

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Cyclodextrin-Komplexe hochgeladener Metall-Kationen

Johannes M. Ihringer

aus

München

2006

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 28. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 15. August 2006

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Klüfers', written in a cursive style.

Dissertation eingereicht am:	15. September 2006
1. Gutachter:	Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter:	Prof. Dr. Ingo Lorenz
Mündlichen Prüfung am:	3. November 2006

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis März 2006 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Inhalt	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
Abkürzungen und Akronyme	vii
Abstract	viii
1 Einleitung	1
1.1 Deprotonierte Polyole als Komplexliganden	1
1.2 Cyclodextrine als Chelatliganden im wässrigen Medium	4
1.3 Zinn(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden	6
1.4 Blei(IV) als Zentralmetall	10
1.5 Zielsetzung dieser Arbeit	12
2 Ergebnisse	13
2.1 ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen	13
2.1.1 Allgemeines	13
2.1.2 Zinn(IV)-Catecholato-Komplexe	15
2.1.3 Zinn(IV)-1,2-Ethandiolato-Komplexe	18
2.1.4 Umsetzungen mit Anhydroerythrit, <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol und <i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	20
2.1.5 Zinn(IV)-Komplexe mit Pyranosidoliganden	26
2.1.6 Zinn(IV)-Komplexe mit Cyclodextrinliganden	28
2.1.7 Zusammenfassung der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen	30
2.2 Kristallstrukturen von Zinn(IV)-Cyclodextrin-Komplexen	32
2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH-}_2\text{)}_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1)	32
2.2.2 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH-}_2\text{)}_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{EtOH}$ (2)	36
2.3 Zinn(IV)-Komplexe mit Hydroxycarboxylatoliganden	40
2.3.1 Spektroskopische Untersuchungen	40
2.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ethanol}$ (3)	41
2.4 Umsetzungen von Zinn(IV)-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln	44
2.4.1 Übersicht über durchgeführte Reaktionen	44
2.4.2 Die Kristallstruktur von Dichloridodiphenylbis(pyridin)zinn(IV) (4)	45
2.5 Blei(IV)-Cyclodextrinato-Komplexe	47
2.5.1 Umsetzungen mit Diolatoliganden	47
2.5.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Pb}(\alpha\text{-CDH-}_2\text{)}_3]$ (5)	48

2.5.3	Die Kristallstruktur von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$ (6)	51
2.6	Einlagerungsverbindungen in Blei(II)-Cyclodextrinato-Komplexe.....	55
2.6.1	Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7).....	56
2.6.2	Einlagerung aliphatischer Verbindungen	58
2.6.3	Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).....	60
3	Diskussion	62
3.1	Zinn(IV) als Zentralmetall: ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	62
3.2	Zinn(IV)-Cyclodextrin-Komplexe	64
3.3	Komplexierung von Blei(IV) durch Cyclodextrin	66
3.4	Vergleich der Komplexzentren Blei(IV), Zinn(IV), Germanium(IV) und Mangan(IV)	68
3.5	Blei(II)-Einlagerungs-Verbindungen	70
4	Zusammenfassung.....	72
5	Experimenteller Teil	73
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	73
5.2	Verwendete Geräte.....	74
5.3	Edukte, Lösemittel und Reagenzien.....	74
5.4	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Ausgangsstoffe	76
5.4.1	Darstellung von Natriumhexahydroxidoplumbat aus Bleitetraacetat	76
5.4.2	Darstellung von Natriumhexahydroxidoplumbat aus Bleidioxid	77
5.4.3	Darstellung von Kaliumhexahydroxidostannat	78
5.4.4	Darstellung von Natriumhexahydroxidostannat	79
5.4.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2-Anhydroerythritol.....	80
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen	81
5.5.1	Darstellung von $[\{\text{K}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH}_{-2})_3\}\} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1)	81
5.5.2	Darstellung von $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\} \{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{EtOH}$ (2).	82
5.5.3	Darstellung von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$	83
5.5.4	Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_3] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (3).....	84
5.5.5	Darstellung von $[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2(\text{py})_2]$ (4).....	85
5.5.6	Darstellung von $\text{Na}_2[\Lambda\text{-Pb}(\alpha\text{-CDH}_{-2})_3] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (5)	86
5.5.7	Darstellung von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$ (6)	86
5.5.8	Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Benzonitril}$ (7).....	87
5.5.9	Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Hexan}$ (8).....	88
5.5.10	Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 1,8\text{-Diaminooctan}$	89
5.5.11	Einlagerung von 1,8-Diaminooctan und Zugabe von 2,4-Dinitrofluorbenzol	89
5.6	^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen	90

