

## Experimentelles

Synthese von **2**: **1** [12] (0.25 g, 0.3 mmol) und Natrium-3,5-dimethylbenzothiolat (1.15 g, 7.2 mmol), hergestellt aus 3,5-Dimethylbenzothiol und Natrium in absolutem Ethanol, wurden in 20 mL wasserfreiem, entgastem DMEU 2 d unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde hiernach in 250 mL Toluol gegeben und mit Wasser gewaschen (250 × 10 mL). Abziehen des Lösungsmittels ergab ein rotes Öl, aus dem sich Verbindung **2** (als Dioxanaddukt) nach Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan/Methanol isolieren ließ. Ausbeute 0.52 g (90%), purpurfarbene Kristalle, Schmp. 275–278 °C (Dioxanaddukt). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.89 (s, 72H), 6.25 (s, 24H), 6.55 (s, 12H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.1, 123.6, 124.4, 127.1, 134.4, 137.5, 138.8, 139.7; FAB-MS: *m/z*: 1933.52 (±0.17) [M<sup>+</sup> + H]; C<sub>120</sub>H<sub>109</sub>S<sub>12</sub> erfordert 1933.52.

Synthese von **3**: **1** [12] (0.2 g, 0.28 mmol) und Natrium-3,5-dimethylphenolat (1.20 g, 9.8 mmol), hergestellt aus 3,5-Dimethylphenol und Natrium in absolutem Ethanol, wurden sieben Wochen in 20 mL wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 90 °C unter Stickstoff gerührt. Das Gemisch wurde hiernach in 350 mL Toluol gegeben und mit Wasser gewaschen (350 × 10 mL). Abziehen des Lösungsmittels ergab ein braunes Öl, das an Silicagel (Petroether(40–60)/Diethylether 97/3, trockene Säule) chromatographiert wurde. Man erhielt 88 mg (18%) **3** als gelbes Pulver, Schmp. 291–292 °C. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.00 (s, 72H), 6.04 (s, 24H), 6.40 (s, 12H); FAB MS: *m/z*: 1741 [M<sup>+</sup> + H].

Eingegangen am 15. Februar 1994 [Z 6693]

- [1] Siehe z.B.: a) *Inclusion Compounds*, Vol. 1–3 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, 1984; b) *Inclusion Compounds*, Vol. 4 + 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [2] R. Bishop, I. G. Dance in Lit. [1 b], Vol. 4, Kap. 1; *Top. Curr. Chem.* **1988**, *149*, 137.
- [3] T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 141; *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 148.
- [4] E. Weber in Lit. [1 b], Vol. 4, Kap. 5; E. Weber, M. Czugler, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *149*, 45; siehe auch F. Toda in Lit. [1 b], Vol. 4, Kap. 4.
- [5] D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. D. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1649.
- [6] H. R. Allcock in Lit. [1 a], Vol. 1, Kap. 8.
- [7] D. D. MacNicol, S. Swanson, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2969.
- [8] M. Farina in Lit. [1 a], Vol. 2, Kap. 3.
- [9] A. Collet in Lit. [1 a], Vol. 2, Kap. 4.
- [10] D. D. MacNicol in Lit. [1 a], Vol. 2, Kap. 5, S. 132; siehe auch A. A. Freer, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 261.
- [11] A. S. Jessiman, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, I. Vallance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1619.
- [12] T. Baird, J. H. Gall, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. R. Michie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1471.
- [13] W. Dong, T. Baird, J. R. Fryer, C. J. Gilmore, D. D. MacNicol, G. Bricogne, D. J. Smith, M. A. O'Keefe, S. Hövölmöller, *Nature (London)* **1992**, *355*, 605.
- [14] D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. D. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1649.
- [15] 1,4-Dioxan · **2**: Kristalldaten: C<sub>120</sub>H<sub>109</sub>S<sub>12</sub> · 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>, *M* = 2111.1, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , *a* = 17.094(6), *b* = 17.489(6), *c* = 23.987(6) Å, α = 74.63(2), β = 71.72(3), γ = 60.53(3)°, *V* = 5874(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.193 g cm<sup>-3</sup>, MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Zellparameter aus 25 Reflexen, θ = 11–15°, μ = 2.63 cm<sup>-1</sup>, *T* = 120 K, vier purpurfarbener Rhomben 0.5 × 0.5 × 0.4 mm<sup>3</sup>. Datensammlung: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, θ<sub>max</sub> = 27°, (ω – 2θ)-Abtastung; keine Absorptionskorrektur; 25554 unabhängige Reflexe, davon 14741 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)]. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst (SHELXS-86 [16]) und bezüglich *F* verfeinert. *R* = 0.097, *R*<sub>w</sub> = 0.129 für die 14741 beobachteten Reflexe. *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*). Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen gesetzt und nicht verfeinert. Die Sauerstoffatome der Dioxanmoleküle wurden wie Kohlenstoffatome behandelt. Ein Ringatom eines der Dioxanmoleküle wurde nicht lokalisiert. Die Dioxan-Wasserstoffatome wurden nicht in die Berechnungen einbezogen. Eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde mit dem NRC-Paket [17] durchgeführt. Andere Rechnungen stützten sich auf GX [18], das eine teilweise veränderte Version von ORTEP enthält [19]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. – 1,4-Thioxan · **2**: Kristalldaten: C<sub>120</sub>H<sub>109</sub>S<sub>12</sub> · 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OS, *M* = 2143.3, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , *a* = 17.250(4), *b* = 17.461(11), *c* = 24.046(10) Å, α = 74.32(4), β = 72.02(3), γ = 60.03(4)°, *V* = 5908(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.204 g cm<sup>-3</sup>.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86. Program for solution of crystal structures*, Universität Göttingen, 1986.
- [17] A. C. Larson, F. L. Lee, Y. Le Page, M. Webster, J. P. Charland, E. J. Gabe, *The NRCVAX Crystal Structure System*, Chemistry Division, NRC, Ottawa, Kanada.
- [18] P. R. Mallinson, K. W. Muir, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 51.
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP II. Report ORNL-3794*, 2. überarbeitete Aufl. und ergänzende Angaben, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1970.

