständen ergeben vermehrt höhere Fullereene bei kleinerer Gesamtausbeute. Röhrenkohlenstoff kann bei Gleichstrombetrieb des Lichtbogens angereichert in einem „Pilz“ von Kohlenstoff an der negativen Elektrode gebildet werden. Zwiebelkohlenstoff entsteht offenbar nur bei intensivem Elektronenbeschuss von Fullerenruß, wobei nicht jede Charge unter gleichen Bestrahlungsbedingungen die gewünschten Kohlenstoff-Form ergibt. Ob durch andere thermische Verfahren Zwiebelkohlenstoff herstellbar ist, ist nicht zweifelsfrei nachgeprüft worden, da zur Identifikation der Zwiebeln bisher nur das Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt werden kann.
- [9] R. F. Curl, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, 343, 19.
- [10] G. van Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4363; *Nature* **1993**, 363, 60; G. van Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3835.
- [11] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1420.
- [12] H. Werner, M. Wohlers, D. Herein, D. Bublak, J. Blöcker, A. Reller, R. Schlögl, *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, 1, 199; H. Werner, D. Herein, J. Blöcker, B. Henschke, U. Tegtmeier, T. Schedel-Niedrig, M. Keil, A. M. Bradshaw, R. Schlögl, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 34, 62.
- [13] Modifizierte ULVIC-BUCKY-II-Anlage mit 6 mm Spektralkohlestäben bestückt, Elektrodenabstand 3 mm, Wechselstrom 150 A, Elektrodenabstand auf konstanten Strom geregelt.
- [14] Diodenarray-Spektralphotometer Beckmann DU 7000, Beobachtung mit einem Quarz-Lichtleiter und einem Quarz-Fenster direkt im Zentrum des Lichtbogens.
- [15] E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6103, zit. Lit.
- [16] M. Jeunehomme, R. P. Schwenker, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2406.
- [17] In Plasmen entstehen auch große Mengen geladener Teilchen, deren elektrische Ladung einen Einfluß auf die Fullerenbildung haben kann. Damit entstünde eine zusätzliche Selektivität durch die Bausteinquelle. Die Tatsache, daß Fullereene jedoch auch unter Bedingungen entstehen, die keine geladenen Spezies zulassen, zeigt, daß elektrisch geladene Bausteine zwar hilfreich, aber nicht erforderlich sind.
- [18] Alle Proben wurden auf amorphen Kohlenstoff-Filmen nach Deagglomeration im Ultraschallbad in Aceton untersucht. Benutzt wurden Instrumente von Siemens (Elmiskop 102, 120 kV, double tilt, side entry), Jeol (CX 200, 200 kV, double tilt, top entry) und Philips (CM 20, modifiziert mit einem Kryoprojektiv, Ultrahochvakuum im Probenraum, single tilt, side entry).
- [19] F. Atamny, H. Kollmann, W. Bartl, R. Schlögl, *Ultramicroscopy* **1993**, 48, 281.
- [20] A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon* **1989**, 22, 1.
- [21] F. Atamny, R. Schlögl, A. Reller, *Carbon* **1992**, 30, 1123.
- [22] Der Schichtcharakter der mit kontinuierlichem Kontrast abgebildeten Objekte ergibt sich auch aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten, die neben einem komplexen modulierten Untergrund einen deutlichen Peak für den Zwischenschichtabstand von 341 pm aufweisen [13]. Von versehentlich im Produkt auftauchendem Elektrodengraphit kann dieses Material durch seine enorm niedrigeren Verbrennungstemperatur [12] unterschieden werden.
- [23] Da unsere Apparatur auf die Herstellung größerer Fullerenmengen ausgelegt ist, arbeiten wir mit regelmäßigem Elektrodenabstand und kontinuierlichen Nachführung der Kohlen aus der Luft, was eine Leckrate in der Größe dieses Restdrucks mit sich bringt. Nur ein Betrieb der gesamten Apparatur in einem Handschuhkasten unter Schutzgas würde diesen Einfluß auf die Reaktion unschädlich machen.
- [24] Vermutlich entsteht dieses Material immer beim Betrieb der Apparatur und „gettert“ Gasphasenverunreinigungen (Helium 5.0). Solche Partikel könnten weiterhin gut die Rolle für Keime von großen Kondensationsfullerenen übernehmen: A. Goeres, E. Sedelmayer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 310; H. W. Kroto, K. McKay, *Nature* **1988**, 331, 328.
- [25] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1340.
- [26] J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Rosecamp, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1810.
- [27] Diese wird vom Wärmeleitvermögen und Partialdruck des Quenchgases sowie von einem steilen Temperaturgradienten im Gasraum, der durch eine effiziente Kühlung des Quenchgases mit einem Metallschild um den Plasmaraum erzeugt wird, bestimmt.