5.6.1	Brenzcatechin	90
5.6.2	1,2-Ethandiol	91
5.6.3	Anhydroerythrit	91
5.6.4	<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol.....	92
5.6.5	<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	93
5.6.6	Methyl- α -D-glucopyranosid.....	93
5.6.7	Cyclodextrine.....	94
5.6.8	Methyl- α -D-mannopyranosid.....	94
5.6.9	1,3-Cyclohexandiol.....	95
5.6.10	Titration von $K_2[Sn(\alpha\text{-CDH}_2)_3]$ mit Salzsäure.....	95
5.7	Umsetzungen mit Hydroxycarbonsäuren.....	96
5.7.1	Umsetzung von L-(+)-Weinsäure mit Zinntetrachlorid	96
5.7.2	Umsetzung von $SnCl_4$ mit D/L-Milchsäure.....	96
5.7.3	Umsetzung von $SnCl_4$ mit Glykolsäure.....	97
5.8	Vorbereitung und Aufnahmen der NMR-Spektren.....	98
5.9	Kristallstrukturbestimmungen.....	98
6	Anhang	100
6.1	Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.....	100
6.2	Ausgewählte NMR-Spektren	105
6.3	Abbildung der Kristallstrukturen	108
7	Literatur.....	116

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Polyolato-Metall-Komplexe $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\beta\text{-D-ManfH}_5)]^{3-}$	2
Abbildung 1.2: Kristallstruktur von γ -Cyclodextrin.	4
Abbildung 1.3: Reaktionsprodukt aus α -Cyclodextrin, Mangan(II)-nitrat und Lithiumhydroxid in wässriger Lösung	6
Abbildung 1.4: Strukturell charakterisierte vier- und fünffach koordinierte Zinn(IV)-Komplexe. Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3- <i>O</i> -dibutylstannylene- α -D-mannopyranosid und Dibenzoylmethanatotriphenylzinn(IV).....	7
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Komplexspezies in Lösung: Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe.	13
Abbildung 2.2: Diol- und Kohlenhydrate der ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen in wässriger Lösung.....	14
Abbildung 2.3: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Brenzcatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat.	16
Abbildung 2.4: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Brenzcatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat.	17
Abbildung 2.5: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von 1,2-Ethandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat.	19
Abbildung 2.6: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat.	20
Abbildung 2.7: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat.	22
Abbildung 2.8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von racemischen <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat.	23
Abbildung 2.9: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von racemischen <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat.	24
Abbildung 2.10: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von racemischen <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 5:1.....	25
Abbildung 2.11: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Methyl- α -D-Glucopyranosid mit Kaliumhexahydroxidostannat.	27
Abbildung 2.12: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von α -Cyclodextrin mit Kaliumhexahydroxidostannat.	28
Abbildung 2.13: Verzerrung des Oktaeders. Idealer Oktaeder von $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ und Ausschnitt aus $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Sn}^{\text{IV}}(\beta\text{-CDH}_2)_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$	31
Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines α -Cyclodextrin-Ringes von 1 . Eingezeichnet sind die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände (in pm) benachbarter Anhydroglucoseeinheiten.	33
Abbildung 2.15: SCHAKAL-Darstellung des komplexen Anions in 1 entlang [001].....	34
Abbildung 2.16: SCHAKAL-Darstellung von 1 entlang [010].....	35
Abbildung 2.17: SCHAKAL-Darstellung von 2 entlang [001].....	37
Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des β -Cyclodextrin-Ringes. Eingezeichnet sind jeweils die Sauerstoff-Abstände benachbarter Anhydroglucoseeinheiten.....	38