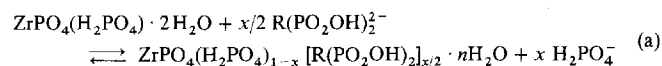
## Synthese und vorläufige Charakterisierung eines kovalent verstreuten Zirkoniumphosphat-diphosphonats mit Zwischenschicht-Mikroporosität\*\*

Giulio Alberti\*, Fabio Marmottini,  
Sonia Murcia-Mascarós und Riccardo Vivani

Die Fortschritte in der Chemie der γ-M<sup>IV</sup>-Phosphate (Verbindungen, die lange Zeit als M<sup>IV</sup>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O angesehen wurden, nunmehr aber als M<sup>IV</sup>PO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) · 2H<sub>2</sub>O formuliert werden)<sup>[1]</sup> und die Zunahme unseres Wissens über die Schichtstrukturen dieser Verbindungen<sup>[2]</sup> haben das Interesse an diesen Materialien wieder entfacht. Viele organische Derivate konnten in den letzten Jahren in topotaktischen Reaktionen, die den ursprünglich von Yamanaka<sup>[3]</sup> vorgeschlagenen ähneln, synthetisiert und charakterisiert werden<sup>[4]</sup>. Des weiteren hat uns der kürzliche Erfolg bei der Synthese eines mikroporösen, verstreuten Zirkoniumdiphosphonats mit Schichten vom α-Typ<sup>[5]</sup> ermutigt, die Synthese mikroporöser γ-Verbindungen zu versuchen.

Wir fanden, daß, während verstreute Verbindungen vom α-Typ nur durch direkte Synthese erhältlich sind, die kovalente Verstreubung beim γ-Typ einfacher durch eine topotaktische Reaktion zwischen γ-Zirkoniumphosphat (γ-ZrP, **1**) und einer geeigneten diphosphonigen Säure erreicht werden kann<sup>[6]</sup>. Zwar wiesen die ersten verstreuten γ-Verbindungen keine bedeutende Porosität auf, aber uns wurde sofort klar, daß der Mangel an Zwischenschicht-Mikroporosität seine Ursache sehr wahrscheinlich in der zu großen Zahl an Diphosphonatgruppen im Zwischenschichtbereich oder in ihrer zu geringen Länge hat. Deshalb wurde die teilweise Substitution des ursprünglich in den Schichten vorhandenen H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> durch eine längere, steife Diphosphonatgruppe, das Biphenyldiphosphonat, als Strebe systematisch untersucht. Wir hofften, stabile Phasen zu finden, deren Strebenkonzentration so gering ist, daß Zwischenschicht-Mikroporosität entstehen kann. Deshalb wurden aus **1** viele Proben mit einer wachsenden Konzentration an Streben hergestellt, die durch chemische Analyse<sup>[7]</sup> und Röntgenpulverbeugung<sup>[8]</sup> charakterisiert wurden. Die Ergebnisse für einige ausgewählte Proben (**2a–2e**) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Folgende allgemeine Zusammenhänge ergaben sich:

1) Liegt die topotaktische Substitution unterhalb von 50 %, so wird ein großer Teil der anfangs in der Lösung vorhandenen Diphosphonat-Ionen vom Festkörper aufgenommen und eine äquivalente Menge H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen an die Lösung abgegeben; insofern ähnelt diese topotaktische Reaktion einem Anionenaustauschprozeß, bei dem einwertige Anionen mit hoher Selektivität durch zweiwertige Anionen ersetzt werden [Gl. (a)]. Ge-



mäß der so formulierten Austauschreaktion ist der Ausdruck „prozentualer Verstreubungsanteil“ gleichbedeutend mit „prozentualer Anteil an topotaktischem Ersatz von H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> durch Diphosphonatgruppen“. Die in Tabelle 1 angegebenen *x*-Werte sind mit diesem prozentualen Anteil über einen Faktor von 100 verknüpft.

[\*] Prof. Dr. G. Alberti, Dr. F. Marmottini, Dr. S. Murcia-Mascarós, Dr. R. Vivani  
Dipartimento di Chimica, Università di Perugia  
via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia (Italien)  
Telefax: Int. + 75/585-5566

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero Università Ricerca Scientifica e Tecnologica gefördert.

Tabelle 1. Experimentelle Daten für ausgewählte Proben der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}[\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{PO}_2\text{OH})_2]_{x/2}$  2.

Produkt	Volumen [a] [mL]	Anzahl der aufgenom- menen Mole [b] [%]	x	n [c]	d [d] [Å]	d [e] [Å]
2a	94	94	0.28	3.1	16.4	16.3
2b	113	96	0.33	3.4	16.4	16.4
2c	126	90	0.34	3.1	16.7	16.4
2d	156	81	0.39	2.5	16.7	16.4
2e	188	77	0.44	2.7	17.0	16.7

[a] Volumen der 0.005 M Lösung der diphosphonigen Säure, die für die topotaktische Reaktion mit 1 g 1 eingesetzt wurde. [b] Prozentualer molarer Anteil der Diphosphonatgruppen, die aus der Lösung von 1 g 1 aufgenommen wurden. [c] Mole Wasser pro Mol Zr in Proben, die bei 90% rel.F. konditioniert wurden. [d] Schichtabstand von bei 90% rel. F. konditionierten Proben. [e] Schichtabstand von wasserfreien Proben bei 200 °C.

2) Der charakteristische Reflex bei 12.25 Å, der dem Schichtabstand von 1 entspricht<sup>[9]</sup>, verschwindet bereits bei sehr kleinen Verstreibungsanteilen ( $\leq 10\%$ ) völlig; parallel dazu wird eine hydratisierte Phase mit der Zusammensetzung  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}[\text{R}(\text{PO}_2\text{OH})_2]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  gebildet, wobei x einen Wert zwischen kleiner als 0.1 und 0.58 annimmt (der Schichtabstand feuchter Proben liegt zwischen 17.0 und 18.0 Å).

Die Proben wurden bei Raumtemperatur über gesättigter  $\text{BaCl}_2$ -Lösung bei etwa 90% relativer Feuchte (rel. F.) konditioniert, bevor der Wassergehalt ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) durch Dehydratisierung bei 200 °C bestimmt wurde. Die Stabilität der verstreuten Verbindungen gegenüber der Dehydratisierung wurde dann anhand der Veränderungen in den Röntgenbeugungsdiagrammen bei 200 °C bestimmt. Im Bereich zwischen 28 und 44% Verstreibungsanteil wird der Schichtabstand kaum durch die Dehydratisierung beeinflusst. Bei Verstreibungsanteilen  $< 25\%$  aber beobachtet man das Anwachsen der Intensität eines Reflexes bei 9.4 Å (charakteristisch für wasserfreies 1), begleitet von einer Abnahme der Intensität des entsprechenden Reflexes der wasserfreien verstreuten Phase (16.0–16.3 Å). Mit anderen Worten: Wenn weniger als ein Viertel der ursprünglich vorhandenen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen ersetzt wird, scheint die verstreute Phase nur in Gegenwart von eingelagertem Lösungsmittel stabil zu sein; wird das Wasser entfernt, so entstehen zwei nicht mischbare feste Phasen, nämlich wasserfreies 1 und die wasserfreie verstreute Phase. Bei Verstreibungsanteilen  $> 25\%$  lassen sich dagegen stabile Verbindungen auch ohne Zwischenschichtwasser erhalten.