## Untersuchungen zur Struktur des aktiven Zentrums im sauren Feststoffkatalysator CoAPO-18\*\*

John Meurig Thomas\*, G. Neville Greaves\*, Gopinathan Sankar, Paul A. Wright, Jiesheng Chen, Andrew J. Dent und Leonardo Marchese

Kristalline, mikroporöse anorganische Katalysatoren, beispielsweise Zeolithe, können wie Enzymkristalle durch Röntgen- oder Neutronenbeugung untersucht werden<sup>[1, 2]</sup>, wobei aus dem Beugungsmuster eine quantitative Beschreibung der lokalen Umgebung der katalytisch aktiven Stelle abgeleitet werden kann. Bei den mit MeAPO abgekürzten kristallinen Aluminiumphosphat-Katalysatoren, in denen einige Aluminium-Gitteratome isomorph durch zweiwertige Kationen ersetzt sind (Me = Co, Ni, Zn, Mn, Mg usw.), ist dies hingegen nicht so einfach. Beim Einbau von Kationen wie Co<sup>II</sup> anstelle von Al<sup>III</sup> wird der Feststoff zu einer Brønstedt-Säure, da zusätzliche Protonen, die locker an Gitter-O-Atome gebunden sind, zum Ladungsausgleich benötigt werden; zudem wird das Aluminiumphosphat redoxaktiv<sup>[3, 4]</sup>. Bei der Oxidation der Co<sup>II</sup>- zu Co<sup>III</sup>-Zentren verschwindet die Brønstedt-Aktivität. Die Konzentration des eingebauten Kations, hier Co, ist mit selten mehr als einigen Prozent (oft viel weniger) so klein, daß die gewünschte lokale Strukturinformation röntgenographisch nicht erhalten werden kann. Unter diesen Umständen ist Röntgenabsorptionsspektroskopie (Röntgenabsorptionsfeinstruktur, EXAFS, und Röntgenabsorptionskantenfeinstruktur, XANES) die geeignetste Methode zur Untersuchung der Umgebung der aktiven Stelle, besonders wenn sie zusammen mit Röntgenbeugung verwendet wird<sup>[5]</sup>, wobei letztere vor allem dazu dient, die Unversehrtheit der Gesamtstruktur des Katalysators während der verschiedenen Aktivierungs-, Desaktivierungs- und Regenerierungsschritte zu überprüfen.

Wir haben kürzlich<sup>[6, 7]</sup> eine Familie von Molekularsieb-Katalysatoren beschrieben, in denen kleine Mengen Co Al-Gitteratome im synthetischen Aluminiumphosphat ALPO-18<sup>[8]</sup>, das eine Porenstruktur aufweist, ersetzen. Diese sauren Feststoffkatalysatoren H<sub>x</sub>(Co<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>PO<sub>4</sub>),  $x \leq 0.04$ , wandeln Methanol effizient in niedrig siedende Olefine (vor allem Ethylen und Propylen) um<sup>[7]</sup>, ein Prozeß, der bekanntlich<sup>[9-11]</sup> eine ziemlich starke Brønstedt-Säure erfordert. Typischerweise wird Methanol bei 400 °C und einer stündlichen Katalysatorbelastung (weight hourly space velocity) von 1.5 vollständig zu Ethylen (22.4%), Propylen (51.2%) und C<sub>4</sub>-Olefinen, in erster Linie Butenisomeren (25.6%), sowie Spuren von Methan umgesetzt.