Abbildung 2.19: Ausschnitt von 2 entlang [001]. Koordinationspolyeder mit Kantenlängen, Abständen und Winkeln im Oktaeder.....	39
Abbildung 2.20: SCHAKAL-Darstellung eines Cyclodextrin-Ringes aus 2 entlang [010].	39
Abbildung 2.21: SCHAKAL-Darstellung der Elementarzelle von 3 entlang [100].	42
Abbildung 2.22: Ausschnitt aus dem Koordinationspolyeder von 3 entlang [001].	43
Abbildung 2.23: Edukte der Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln: Zinntetrachlorid, Phenyltrichlorostannan, Biphenyldichlorostannan, Triphenylchlorostannan.	44
Abbildung 2.24: SCHAKAL-Darstellung von 4	46
Abbildung 2.25: DIAMOND-Darstellung des komplexen Anions von 5	49
Abbildung 2.26: SCHAKAL-Darstellung eines α -Cyclodextrin-Moleküls aus 5 . Atome	50
Abbildung 2.27: SCHAKAL-Darstellung von 6 entlang [100].	52
Abbildung 2.28: Schematische Darstellung der Sauerstoff-Abstände (pm) benachbarter Anhydroglucoseeinheiten von 6	53
Abbildung 2.29: SCHAKAL-Darstellung eines Cyclodextrin-Ringes von 6 mit Blick senkrecht zur dreizähligen Drehachse.....	54
Abbildung 2.30: Molekülstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2]$ Aufsicht und Seitenansicht.	55
Abbildung 2.31: SCHAKAL-Darstellung von 7 in der Aufsicht und Seitenansicht.	57
Abbildung 2.32: Darstellung der symmetrieeerzeugten Benzonitril-Lagen.	58
Abbildung 2.33: Schema der Rotaxan-Darstellung.	59
Abbildung 2.34: SCHAKAL-Darstellung von 8 in der Aufsicht. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).	61
Abbildung 3.1: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungsbereiche sauerstoffhaltiger Zinn(IV)-Chelatkomplexe in wässrig-alkalischer Lösung.	62
Abbildung 3.2: Das $[\text{M}^{\text{IV}}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3]^{2-}$ -Motiv sowie drei Li^+ -Gegenionen.....	64
Abbildung 3.3: Vergleich der Koordinationspolyeder.....	67
Abbildung 3.4: Ausschnitt aus der Bindungsstelle zwischen Metallzentrum und Diolatoligand.	69
Abbildung 6.1: Symmetriesymbole, die zur Darstellung der Elementarzellen verwendet wurden. ..	100
Abbildung 6.2: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von 1,3-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1.	105
Abbildung 6.3: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Brenzkatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1.	106
Abbildung 6.5: Kristallisationspilz (links) und H-Rohr (rechts).	107
Abbildung 6.6: Glaskapillare auf Messingpin vor der Messung mit eingesetztem Kristall und Glasstopfen und Vergrößerung der eingesetzten Kristalle.	107
Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von 1 in der Raumgruppe $P6_3$ mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3$	108
Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von 2 in der Raumgruppe $P6_3$ mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. ..	109
Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von 3 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	110
Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von 4 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	111
Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von 5 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	112
Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von 6 in der Raumgruppe $P6_3$ mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3$	113

Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von 7 in der Raumgruppe <i>I</i> 222 mit Projektion entlang $[0\bar{1}0]$.	114
Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von 8 in der Raumgruppe <i>I</i> 222 mit Projektion entlang $[0\bar{1}0]$.	115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der Cyclodextrin-Zinn(IV)-Komplexe.	29
Tabelle 2.2: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der Komplexspezies in Lösung bei pH 11.5.	30
Tabelle 2.3: Vergleich der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen ausgewählter Zinn(IV)-Komplexe mit Abständen und Winkeln aus der Röntgenstrukturanalyse.	31
Tabelle 2.4: Abstände und Winkel mit Standardabweichungen des Koordinationspolyeders von 1 .	34
Tabelle 2.5: Abstände und Winkel des Koordinationspolyeders 2 . Symmetrieschlüssel.	37
Tabelle 2.6: Übersicht über ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der Umsetzung von Zinntetrachlorid mit Hydroxycarbonsäuren.	40
Tabelle 2.7: Abstände und Winkel des Koordinationspolyeders von 3 .	43
Tabelle 2.8: Abstände und Winkel in 4 aus der Röntgenstrukturanalyse. Standardabweichung der letzten Dezimalstelle in Klammern.	46
Tabelle 2.9: Vergleich der Kristallstrukturdaten von $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ mit $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.	47
Tabelle 2.10: Ausgewählte Abstände und Winkel in 5 aus der Röntgenstrukturanalyse. Symmetrieschlüssel.	50
Tabelle 2.11: Ausgewählte Abstände und Winkel in 6 aus der Röntgenstrukturanalyse. Standardabweichungen in Klammer. Symmetrieschlüssel.	53
Tabelle 2.12: Pb-Pb-Abstände der Einlagerungsverbindung von 7 im Vergleich zur freien Wirtsverbindung. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Symmetrieschlüssel.	56
Tabelle 5.1: Verwendete Edukte.	74
Tabelle 6.1: Übersicht über die Archivierungskürzel der im Arbeitskreis Klüfers hinterlegten Datensätze der Kristallstrukturen.	100
Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von $[\text{K}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1) und $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$ (2).	101
Tabelle 6.3: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3)_3]$ (3) und $[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2\text{Py}_2]$ (4).	102
Tabelle 6.4: Kristallographische Daten von $[\text{Na}_2\{\Lambda\text{-Pb}(\alpha\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (5) $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$ (6).	103
Tabelle 6.5: Kristallographische Daten von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})] \cdot \text{Benzonitril}$ (7) und $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})] \cdot \text{Hexan}$ (8).	104

Abkürzungen und Akronyme

acac	Acetylacetonat
CD	Cyclodextrin
cat	Catecholat
CIS	coordination induced shift
δ	chemische Verschiebung in ppm
ox	Oxalat
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
σ_{90}	Standardabweichungen aller 90°-Winkel in einem Koordinationsoktaeder
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
THF	Tetrahydrofuran

Abstract

The use of carbohydrates as ligands in coordination chemistry is an important area of research with many potential applications. Few studies have been done on the complexation behaviour of main group metals under aqueous conditions.

In this thesis the complexation of carbohydrates in the presence of tin(IV) and lead(IV) central metals in aqueous solution was studied. Tin(IV) was investigated using ^{119}Sn NMR techniques. It could be shown that a mixture of hexahydroxidostannate and the threefold amount of ethanediol forms a mixture of heteroleptic mono- and bis-(ethanediolato)hydroxidostannates and homoleptic tris(ethandiolato)stannate. In contrast to these observations, the threefold amount of β -cyclodextrin with hexahydroxidostannate(IV) showed a single signal, whose chemical shift indicates a new, hexacoordinate, tin-containing species. When using lithium as a counterion, crystals suitable for X-ray diffraction grew over the course of one week. The results from the structural analysis were consistent with the spectroscopic results and show a supramolecular assembly with threefold rotational symmetry that consists of three components: three β -cyclodextrin dianions, three tetrahedral tetraaqualithium cations and the tetravalent metal center.

Attempts to prepare chelates using lead(IV) as the central metal by adding potential chelators such as oxalate, catecholate, or glycosides to hexahydroxidoplumbat(IV) solutions result in the formation of decomposition products. Surprisingly, β -cyclodextrin could avoid decomposition and formed single crystals. X-ray analysis of the product showed lead(IV) complexed by three cyclodextrin dianions isotypic to the tin(IV)-cyclodextrin complex. It is the first described carbohydrate-lead(IV) complex.

It could be shown, that the functional groups of the oligosaccharide cyclodextrin are able to assemble into a nanoscaled trimer that provides a mononuclear binding site for high valent metal centers. These findings may be helpful to develop other cyclodextrin-metal complexes with metals which show catalytic activity. One possible use for the developed system could be the treatment of heavy-metal-contaminated water.

