

- [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 γ -Cyclodextrin-Tori als Anionen in einem sechzehnkernigen 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^[1] dienen, während zum Beispiel mit Zuckeralkoholen Koordinationspolymere^[2] 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 β -Cyclodextrin-Tori zu einem Polyolatometallat^[3]. 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 γ -Cyclodextrin (Cyclomaltose, γ -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^[4] belegt die Bildung eines sechzehnkernigen Bleikomplexes, dessen Aufbau in Abbildung 1 dargestellt ist. Beide Cyclodextrin-Tori sind im

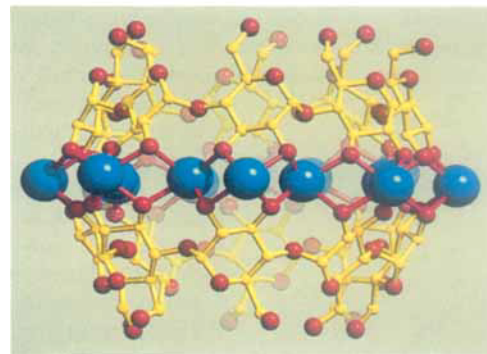
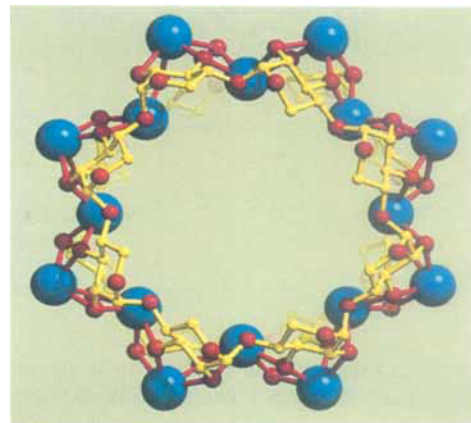
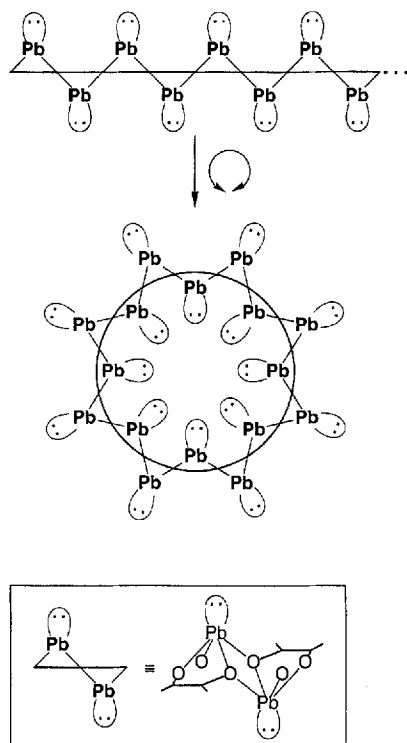


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (oben ohne C-6- und O⁶-Atome der Anhydroglucosereside, O⁶ = O-Atom an C-6); blau: Pb, rot: O, gelb: C. Zur Atomnummerierung siehe Schema 2. Abstände zu den nächstliegenden Atomen des angegebenen Typs (min./max./mittel, in Å; bei Einzelwerten ist in Klammern die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle aus der Strukturbestimmung angegeben): Pb-O², O³ 2.212(15)/2.502(15)/2.37, Pb_{innen}-O¹ 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^[5]. 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-

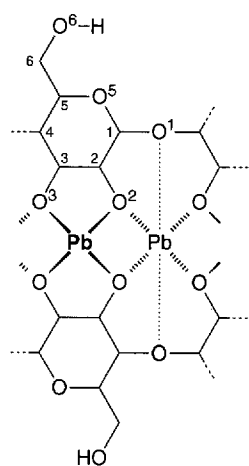
[*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4290

[**] 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].



Schema 1. Beziehung zwischen der Struktur des einfachen, polymeren Blei(II)-diolats **2** [5] und der von **1**.

kommen, da die metallbindenden Diolatreste in **2** versetzt zueinander stehen (Schema 1 unten), während sie sich im Doppel-torus von **1** genau gegenüber stehen (Schema 2). Außenliegende Bleiatome (links in Schema 2) gehören daher zwei Chelatfünfringen an – sie haben die gleiche Umgebung wie die Kupferatome im β -Cyclodextrin-Salz – während innenliegende Pb-Atome in einer ungewöhnlicheren Umgebung vorliegen: Zu vier



Schema 2. Numerierung der C- und O-Atome einer Anhydroglucose-Einheit und Umgebung der innen- (rechts) und der außenliegenden Pb-Atome (links) in **1**.