Die CoAPO-18-Katalysatoren wurden hydrothermal in Gegenwart des organischen Templats N,N-Diisopropylethylamin bei 150–180 °C in drei bis zehn Tagen synthetisiert; die Einzelheiten sind andernorts beschrieben worden<sup>[6, 7]</sup>. Die Primärprodukte wurden vom Templat befreit, indem sie in O<sub>2</sub>-Atmosphäre

[\*] Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. G. Sankar, Dr. P. A. Wright, Dr. J. Chen  
Davy Faraday Research Laboratory  
The Royal Institution of Great Britain  
21 Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)  
Telefax: Int. +71/629-3569  
Prof. G. N. Greaves, Dr. A. J. Dent  
EPSRC, Daresbury Laboratory  
GB-Warrington, Cheshire WA4 4AD (Großbritannien)  
Dr. L. Marchese  
Dipartimento di Chimica I.F.M., Università di Torino (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Prof. C. R. A. Catlow, Dr. R. G. Bell und P. A. Barrett für ihre Unterstützung.

re bei 550 °C eine Stunde calciniert wurden. Vor dem Gebrauch wurden sie dann unter  $H_2$  bei 400 °C reduziert.

Die Gitterstruktur des ALPO-18<sup>[12]</sup> ähnelt der des Aluminiumsilicatminerals Chabazit, eines Zeolithen, stark. Das primäre, templathaltige CoAPO-18( $Co_{0.04}Al_{0.96}PO_4$ ) ist hellblau, was mit tetraedrisch koordiniertem  $Co^{II}$  in Einklang ist. Beim Calcinieren wechselt die Farbe zu grün; IR- und andere spektroskopische Messungen, über die andernorts berichtet werden wird<sup>[13]</sup>, zeigen, daß nun  $Co^{III}$  vorherrscht. Die idealisierten Co-Positionen in jedem Oxidationszustand sind in Abbildung 1 ge-

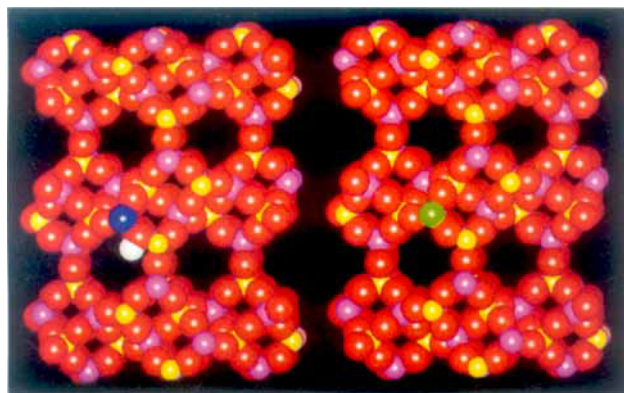


Abb. 1. Computergraphische Darstellung von CoAPO-18. Die Gitterstruktur ist der des Aluminiumsilicatminerals Chabazit sehr ähnlich. Die Co-Zentren der calcinierten und der reduzierten Form des Katalysators sind grün bzw. blau dargestellt. Farben: rot O, blau  $Co^{II}$ , grün  $Co^{III}$ , weiß H, violett P, gelb Al.

zeigt. Die Abbildung 2 zu entnehmenden spektroskopischen Änderungen sind mit den lokalen Strukturen A und B in Schema 1 verträglich, die den beiden Redoxzuständen des Brønsted-sauren Katalysators entsprechen.

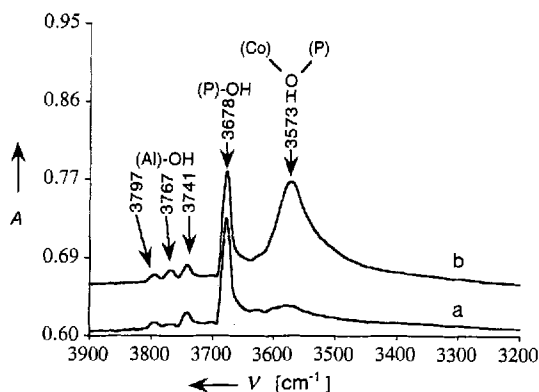
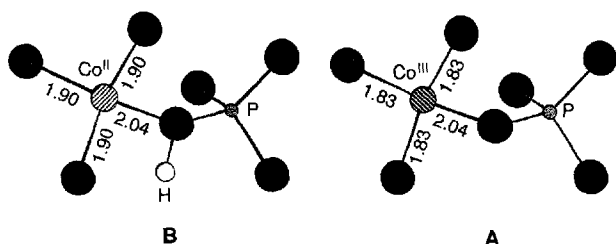


Abb. 2. IR-Spektren von CoAPO-18 (OH-Streckschwingung). a) Unter  $H_2$  bei 550 °C calciniert, b) unter  $H_2$  bei 400 °C reduziert. A = Absorption.