Bedenkt man, daß die Mikroporosität mit zunehmender Verdünnung der Streben anwachsen sollte, so ist zu erwarten, daß die maximale Zwischenschicht-Mikroporosität bei der kleinsten Konzentration an Streben auftritt, die noch die Stabilität der wasserfreien Phase gewährleistet, also bei etwa 25–28% Verstreibungsanteil. Die Bestimmung des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche wasserfreier Proben mit unterschiedlichen prozentualen Verstreibungsanteilen ergab, daß die größten Werte (ca.  $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bzw. ca.  $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) tatsächlich beim erwarteten Verstreibungsanteil auftreten (Abb. 1). Des weiteren zeigt die Auftragung des differentiellen Porenvolumens nach Horvath und Kawazoe<sup>[10]</sup> für die Probe 2a (Abb. 2) eine enge Verteilung der Mikroporengröße mit einem mittleren Durchmesser von 5.8 Å an<sup>[11]</sup>.

Die thermische Stabilität wurde thermogravimetrisch und durch die Analyse der austretenden Gase sowie röntgenpulverdiffraktometrisch mit einer Hochtemperaturkamera bestimmt. Der Gewichtsverlust unterhalb von 200 °C ist nur auf Hydratwasser zurückzuführen. Bei Temperaturen oberhalb von 220 °C werden, wie die Analyse der austretenden Gase zeigte, die organischen Streben sogar in einer inerten Atmosphäre zersetzt. An

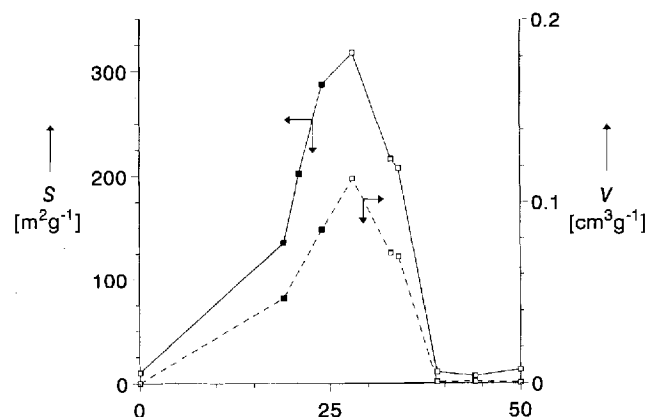


Abb. 1. Mikroporenvolumen  $V$  und spezifische Oberfläche  $S$  in wasserfreien Proben als Funktion des prozentualen Verstreibungsanteils (unten aufgetragen). □ und ● beziehen sich auf ein- bzw. zweiphasige Systeme.

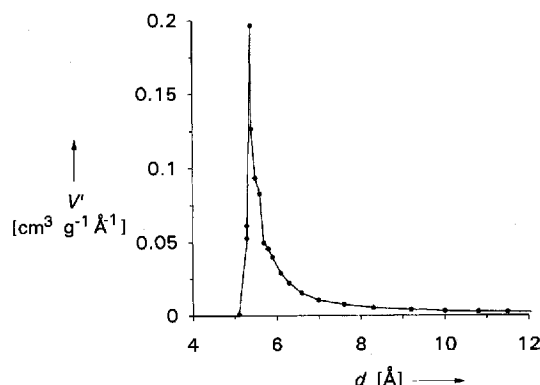


Abb. 2. Differentielles Porenvolumen  $V'$  als Funktion des Porendurchmessers  $d$  für die Probe 2a.

Luft ist das Endprodukt in allen Fällen kubisches  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , so daß der gesamte Gewichtsverlust der Proben aus ihren anfänglichen Zusammensetzungen berechnet werden kann. Im allgemeinen war die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten gut. Beispielfhaft sei in Abbildung 3 die Thermogravimetrie-Kurve der Probe 2a gezeigt. Leider reichte die Kristallinität dieser Probe nicht aus, um eine zweifelsfreie Bestimmung ihrer Gitterkonstanten zu ermöglichen. Wir ver-

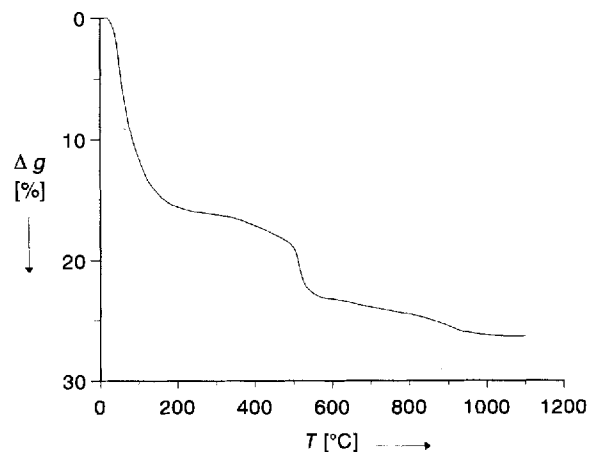


Abb. 3. Thermogravimetrie-Kurve (Heizgeschwindigkeit:  $5 \text{ K min}^{-1}$ , Luftstrom) der Probe 2a (vorher bei 90% rel. F. konditioniert). Der gesamte Gewichtsverlust  $\Delta g$  (25.9%) stimmt gut mit dem aus der Zusammensetzung erwarteten Wert (25.4%) überein.