Alkoxid-O-Atomen von vier verschiedenen Anhydroglucose-Einheiten kommen, ca. 0.8 Å weiter entfernt, zwei O¹-Atome als Ligatoratome hinzu, so daß sich eine 4 + 2-Koordination ergibt (Schema 2 rechts). Die Form der CD-Tori ist in **1** anders als gewöhnlich; die Cyclodextrin-Kegelstümpfe sind durch den großen Pb₁₆-Ring an der Basis aufgedehnt (Abb. 1 unten). Der Abstand der einander gegenüberliegenden inneren Bleiatome beträgt 12.5 Å. Der Innenraum des Doppel-torus ist daher in der Mitte nicht verengt. Für die Verwendung als Wirt-Verbindung kann vielmehr von einem durchgehenden Kanal mit annähernd konstantem Durchmesser von ca. 8 Å (van-der-Waals-Radius eines Pb^{II}-Ions einschließlich des freien Elektronenpaares als 2 Å angenommen) ausgegangen werden. Wasserstoffbrückenbindungen haben in **1** eine geringere Bedeutung als in Polyolatocupraten. Dies ist verständlich, da μ_2 -Alkoxido-O-Atome schwächere Acceptor sind als endständige O⁻-Funktionen. Auch die Bleiatome binden Wasser nur locker, da sich dieses von der Seite des stereochemisch wirksamen Elektronenpaares nähern muß. Es gibt daher lediglich schwache Kontakte zwischen Bleiatomen und Wassermolekülen, meist mit einem Pb-O-Abstand > 3.4 Å.

In diesem Bereich finden sich auch die meisten intermolekularen bindenden Blei-Cyclodextrin-O-Atom-Abstände.

Es ist bemerkenswert, daß **1** aus Lösungen mit Cyclodextrin-überschuß kristallisiert. Es sind also nicht etwa hohe Bleikonzentrationen, die eine Einlagerung von 16 Pb-Atomen in einen Doppel-torus erzwingen. Das Verhalten deutet vielmehr auf einen kooperativen Mechanismus hin, der zur Bildung von **1** führt, neben dem weiter bleifreie Cyclodextrin-Tori vorliegen.

Auf den ersten Blick könnte der Befund überraschen, daß in **1** alle Protonen aus den α, β -Diolgruppen abgespalten sind, obwohl in den erwähnten Cupraten sogar bei höherem pH-Wert Protonen in Wasserstoffbrückenbindungen fest eingebunden bleiben. Es ist jedoch eine ähnlich gelagerte Erfahrung mit dem ebenfalls mehrfach deprotonierbaren Aqualiganden zu beachten, der in schwach saurer Lösung zweimal zum verbrückenden Oxoliganden deprotoniert werden kann, in alkalischer Lösung jedoch nach nur einfacher Deprotonierung den endständigen Hydroxoliganden bildet^[6].