Schema 1. Lokale Strukturen von calciniertem (A) und reduziertem CoAPO-18 (B).

Zum besseren Verständnis des katalytischen Verhaltens von CoAPO-18 ist es wichtig, die Umgebung des Co-Ions sowohl im calcinierten als auch im reduzierten Zustand (A bzw. B in Schema 1) quantitativ beschreiben zu können. Dies kann durch In-situ-Messungen mit Synchrotronstrahlung geschehen, bei denen gleichzeitig EXAFS-Spektren und Röntgenbeugungsmuster aufgenommen werden. Die Einzelheiten über zwei verschiedene kombinierte EXAFS-Röntgenbeugungs-Methoden, die wir entwickelt haben, sind bereits veröffentlicht worden<sup>[14]</sup>. Für die CoAPO-18-Untersuchung wurden die EXAFS-Spektren wegen der großen Verdünnung des katalytisch aktiven Co-Ions in Fluoreszenzgeometrie und mit einem Mehrelement-Festkörperdetektor<sup>[15]</sup> aufgenommen. Im von uns schnelle EXAFS-Röntgenbeugungs-Methode<sup>[17, 18]</sup> genannten Verfahren wurde ein Monochromator verwendet, der den Spektralbereich schnell abtastet<sup>[16]</sup>, und die in situ aufgenommenen Co-EXAFS-Spektren wurden mit den Röntgenbeugungsmustern interpoliert, die unterhalb der Co-K-Absorptionskante bei 7430 eV ( $\lambda = 1.6635(4)$  Å) aufgenommen wurden. Die Meßzeiten für die EXAFS- und die Röntgenbeugungsaufnahmen betrugen 600 bzw. 258 Sekunden, so daß bei einer Totzeit von 42 Sekunden ein Meßzyklus 15 min dauerte. Die Proben wurden in einem speziell entworfenen Ofen untergebracht, dessen Fenster für die Detektion von Röntgen-Fluoreszenz-, von transmittierten und von gebeugten Röntgen-Strahlen in einem großen Winkelbereich optimiert waren.

Die Resultate der kombinierten In-situ-EXAFS- und Röntgenbeugungsmessungen während der Calciniierung und der Reduktion des CoAPO-18 sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Es sind keine signifikanten Änderungen im Beugungsmuster zu sehen, was zeigt, daß das Gitter während der Verbrennung des Templats und der darauf folgenden Aktivierung des Katalysators unbeschädigt bleibt. Die lokale Umgebung der Co-Ionen hingegen, die nur einen kleinen Teil der Gesamtstruktur ausmacht, ändert sich bei beiden Behandlungen stark, wie die Röntgenabsorptionsmessungen zeigen. Die Oxidation von  $Co^{II}$  zu  $Co^{III}$  während der Calciniierung (Abb. 3 Mitte) führt zu einer Verschiebung der K-Absorptionskante um 1.2 eV, einer Zunahme der Strukturierung vor dieser Kante bei 7710 eV und einer Abnahme der Frequenz der EXAFS-Schwingungen. Letztere spiegelt die starke Verringerung der Co-O-Abstände von 1.95 Å bei  $Co^{II}$  im Primärprodukt auf 1.83 Å bei  $Co^{III}$  wider. In beiden Fällen weisen die Abstände auf den High-spin-Zustand von Co hin; die  $Co^{III}$ -O-Abstände sind dabei den Al-O-Abständen der tetraedrisch koordinierten Al-Gitteratome von 1.73 Å recht ähnlich.