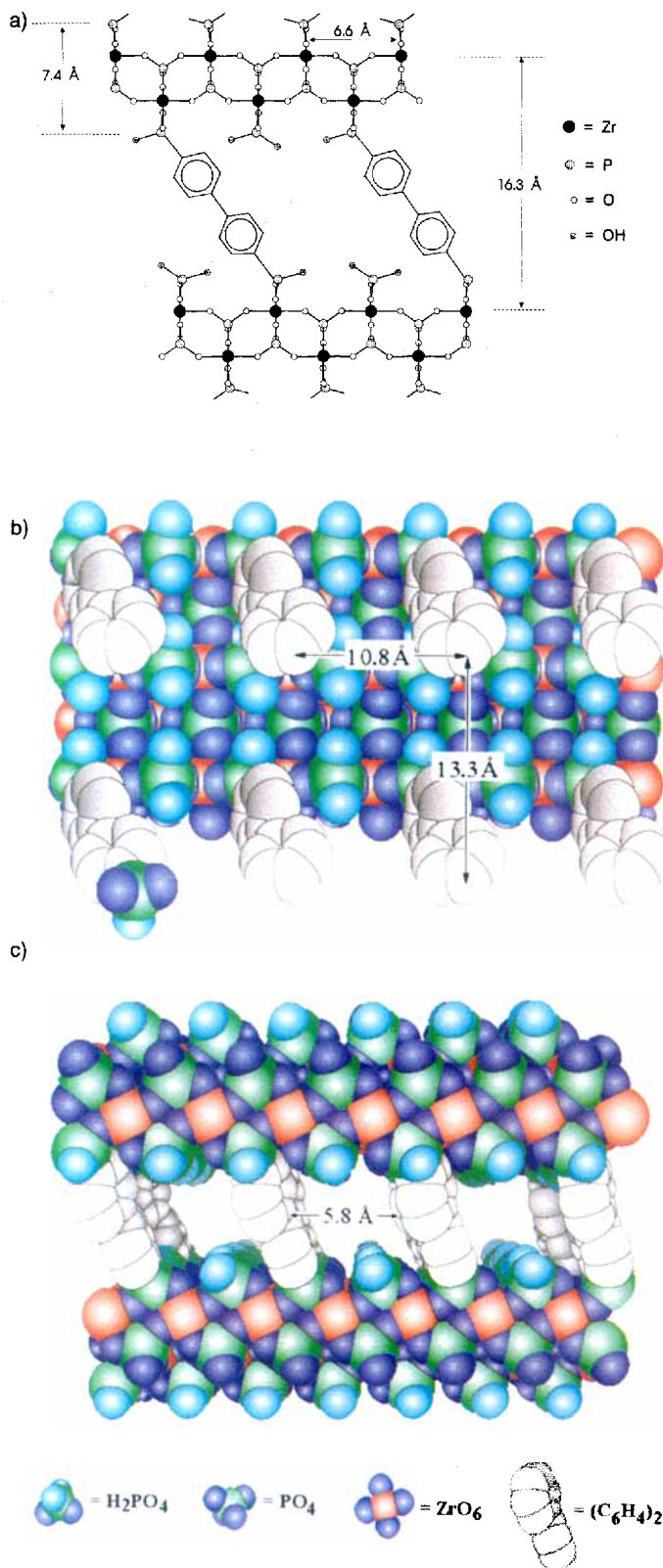


Abb. 4. Rechnerisch ermittelte Modelle: a) Schematische Darstellung zweier Schichten vom  $\gamma$ -Typ, die kovalent mit 4,4'-Biphenyldiphosphonatgruppen verstrebt sind. Der experimentell bestimmte Schichtabstand der Probe **2a** (16.3 Å) stimmt mit dem aus diesem Modell abgeleiteten Wert überein, wenn die Diphosphonatgruppen mit einem Winkel von ca. 60° zwischen die Schichten eingeschoben werden. b) Aufsicht auf eine Schicht vom  $\gamma$ -Typ, in der 25% der  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Gruppen durch regelmäßig angeordnete 4,4'-Biphenyldiphosphonatgruppen ersetzt wurden. Die meisten der zu den Biphenylgruppen gehörenden  $\text{O}_2\text{POH}$ -Gruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen. c) Die Seitenansicht der verstreuten  $\gamma$ -Verbindung mit der idealen Zusammensetzung  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.75}[\text{R}(\text{PO}_2\text{OH})_2]_{0.125}$  zeigt den freien Raum zwischen den Streben.