Wir fragten uns nun, ob Polyole nahe pH = 7 in wäßriger Lösung deprotoniert werden, oder ob die Konkurrenzreaktionen des wäßrigen Systems die Verteilung der gebildeten Spezies bestimmen. Die überraschend hohen Bildungskonstanten von Polyolatometallaten^[1 a] lassen es zwar denkbar erscheinen, daß sich Metallpolyolate bereits in neutraler Lösung bilden, dem steht jedoch die auch in neueren Übersichten vertretene Behauptung entgegen, daß Kohlenhydrate in neutraler Lösung nur wenig stabile Komplexe bilden können^[7]; eine Deprotonierung wurde hierbei nicht in Betracht gezogen. Beim Auflösen von Sacchariden und zahlreichen Metallsalzen in Wasser – auf diese typische Versuchsführung bezieht sich die Aussage – werden jedoch keine neutralen, sondern deutlich saure Lösungen erhalten. Beim Einstellen eines pH-Wertes von ca. 7 fallen aus solchen Metallsalz-Saccharid-Lösungen Niederschläge aus, die man bei oberflächlicher Betrachtung für die entsprechenden Metallhydroxide halten könnte – aber bei Cu^{II} zum Beispiel ist die Farbe des Niederschlags nicht rein blau wie bei dem erwarteten Hydroxid, sondern türkis. Vorbehaltlich einer Bestimmung der Bildungskonstanten tragen nun die Bedingungen für die Fällung von **1** zur Klärung der Deprotonierbarkeit von Kohlenhydraten in neutraler, wäßriger Lösung bei: Eine Lösung, die 0.107 M an Pb(NO₃)₂ und 0.0154 (= 0.123/8) M an γ -CD ist, hat bei Raumtemperatur einen pH-Wert von 3.4. bei NaOH-Zugabe fällt ab pH = 5.7 der beschriebene farblose, gelartige Niederschlag. Der Überstand hat nach Zugabe von zwei Moläquivalenten NaOH bezogen auf Blei einen pH-Wert von 9.2; der Neutralpunkt wird im Verlauf der NaOH-Zugabe erst bei neun Zehnteln dieser Menge überschritten; auch eine auf den Neutralpunkt eingestellte Lösung bildet beim Erhitzen Kristalle von **1**. Unter vergleichbaren Bedingungen bleibt die homologe β -CD-Verbindung in Lösung, so daß Protolysegleichgewichte in vollem Umfang mit erfaßt werden; der pH-Wert beträgt in diesem System nach Zugabe von ebenfalls zwei Moläquivalenten NaOH 9.2.

Diese Befunde zeigen, daß im Bereich der in der Biochemie vor allem interessierenden pH-Werte die in Organismen ubiquitären Kohlenhydrate als deprotonierte Liganden stabile Komplexe bilden können. Es scheinen die wie Hydroxide aussehenden, voluminösen Gallerten zu sein, die diese Verbindungen bisher der Aufmerksamkeit entzogen haben. Auch **1** verhält sich bei niedriger Temperatur in typischer Weise: die bei 75 °C erhaltenen Kristalle quellen bei Raumtemperatur im Verlauf einer Stunde – ohne sich in größerem Umfang zu lösen – in der dann opaleszierenden Mutterlauge, und die Röntgenreflexe verschwinden im Rauschen. Wird der gelierte Niederschlag bei 75 °C getempert, so rekristallisiert er in etwa derselben Zeit.

Die Strukturen von **1**, **2** und einem zu **2** analog aufgebauten Blei-1,2-glycerolat^[8] unterstreichen die Möglichkeit, mit Polyolatoliganden Bauelemente aus Oxidstrukturen – hier der PbO-Modifikationen – zu manipulieren. Im Koordinationspolymer **2** sind PbO-Schichten zu Bändern zerlegt, in **1** dagegen erfährt das Baumotiv des Feststoffs durch die Anordnung zum Ring eine Variation, die über das Herausschälen eines im Feststoff vorgegebenen Verknüpfungsmusters hinausgeht^[9].

Arbeitsvorschrift

3.31 g (10.0 mmol) Blei(II)-nitrat und 2.00 g (1.54 mmol) γ -CD werden in 15 mL Wasser gelöst. Bei Zugabe von 20 mL 1 M NaOH bildet sich eine farblose Gallerte; beim Erwärmen auf 75 °C entsteht eine klare Lösung, aus der farblose, stark lichtbrechende Kristalle von **1** ausfallen. Eine entwässerte Probe zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 210 °C.

Eingegangen am 18. April 1994 [Z 6857]