Die Veränderungen der Position der Absorptionskante und der Co-O-Bindungslängen mit der Temperatur sind in Abbildung 4 zusammengestellt. Besonders zu beachten ist, daß zwischen 300 und 500 °C der  $Co^{II}$ -O-Abstand bereits vor der Oxidation abnimmt; der Grund dafür ist wahrscheinlich der Zusammenbruch des Templats: Der endgültige  $Co^{III}$ -O-Abstand wird bei 500 °C erreicht; er entspricht dem Zustand A in Schema 1 und dem IR-Spektrum a in Abbildung 2.

Die beim Erhitzen des calcinierten CoAPO-18 unter  $H_2$  neu auftretende Streckschwingung bei 3573  $cm^{-1}$  (Abb. 2) kann auf die Entstehung von sauren Zentren zurückgeführt werden<sup>[17]</sup>. Dazu passen die strukturellen Änderungen, die bei der Reduktion im Co-Röntgenabsorptionsspektrum gefunden werden (Abb. 3 unten und 4). Wir erklären die Verschiebung der K-Absorptionskante zu niedrigerer Energie und die Abnahme der Strukturierung vor dieser Kante (Abb. 3 unten) mit der Rückreaktion von  $Co^{III}$  zu  $Co^{II}$ . Die im EXAFS-Spektrum sichtbare Erhöhung der Schwingungsfrequenz entspricht einer Zunahme der Co-O-Bindungslänge von 1.83 auf 1.90 Å; dieser Wert ist