suchten deshalb, diese Probe unter hydrothermalen Bedingungen (Bombe) bei 215 °C innerhalb von sechs Tagen zu rekristallisieren, aber einwandfreie Gitterkonstanten ließen sich auch dann nicht erhalten. So versuchten wir, ob sich ein thermisch stabileres verstreutes Derivat von **1** wie das bereits beschriebene<sup>[6]</sup>  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.06}[\text{C}_4\text{H}_8(\text{PO}_2\text{OH})_2]_{0.47} \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$  rekristallisieren ließe. In diesem Fall konnte tatsächlich ein beträchtliches Anwachsen der Kristallinität erreicht werden, da es möglich war, die Behandlung sechs Tage lang bei 250 °C durchzuführen; danach wurden folgende Gitterkonstanten erhalten: orthorhombisch,  $a = 5.382$ ,  $b = 6.625$ ,  $c = 13.017$  Å. Da die Werte für  $a$  und  $b$  denen des ursprünglichen **1** ( $a = 5.386$ ,  $b = 6.636$  Å) stark ähneln, kann man folgern, daß sich das anorganische Gerüst der  $\gamma$ -Schichten kaum ändert; dies gilt nicht nur für den Ersatz des ursprünglich vorhandenen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  durch Monophosphonate<sup>[4]</sup>, sondern auch für die Verstrebung mit Diphosphonatgruppen.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden mit dem Computer Strukturmodelle erzeugt (Abb. 4) und dabei folgendes eingesetzt: a) die  $a$ - und  $b$ -Parameter der ursprünglichen  $\gamma$ -Schicht, b) eine reguläre Verteilung der Streben, die zu 25%  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Gruppen ersetzt haben, c) die berechnete Länge der Diphosphonatgruppen und d) der experimentell bestimmte Schichtabstand der Probe **2a**. Der Abstand zwischen benachbarten Streben stimmt gut mit dem Wert überein, der sich aus der Messung der Porenoberfläche ableiten läßt. Außerdem können alle Röntgenreflexe der Probe **2a** für eine monokline Elementarzelle, die der aus dem Modell abgeleiteten ähnelt, indiziert werden:  $a = 10.750$ ,  $b = 13.220$ ,  $c = 16.723$  Å;  $\beta = 98.451^\circ$ . Zusammen mit den mikroporösen verstreuten Verbindungen vom  $\alpha$ -Typ, die kürzlich erhalten wurden<sup>[5]</sup>, eröffnen die hier vorgestellten Schichtstrukturen mit kovalenter Verstrebung durch organische Gruppen eine Alternative für die Herstellung neuer Molekularsiebe und/oder formselektiver Katalysatoren.

### Experimentelles

**2a–2e:** Es wurde jeweils 1 g **1** (Teilchengröße 0.5–10 µm) vier Tage lang unter Schütteln bei 75 °C mit verschiedenen Volumina (siehe Tabelle 1) einer 0.005 M Lösung von 4,4'-Biphenyldiphosphoniger Säure **3** in Wasser/Aceton (1/1) behandelt. Die Festkörper wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit 75 mL Wasser/Aceton gewaschen.

**1** und **3** wurden wie in Lit. [9] bzw. [12] beschrieben hergestellt.  $^{31}\text{P}$ -NMR (200 MHz, 50 mg der Verbindung gelöst in 1 mL 2 M HF in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta(3) = 19.5$  (br. m, PCH(Ar));  $\delta(1) = 4.3$  (s); die Verschiebungen beziehen sich auf den externen Standard  $\text{D}_3\text{PO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Die Oberflächenbestimmung wurde mit dem Micromeritics-ASAP-2010-Micropore-System, die Analyse der austretenden Gase mit einer Stanton-Thermowaage, gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ThermoLab Fisons), durchgeführt.