1 Einleitung

1.1 Deprotonierte Polyole als Komplexligenanden

Kohlenhydrate wie Rohrzucker, Traubenzucker, Stärke und Cellulose gehören zu den nachwachsenden Rohstoffen. Sie bilden die Substanzklasse mit dem größten Gewichtsanteil in der Biosphäre und stehen dadurch in großer Menge und kostengünstig zur Verfügung. Allerdings sind Kohlenhydrate aufgrund ihrer zahlreichen funktionellen Gruppen chemisch schwer handhabbar. Die Weiterverarbeitung der Kohlenhydrate zu neuen Verbindungen ist eine Herausforderung für Forschung und Wissenschaft. Herkömmliche Labormethoden erfordern bei der Umsetzung von Kohlenhydraten eine aufwändige Schutzgruppenchemie in organischen Lösungsmitteln. In der Natur hingegen findet die Umsetzung der Kohlenhydrate, wie zum Beispiel der Abbau von Stärke zu kurzkettigen Polysacchariden, durch Enzyme in wässriger Umgebung statt. Häufig werden daher Enzyme für die „Veredelung“ der Kohlenhydrate eingesetzt, welche die polyfunktionalen Kohlenhydrate umsetzen können. So wird Maisstärke im Tonnenmaßstab unter Bildung von Cyclodextrinen enzymatisch gespalten.^[1,2]

Eine Zielsetzung der modernen Chemie ist die Übertragung der in der Natur vorkommenden Synthesen in den Labormaßstab. Dadurch können Produkte unter möglichst geringem Einsatz von Hilfschemikalien und Energie erhalten werden.^[3] Durch Komplexierung von Metallen an Kohlenhydrate, angelehnt an die Funktionsweise der Metalloenzyme, ist eine wirkungsvolle Methode gefunden worden, die Polyfunktionalität der Kohlenhydrate einzuschränken. Zur Darstellung der Komplexverbindungen werden Diol-, Polyol- und Kohlenhydratliganden mit Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufe in Wasser zur Reaktion gebracht. Bis vor wenigen Jahren beschränkte sich die Untersuchung von Kohlenhydraten und Zuckeralkoholen als Liganden auf sehr wenige Beispiele, so dass gemeinsame Aspekte dieses Koordinationsmusters nicht erkannt werden konnten.^[4] In letzter Zeit lieferte sowohl die spektroskopische als auch die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung neuer Polyolato-Metallkomplexe Daten über Komplexspezies in Lösung und Bindungsmuster im Festkörper.^[5] So konnten die Bedingungen für die Bildung thermodynamisch stabiler Polyolato-Metall-Komplexe herausgefunden werden.^[6] Eines der frühen Beispiele ist die Umsetzung von Kupfer(II)-Ionen mit Anhydroerythrit (*meso*-3,4-Oxolandioldiol) zu einkernigen Komplexen der Summenformel $\text{Li}_2[(\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2)]$, in denen Kupfer quadratisch-planar von zwei Diolatoliganden koordiniert wird (Abbildung 1.1).^[7] Die Verbindung kristallisiert aus wässrig-ethanolischer Lösung von Lithiumhydroxid, Kupfer(II)-hydroxid und Anhydroerythrit in Form violettblauer, monokliner Säulen.

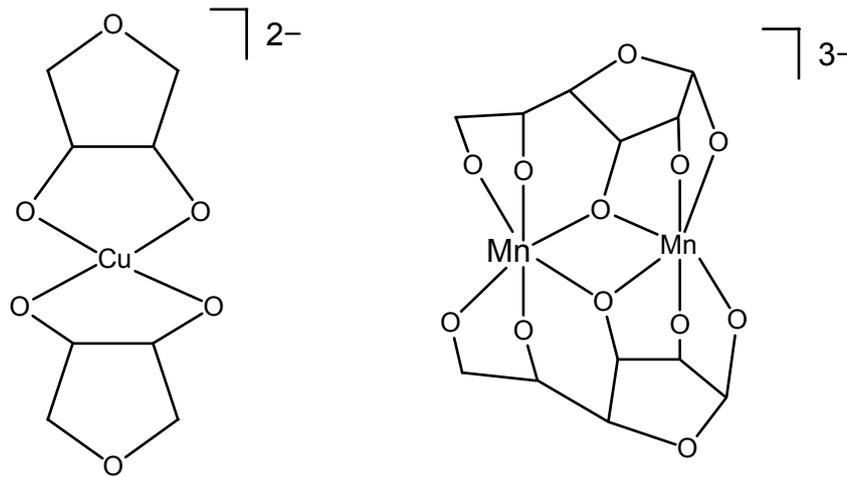


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Polyolato-Metall-Komplexe $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2]^{2-}$ (links) und $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\beta\text{-D-Manf/H}_5)]^{3-}$ (rechts).