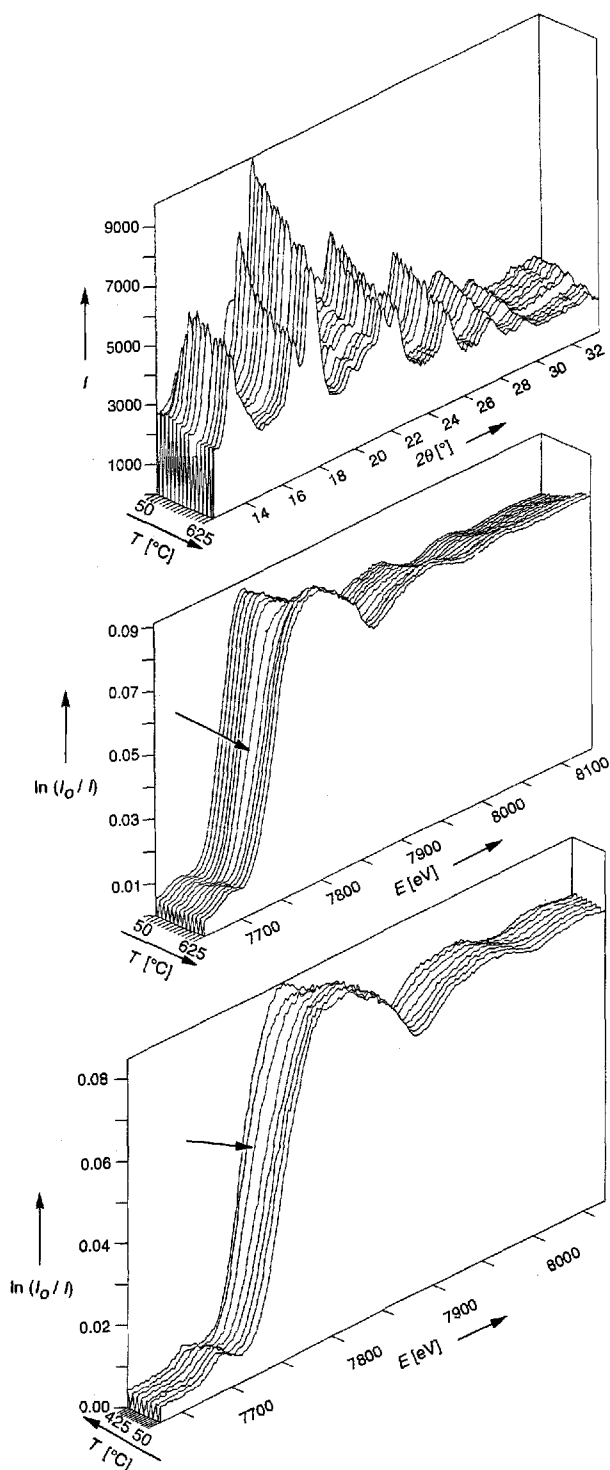


Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagramm (oberes Bild) und EXAFS-Spektrum der Co-K-Kante (mittleres Bild), aufgenommen während der Calcinierung von CoAPO-18. Die Verschiebung der K-Kante bei der Oxidation von  $\text{Co}^{\text{II}}$  zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  ist durch einen Pfeil angedeutet. Unteres Bild: EXAFS-Spektrum der Co-K-Kante, aufgenommen während der Reduktion von CoAPO-18. Die Verschiebung der K-Kante ist angezeigt.

signifikant kleiner als die ursprünglichen 1.95 Å, aber auch deutlich größer als die Al-O-Bindungslänge von 1.73 Å im Gerüst. Diese Änderungen laufen zwischen 300 und 400 °C ab, der Arbeitstemperatur des CoAPO-18-Katalysators<sup>[7]</sup>.

Eine detaillierte EXAFS-Untersuchung des CoAPO-18 im Zustand B (Schema 1) ergab, daß das Co-Zentrum im aktivier-

ten Material nicht perfekt tetraedrisch umgeben ist, sondern daß eine der Co-O-Bindungen länger ist (2.04 Å). Dies erklären wir versuchsweise damit, daß eine der O-Brücken zwischen Co und einem benachbarten P protoniert ist.

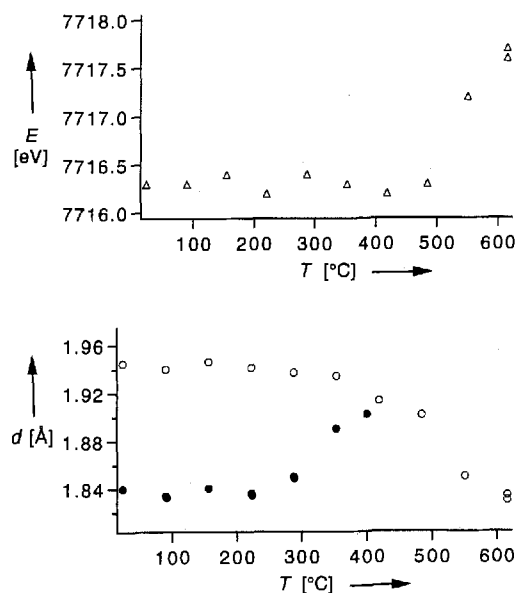


Abb. 4. Temperaturverlauf der Lage der K-Kante (als  $E$  angegeben, oberes Bild) und der mittleren Co-O-Bindungslänge  $d$ , die aus den EXAFS-Messungen während der Calcinierung (leere Kreise) und der Reduktion (ausgefüllte Kreise) von CoAPO-18 erhalten wurde (unteres Bild). Die Daten wurden mit dem Programmpaket EXCURVE [19] ausgewertet.

Unseres Wissens ist dies die erste Arbeit über die quantitative Bestimmung der gleichzeitigen Änderungen von Bindungslängen und Oxidationszustand am aktiven Zentrum eines anorganischen Festkörperkatalysators, wenn dieser calciniert und reduziert wird. Alle Änderungen des Oxidationszustands der Co-Ionen, die in verdünnter Form im Katalysator CoAPO-18 vorliegen, während der Calcinierung unter  $\text{O}_2$  und der Reduktion unter  $\text{H}_2$ , geschehen bei etwa 350 °C, der Arbeitstemperatur dieses Katalysators. Quantenmechanische und andere Untersuchungen, wie sie kürzlich begonnen worden sind<sup>[20, 21]</sup>, sind notwendig, um die mechanistischen Details der katalytischen Gesamtreaktion aufklären zu können.