Eingegangen am 12. November 1993,  
ergänzte Fassung am 28. März 1994 [Z 6496]

- [1] A. Clearfield, R. H. Blessing, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2249; S. Yamanaka, M. Tanaka, *ibid.* **1979**, *41*, 45.
- [2] N. J. Clayden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1877; A. Christensen, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, G. Alberti, N. Nielsen, M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* **1980**, *44*, 865.
- [3] S. Yamanaka, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2811; S. Yamanaka, K. Sakamoto, M. Hattori, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2067.
- [4] G. Alberti, M. Casciola, R. K. Biswas, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 207; G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, R. K. Biswas, *React. Polym.* **1992**, *17*, 245; G. Alberti, R. Vivani, R. K. Biswas, S. Murcia-Mascarós, *ibid.* **1993**, *19*, 1; G. Alberti, M. Casciola, R. Vivani, R. K. Biswas, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4250.
- [5] G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357.
- [6] G. Alberti, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 187.
- [7] Für die Bestimmung der Zusammensetzung wurden, wie früher beschrieben [6], Mittelwerte (NMR, Elementaranalyse) verwendet.

- [8] Die Schichtabstände wurden aus dem ersten Reflex in den Röntgenpulverbeugungsdiagrammen abgeleitet.
- [9] G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola, *React. Polym.* **1989**, *11*, 245.
- [10] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.
- [11] Spezifische Oberflächen wurden mit der BET-Methode untersucht. Mesoporen wurden wegen der Reversibilität der Adsorptionsisothermen ausgeschlossen. Angaben über die Volumina der Mikroporen wurden sowohl aus dem t-Plot als auch aus der Horvath-Kawazoe-Analyse erhalten. Die Proben wurden zuvor bei  $10^{-5}$  Torr entgast. Kristallines **1** wurde als nichtporöses Referenzmaterial verwendet.
- [12] G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, P. Zappelli, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *233*, 95.

## Molekulare Erkennung von $C_{60}$ mit $\gamma$ -Cyclodextrin\*\*

Zen-ichi Yoshida\*, Hideko Takekuma, Shin-ichi Takekuma und Yoshiharu Matsubara

Seitdem  $C_{60}$ , das wir als fußballartiges Molekül, basierend auf dem Konzept der Superaromatizität, vorausgesagt haben<sup>[1a]</sup>, in größeren Mengen hergestellt werden kann<sup>[1b]</sup>, gilt unser größtes Interesse im Zusammenhang mit biomimetischen Untersuchungen von Enzymen<sup>[2, 3]</sup> der molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch hydrophobe Taschen an aktiven Stellen von Enzymen und seinen so hervorgerufenen biologischen Wirkungen<sup>[4]</sup>.

Kürzlich wurde über eine sehr interessante Inhibierung einer HIV-1-Protease durch  $C_{60}$ -Derivate berichtet<sup>[5]</sup>. Am Beispiel der Wechselwirkung des  $C_{60}$ -Moleküls mit dem zylindrischen, hydrophoben Hohlraum des  $\gamma$ -Cyclodextrinmoleküls in einem Komplex, der aus  $C_{60}$  und  $\gamma$ -Cyclodextrin ( $\gamma$ -CyD) in Wasser gebildet wird, haben wir uns grundlegend mit der molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch Wirtmoleküle beschäftigt. Eine solche Gast-Wirt-Wechselwirkung wird im allgemeinen im Gleichgewichtszustand in Lösung untersucht, wobei allerdings Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen können. Um dies auszuschließen, sollten die Untersuchungen nur mit einem stabilen  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplex definierter Zusammensetzung durchgeführt werden. Daher versuchten wir, einen solchen Komplex herzustellen; die Bildung eines instabilen Komplexes undefinierter Zusammensetzung ist beschrieben<sup>[7]</sup>. Die ersten Untersuchungen zur Komplexbildung, bei denen Fullerene in Toluol und Cyclodextrine in Wasser gelöst wurden, ergaben zum einen, daß nur  $\gamma$ -CyD aus der Reihe der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -CyDs diesen Komplex bildet, und zum anderen, daß  $\gamma$ -CyD nur  $C_{60}$  in einer Lösung von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  erkennt. Letzteres ist besonders interessant, da das  $\gamma$ -CyD-Molekül wegen der Größe seines Hohlraums (Durchmesser der kreisförmigen Öffnung 9 Å) sowohl den  $C_{60}$ -Fußball (Durchmesser 7 Å) als auch den  $C_{70}$ -Rugbyball (Durchmesser am Äquator 7 Å, Polabstand 8 Å) einlagern könnte.

Wir beschreiben nun die erstmalige Synthese eines stabilen, wasserlöslichen  $C_{60}/\gamma$ -CyD(1:2)-Komplexes („zweifach überdachtes Buckminsterfulleren“) und die spektroskopischen Un-

tersuchungen zur Aufklärung der molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch  $\gamma$ -CyD.