Mit dem Zentralmetall Mangan lassen sich Polyolatokomplexe in den Oxidationsstufen II, III und IV darstellen. Viele der Verbindungen sind gemischtvalent. So bildet Mangan(III)-acetat mit deprotonierter D-Mannose in wässrig-ethanolischer Lösung Zweikernkomplexe aus. In dem anionischen Komplex werden ein Mangan(III)- und ein Mangan(IV)-Atom durch zwei vollständig deprotonierte Methyl- β -D-mannofuranosato-Liganden umgeben (Abbildung 1.1).^[8] Die Umsetzung des Kohlenhydrats Methyl- β -D-glucopyranosid in einer wässrigen Lösung mit dem Celluloselösemittel „Ni-tren“, einer wässrigen Lösung von Dihydroxido-tris(2-aminoethyl)amin-nickel(II) führen zu Nickel-Komplexen der Summenformel $[(\text{tren})\text{Ni}(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H}_2)] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, in denen Methyl- β -D-glucopyranosid monometalliert vorliegt.^[9] Auch Palladium konnte mit reduzierenden Zuckern wie Lyxose, einer Aldopentose, durch Umsetzung mit „Pd-en“, einer wässrigen Lösung von 1,2-Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II), zu Verbindungen des Typs $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-rac-LyxpH}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ komplexiert werden.^[10] Auch Zentralmetalle der vierten und fünften Hauptgruppe wie Silicium(IV),^[11,12] Germanium(IV),^[13] Blei(II),^[35,14] Antimon(III)^[15] und Bismut(III)^[16] bilden in wässriger Lösung mit Diolen und Polyolen stabile Komplexe. Bei der Reaktion von α -Cyclodextrin mit Tetramethoxysilan in Kalilauge entstehen trikline Kristalle eines Kaliumdicyclohexasilicat- α -Cyclodextrin-Addukts der Formel $\text{K}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \cdot 2 \alpha\text{-CD} \cdot 36 \text{ H}_2\text{O}$.^[17] Die Röntgenstrukturanalyse zeigt als markanten Baustein ein zwischen zwei α -Cyclodextrin-Tori eingelagertes Dicyclohexasilicat-Ion. Stabilisiert wird das System durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen allen 24 sekundären Hydroxygruppen des α -Cyclodextrins als Donoren und sämtlichen 12 Sauerstoff-Anionen des Silicats (als Akzeptoren). Bei dieser Struktur wird ein häufig zu beobachtendes Merkmal der Umsetzung von Metall-Kationen in wässriger Lösung deutlich: Hydrolyseprodukte stehen in Konkurrenz zur Bildung definierter Koordinationsverbindungen.

Ebenfalls charakteristisch ist der Einbau von Wassermolekülen in die Kristallstruktur, was zur Ausbildung des stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungs-Systems führt. Als Regel zeichnet sich dabei ab, dass der Einbau von Wassermolekülen in einem Ausmaß erfolgt, welche die Koordination der Alkoxidofunktionen mit Wasserstoffbrückenbindungsdonoren sicherstellt.

Aufgrund der Polyfunktionalität der Liganden ist eine Vorhersage des Bindungsmusters in vielen Fällen nur schwer möglich. Triole und höhere Polyole können sowohl als 1,2- oder als 1,3-Diolatoliganden, oder auch als höher deprotonierte Polyolatoliganden an das Zentralmetall binden. Die wässrige Koordinationschemie mit einkernigen Metallzentren unter Verwendung organischer Chelatoren wurde bisher hauptsächlich für Metalle niedriger Oxidationsstufen wie +II und +III untersucht. Höhere Oxidationsstufen führen aufgrund von Hydrolyse zur Bildung unspezifischer Hydroxido- und Polyoxidospezies. Das gilt sowohl für Hauptgruppen- als auch für Übergangsmetalle wie zum Beispiel Zinn(IV) und Mangan(IV). Letzteres zeigt ein weiteres Problem auf: die Metalle können als Oxidationsmittel wirken. Hydrolyse und oxidierende Eigenschaften schränken die Verwendung dieser Metalle in einer wässrigen Koordinationschemie stark ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Komplexierung hochvalenter Metallzentren an Polyolatoliganden in wässriger Umgebung anhand der Hauptgruppenmetalle Zinn(IV) und Blei(IV) untersucht. Zinn(IV) eignet sich für spektroskopische Untersuchungen. Neben ^{13}C -NMR- erlaubt es auch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie, wodurch Zinn(IV)-Komplexspezies in Lösung untersucht werden können. Die bei Zinn(IV) gewonnenen Erkenntnisse wurden auf Blei(IV), einem in wässriger Lösung bisher kaum untersuchten Komplexzentrum, angewendet. Blei(IV) ist als Oxidationsmittel von Diolen bekannt, es ist bisher in der Literatur keine Komplexchemie mit Diolato-Liganden in wässriger Lösung beschrieben worden.