Eingegangen am 30. April 1994 [Z 6887]

- [1] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1990**, 333, 173; M. Czjek, H. Jobic, A. N. Fitch, T. Vogt, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1535.
- [2] D. H. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.* **1969**, 13, 221; A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 23.
- [3] C. Montes, M. E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6425.
- [4] B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, R. R. Andrea, C. A. Emeis, W. H. J. Stork, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 891.
- [5] J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, *Nature* **1991**, 354, 465.
- [6] J. Chen, J. M. Thomas, R. P. Townsend, C. M. Lok, BR-B 93186443, **1993**.
- [7] J. Chen, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 603.
- [8] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- [9] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature* **1984**, 309, 589.
- [10] E. G. Derouane in *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: A. J. Jacobsen, M. S. Whittingham), Academic Press, New York, **1982**, S. 1.
- [11] T. Inui, S. Phatanasari, H. Matsuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 205.

- [12] A. Simmen, L. B. McCusker, C. Baerlocher, W. M. Meier, *Zeolites* **1991**, *11*, 654; W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, **1992**, S. 72.
- [13] L. Marchese, J. Chen, J. M. Thomas, S. Coluccia, A. Zecchina, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [14] J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Catal. Lett.* **1993**, *20*, 337, siehe auch Lit. [18].
- [15] G. E. Derbyshire, A. J. Dent, B. R. Dobson, R. C. Farrow, A. Felton, G. N. Greaves, C. Morrell, M. P. Wells, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 814.
- [16] B. R. Dobson, *Synchrotron Radiat. News* **1994**, *7*, 21.
- [17] G. Sankar, J. M. Thomas, P. A. Wright, S. Natarajan, A. J. Dent, B. R. Dobson, C. A. Ramsdale, G. N. Greaves, R. H. Jones, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9550.
- [18] B. S. Clausen, K. Graback, G. Steffensen, P. L. Hansen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1993**, *20*, 23.
- [19] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17*, 143; P. Stephenson, G. N. Greaves, S. J. Gurman, *Synchrotron Radiat. News* **1991**, *4*, 29.
- [20] G. J. Kramer, R. A. van Santen, C. A. Emeis, A. K. Nowak, *Nature* **1993**, *363*, 529.
- [21] C. R. A. Catlow, J. D. Gale, *J. Phys. Chem.*, eingereicht; R. A. van Santen, persönliche Mitteilung an JMT.

## Sechzehnfach deprotonierte $\gamma$ -Cyclodextrin-Tori als Anionen in einem sechzehn-kernigen Blei(II)-alkoxid\*\*

Peter Klüfers\* und Jörg Schuhmacher

Polyole, mehrwertige Alkohole einschließlich der Kohlenhydrate, werden in Gegenwart geeigneter Metallsalze auch in wässriger Lösung mehrfach zu Polyolatoliganden deprotoniert. Wegen der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Polyole lassen sich Metallkomplexe mit den unterschiedlichsten Strukturmerkmalen realisieren. So können Polysaccharide als Rückgrat metallhaltiger Polymere<sup>[1]</sup> dienen, während zum Beispiel mit Zuckeralkoholen Koordinationspolymere<sup>[2]</sup> synthetisiert werden können. Räumlich ebenfalls ausgedehnte, aber nichtpolymere vielkernige Komplexe lassen sich mit Oligosacchariden, vor allem mit den hierfür besonders geeigneten Cyclodextrinen konzipieren. Die Zahl der Metall-Ionen, die bei hohem pH-Wert in einen Doppeltorus aus zwei Cyclodextrin-Anionen eingebaut werden können, ist jedoch wegen der hohen Bildungstendenz intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $O-H \cdots O^-$  beschränkt – so gelang die Bindung von vier  $Cu^{2+}$ -Ionen zwischen zwei mehrfach deprotonierten  $\beta$ -Cyclodextrin-Tori zu einem Polyolatometallat<sup>[3]</sup>. In einem einfachen Metallpolyolat, also einem Metall-polyolatometallat, das sich zum Polyolatometallat ebenso verhält wie ein höher aggregiertes Hydroxid zu einem Hydroxometallat, sollte dagegen ein größeres Metall:Ligand-Verhältnis erreichbar sein.

Entsprechende Versuche führten nun zum ersten strukturell charakterisierten Kohlenhydrat-Blei(II)-Komplex, der in mehrfacher Hinsicht zu Antworten auf aktuelle Fragen beiträgt – er belegt die mehrfache Deprotonierbarkeit eines Polyols zum Polyolatoliganden in wässriger Lösung auf ebenso beeindruckende

Weise wie die Möglichkeit, mit Polyolen neuartige und ungewöhnliche Strukturen aufzubauen, und er scheint ein Beispiel für einen vielkernigen Komplex mit einem kooperativen Bildungsmechanismus zu sein.