Das Verfahren zur Herstellung (vgl. *Experimentelles*<sup>[6, 7]</sup>) des stabilen Komplexes (Proben **A**, **B** und **C**) weist folgende Eigenschaften auf: 1) Eine effiziente Bildung des Komplexes wird dadurch ermöglicht, daß  $C_{60}$  aus der Toluollösung in die wäßrige  $\gamma$ -CyD-Phase überführt wird, wobei man die ungewöhnlich große Löslichkeitsabnahme von  $C_{60}$  in Toluol bei Erwärmung auf 118 °C<sup>[8, 9]</sup> nutzt. 2) Die Wechselwirkungen zwischen einem  $C_{60}$ - und einem  $\gamma$ -CyD-Molekül werden durch die Dehydratisierung des hydratisierten Komplexes im Vakuum und durch Erhitzen verstärkt. Die so erhaltenen Proben **A**, **B** und **C** lassen sich in kristalliner Form ohne Zersetzung aufbewahren. In wäßriger Lösung weisen sie unterschiedliche Stabilitäten auf. Nach 10 h in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur beginnt Probe **A**, aus dem Komplex  $C_{60}$  abzuspalten. Dagegen sind die Komplexe **B** und **C** in wäßriger Lösung mindestens ein bzw. drei Tage stabil. Insbesondere Probe **C** kann daher für Untersuchungen zur molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch  $\gamma$ -CyD verwendet werden.

Eine Kristallstrukturanalyse des  $C_{60}/\gamma$ -CyD(1:2)-Komplexes ( $[\alpha]_D^{20} = +126$ , Probe **C**) konnte noch nicht durchgeführt werden, da die Herstellung von Einkristallen bisher nicht gelang. Aus dem  $^1\text{H}$ - und dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie der Elementaranalyse folgt für den Komplex eine zweifach überdachte Struktur (Abb. 1). Belegt wird die molekulare Erkennung durch die von den Proben **A**, **B** und **C** in wäßriger Lösung (pH = 6.8) bei 25 °C aufgenommenen CD-Spektren (Abb. 2). Diese weisen auf eine Chiralitätsinduktion von einem Wirt- ( $\gamma$ -CyD) auf ein Gastmolekül ( $C_{60}$ ) hin, denn  $C_{60}$  ist ein Chromophor, aber achiral,  $\gamma$ -CyD ist hingegen chiral, aber kein Chromophor. Sowohl die positiven (besonders die bei 258 nm), als auch die negativen CD-Banden (besonders die bei 230 nm) werden mit zunehmender Dehydratisierung des

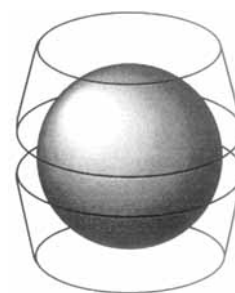


Abb. 1. Modell des  $C_{60}/\gamma$ -CyD(1:2)-Komplexes („zweifach überdachtes Buckminsterfulleren“).

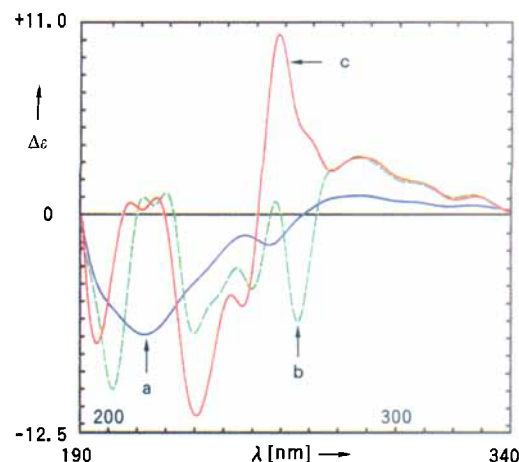


Abb. 2. CD-Spektren des  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplexes in wäßriger Lösung bei 25 °C (pH = 6.8, Konzentration: 1.0 mg mL<sup>-1</sup>, Länge der Meßzelle: 1 mm); a) Probe **A** (ohne Gefriertrocknung):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 212.4, 255.2, 287.4, 305.6, 326.2; b) Probe **B** (nach Gefriertrocknung):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 201.4, 211.8, 219.6, 229.6, 238.4 sh, 249.8, 257.6, 265.8, 276.2 sh, 286.2, 307.6, 326.0; c) Probe **C** (nach Gefriertrocknung und Trocknung bei 55 °C (24 h)):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 195.6, 207.0, 216.0, 230.5, 246.0, 257.9, 268.8 sh, 287.3, 307.6, 327.2.

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, H. Takekuma, Prof. Dr. S. Takekuma, Prof. Dr. Y. Matsubara  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering  
Kinki University  
3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka 577 (Japan)  
Telefax: Int. + 6/727-4301

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research Nr. 05453131) gefördert.