- [1] a) W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm (*Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887) zeigen ein Beispiel mit Cellulose; b) *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin, B. Currell), Plenum, New York, **1990**, c) C. E. Carraher, D. Gill, Y. Naoshima, M. Williams in Lit. [1 b], S. 319–326, sowie Y. Naoshima, C. E. Carraher in Lit. [1 b], S. 327–334, beschreiben metallhaltige Stärkeverbindungen.
- [2] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744.
- [3] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854.
- [4] $C_{96}H_{128}O_{30}Pb_{16} \cdot 20 H_2O$, $M_r = 6237.5$, Kristallgröße $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1$; $a = 20.309(2)$, $b = 18.884(2)$, $c = 21.647(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.350(10)^\circ$, $V = 8251.0(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 2.5107(4) \text{ g cm}^{-3}$; Stoe-IPDS-Flächendetektor, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Raumtemperatur; $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 62767 hkl gemessen, 31256 hkl unabhängig und berücksichtigt, 25762 hkl mit $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$, Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 16.35 \text{ mm}^{-1}$), Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (SHELXL), 935 Parameter, H-Atome an C in berechneten Lagen mit gemeinsamem U, $wR(F^2) = 0.146$, $R(F)_{\text{av.}} = 0.058$, $S = 1.095$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.1 \text{ e \AA}^{-3}$, Auswertung und Darstellung mit PLATON und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400811 angefordert werden. – Röntgenographischer Wassergehalt: 19.3 H_2O pro Formeleinheit auf 21 zum Teil nicht vollständig besetzten Punktlagen; analytischer Wassergehalt aus dem Masseverlust bei fünfständigem Erhitzen auf 110 °C im Ölpumpenvakuum: 19.7 H_2O .
- [5] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Von J. Burgess (*Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, **1978**, S. 290–304) ist als Beispiel die Bildung des $[AlO_4\{Al(OH)_2\}_{12}]^{7+}$ -Ions in schwach saurer Lösung beschrieben, dessen μ -Oxo-Liganden nach Zugabe einer ausreichenden Basenmenge im $[Al(OH)_4]^-$ -Ion protoniert vorliegen.
- [7] a) K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, S. 236–283, 236; b) D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225, 178.
- [8] H.-L. Keller, H.-J. Riebe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *550*, 102–108.
- [9] Einen Einstieg in die hier nicht diskutierte Nutzung von Bleialkoxiden für die Entwicklung bleihaltiger Supraleiter und anderer oxidischer Bleikeramiken bietet S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646.

Herstellung höchstgeordneter flüssigkristalliner Phasen durch Komplexbildung von Polyacrylsäure mit kationischen Tensiden

Markus Antonietti* und Jürgen Conrad

Ionische Tenside bilden mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten spontan Anlagerungskomplexe, die aus wässriger Lösung ausfallen. Für die Entstehung dieser Komplexe sind Nachbargruppeneffekte wichtig, die schon bei sehr kleinen Konzentrationen wirksam werden; die Bildung erfolgt nach einem Reißverschlußmechanismus hoch kooperativ, und die Stöchiometrie dieser Komplexe ist – bezogen auf ihre Ladung – in den meisten Fällen 1:1^[1–3].

Erst neuerdings wurden jedoch die Eigenschaften solcher Komplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln und im Festkörper untersucht. Dabei zeigte das System Poly(*n*-alkyltrimethylammoniumstyrolsulfonat) hochgeordnete lamellare Strukturen, wobei durch die Variation der Kettenlänge der Alkylgruppen offensichtlich verschiedene Phasenmodifikationen durchlaufen werden^[4]. Treibende Kraft für das Auftreten dieser Phasen ist die Unverträglichkeit zwischen ionischem Rückgrat und Alkylseitenketten, die Amphotropie des Systems. Wir stellen nun mit der Komplexbildung an Polyacrylsäure als Rückgratkette ein System vor, bei dem durch sterische Effekte eine parallele Orientierung der *n*-Alkyl-Ketten und die darauf aufbauenden Schichtstrukturen nicht möglich sind. Dieses polymere System hat somit erstmalig noch differenziertere Phasenstrukturen.

Der durch einfaches Mischen entstehende Polyelektrolyt-Tensid-Komplex PAA- C_{12} aus Polyacrylsäure und Dodecyltrimethylammoniumchlorid ist ein hochelastisches, verformbares Material, welches schon ungereckt als gegossener Film unter dem Polarisationsmikroskop stark doppelbrechende Domänen im Größenbereich weniger Mikrometer aufweist. Bei Dehnung verfestigt sich das Material unter Dehnungshalsbildung; gleichzeitig steigt die Größe der doppelbrechenden Domänen bis in den Millimeterbereich an. Die beobachteten Effekte sind dabei nicht temperaturabhängig, d. h., die Struktur bleibt bis zur Materialzerstörung unverändert erhalten. Abbildung 1 zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme einer nur leicht gedehnten Probe, die Abbildungen 2 und 3 das Weitwinkel- bzw. Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm der unverstreckten Probe.

Die Weitwinkel-Röntgendaten zeigen, daß es sich bei PAA- C_{12} lokal um ein amorphes, ungeordnetes Material handelt.



Abb. 1. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PAA- C_{12} bei einer Dehnung von $\lambda = 1.5$.

[*] Prof. Dr. M. Antonietti, J. Conrad
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kantstraße 55, D-14513 Teltow
Telefax: Int. + 3328/46-204