Als Polyolkomponente haben wir in den hier beschriebenen Versuchen  $\gamma$ -Cyclodextrin (Cyclomaltooctaoose,  $\gamma$ -CD) eingesetzt. Farblose, stark lichtbrechende Kristalle von  $[Pb_{16}(\gamma-CDH_{-16})_2] \cdot ca. 20 H_2O$  1 fallen aus heißen, wässrigen Lösungen des Cyclodextrins aus, die eine unterstöchiometrische Menge Blei(II)-nitrat und die hierzu doppelte molare Menge NaOH enthalten. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> belegt die Bildung eines sechzehn-kernigen Bleikomplexes, dessen Aufbau in Abbildung 1 dargestellt ist. Beide Cyclodextrin-Tori sind im

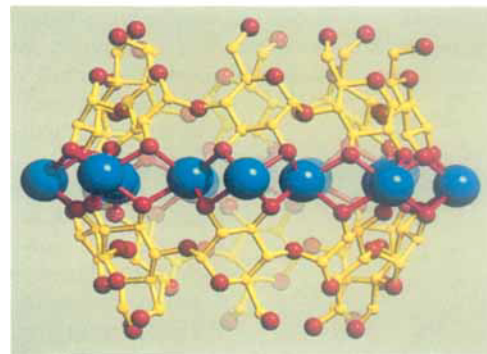
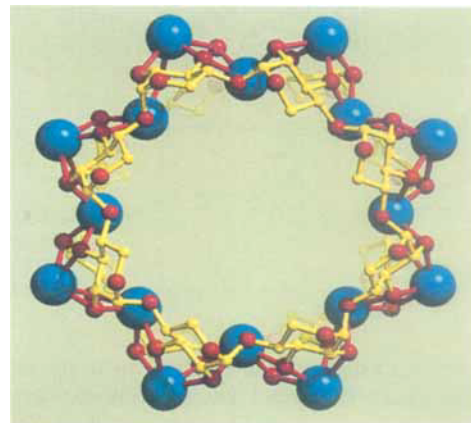


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall (oben ohne C-6- und O<sup>6</sup>-Atome der Anhydroglucosereside, O<sup>6</sup> = O-Atom an C-6); blau: Pb, rot: O, gelb: C. Zur Atomnummerierung siehe Schema 2. Abstände zu den nächstliegenden Atomen des angegebenen Typs (min./max./mittel, in Å; bei Einzelwerten ist in Klammern die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle aus der Strukturbestimmung angegeben): Pb-O<sup>2</sup>, O<sup>3</sup> 2.212(15)/2.502(15)/2.37, Pb<sub>inner</sub>-O<sup>1</sup> 3.100(13)/3.273(13)/3.19, Pb  $\cdots$  Pb (intramolekular) 3.7631(12)/3.9364(12)/3.829. Unten: Projektion der Struktur senkrecht zu der im oberen Bild.

Komplex sechzehnfach deprotoniert, und jedes der so gebildeten Alkoxid-O-Atome koordiniert verbrückend an zwei Bleiatome. Die ungewöhnliche Bleianordnung im Form eines achtstrahligen Sterns läßt sich durch einen Vergleich mit der Struktur des Koordinationspolymers  $[Pb(C_4H_6O_3)] \cdot H_2O$  2 verstehen, in dem das Dianion des einfachen Diols Anhydroerythrit (*meso*-Oxolan-3,4-diol) in eine Struktur mit analoger Topographie eingebunden ist<sup>[5]</sup>. Schema 1 zeigt oben ein Band aus Blei(II)-Kationen und Diolat-Dianionen in 2. Schließt man nun ein Bandstück passender Länge zum Ring, so erkennt man das Aufbauprinzip von 1 (Mitte). Die Analogie ist jedoch nicht voll-

[\*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A), der Akzo AG, Wuppertal, und der Wacker-Chemie, München (Cyclodextrinspende), gefördert. – 10. Mitteilung: [5].