1.2 Cyclodextrine als Chelatliganden im wässrigen Medium

Cyclodextrine sind enzymatische Spaltprodukte der Stärke und sind aus sechs, sieben oder acht α -1,4-verknüpften Anhydro-D-Glucose-Einheiten aufgebaut (Abbildung 1.2). Sie können als Chelatliganden mit Metallen unterschiedlicher Oxidationsstufen umgesetzt werden. Versetzt man Kartoffelstärke mit dem Bakterium „*Bacillus amylobacter*“, so bilden sich an der Oberfläche innerhalb weniger Tage Cyclodextrine in Form farbloser Kristallnadeln, was erstmals 1891 von *Villiers* entdeckt wurde.^[18]

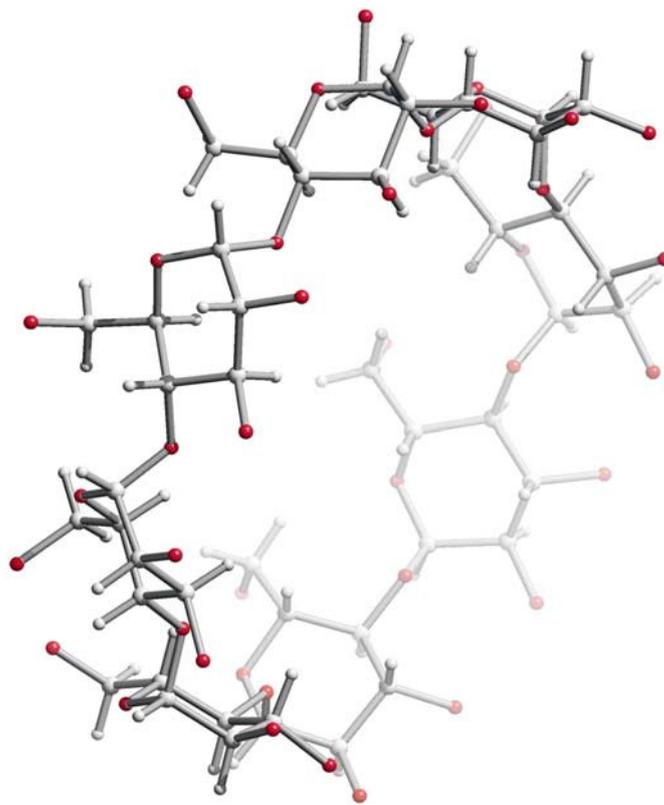


Abbildung 1.2: Kristallstruktur von γ -Cyclodextrin. Es ist aufgebaut aus acht α -1,4-glykosidisch verknüpften Anhydro-D-glucose-Einheiten.

Zwölf Jahre später untersuchte *Schardinger* den enzymatischen Abbau von Stärke auf der Suche nach Gründen für Lebensmittelvergiftungen. 1911 beschrieb er das Cyclodextrin und gab dem für die Bildung verantwortlichen Bakterium den Namen „*Bacillus macerans*“.^[19] Cyclodextrine sind aufgrund ihres hydrophoben Innenraums in der Lage, als Wirt-Moleküle Gast-Verbindungen einzulagern.^[20] Aufgrund dieser Eigenschaft finden Cyclodextrine in zahlreichen pharmazeutischen und kosmetischen Produkten Anwendung: empfindliche Substanzen werden durch Einlagerung in die Kavität geschützt.^[21] So werden zum Beispiel ungesättigte Fettsäuren durch Einlagerung in Cyclodextrine zu Feststoffen umgewandelt und

können dadurch in fester Form Nahrungsmitteln zugesetzt werden. Die Darstellung beruht auf der Tatsache, dass sich durch Einlagerung unpolarer Verbindungen in Cyclodextrine deren Löslichkeit verringert, so dass die Wirt-Gast-Verbindung als Niederschlag abfiltriert und weiterverarbeitet werden kann.^[22,23]

Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Derivate sind aufgrund ihrer hohen Kristallisationsneigung röntgenstrukturanalytisch intensiv untersucht.^[24,25] Man erkannte unterschiedliche Packungsmuster der Cyclodextrin-Ringe und konnte die Lage der Einlagerungsverbindungen innerhalb der Kavität bestimmen.^[26,27] Cyclodextrine sowie ihre Wirt-Gast-Derivate dienen auch zum Aufbau supramolekularer Strukturen wie Rotaxanen oder Catenanen.^[28,29] Dabei werden Gastverbindungen wie Diaminostilbene^[30,31] und Diaminoalkane^[32] eingelagert und zu höhermolekularen Aggregaten umgesetzt. *Klüfers et al.* konnten zeigen, dass Cyclodextrine in wässriger Lösung als wirkungsvolle Chelatliganden eingesetzt werden können. Sie bilden stabile Koordinationsverbindungen mit Metallen der Haupt- und Nebengruppen. Kupfer(II)-Ionen bilden mit α -Cyclodextrin und Lithium- oder Natriumhydroxid als Base dreikernige Sandwichkomplexe der Summenformel $[\text{Cu}_3(\alpha\text{-CDH}_{-6})_2]^{6-}$. Verwendet man Rubidium- oder Kaliumhydroxid als Base, bilden sich hingegen Zweikernkomplexe der Form $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-CDH}_{-4})_2]^{4-}$.^[33,34] Blei(II)-nitrat bildet in einem kooperativen Prozess mit γ -Cyclodextrin einen sechzehn-kernigen Blei(II)-alkoxido-Komplex.^[35] Die entsprechende Umsetzung mit β -Cyclodextrin führt zu einer vierzehn-kernigen Komplexverbindung der Summenformel $[\text{Pb}_{14}(\beta\text{-CDH}_{-14})_2]$, die von *Linde* im Rahmen ihrer Dissertation eingehend untersucht wurde.^[36] Die Form der Cyclodextrin-Tori wird durch die Komplexbildung verdreht: die Cyclodextrin-Kegelstümpfe sind durch den großen Pb_{16} - und Pb_{14} -Ring an der Basis aufgeweitet. Der Mittelraum des Doppeltorus ist nicht verengt. Dadurch bildet sich, analog zu den nativen Cyclodextrinen, ein durchgehender Kanal innerhalb der Kristallstruktur zur Einlagerung von Gastverbindungen. Aromatische Lösungsmittelmoleküle wie Benzol und Toluol, aber auch das als gute Wirt-Gast-Verbindung in Cyclodextrinen bekannte Molekül Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure konnte in den Doppeltorus eingelagert und röntgenographisch lokalisiert werden.^[36] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Einlagerung aliphatischer Gastverbindungen in Pb_{12} - α -Cyclodextrinat-Doppeltori untersucht (siehe Kapitel 2.6).

Cyclodextrine erweisen sich auch bei der Stabilisierung hochgeladener Metallzentren, die sich aufgrund ihrer starken Hydrolyseneigung in wässriger Lösung nur schwer handhaben lassen, als geeignete Liganden. So konnte Chrom(III),^[37] Mangan(IV)^[38] und Germanium(IV)^[39] mit α -Cyclodextrin einen Tris-Chelatkomplex aufbauen. Metallkationen wie Eisen(III), Vanadium(IV) und Bismut(III) bilden mit Cyclodextrinen doppelatoridale Koordinationsverbindungen.^[40] Mangan(II) und Mangan(III) konnten erfolgreich an α - und γ -Cyclodextrin komplexiert werden. Der dabei entstandene dreikernige Komplex wird durch Lithiumionen stabilisiert (Abbildung 1.3).^[41]

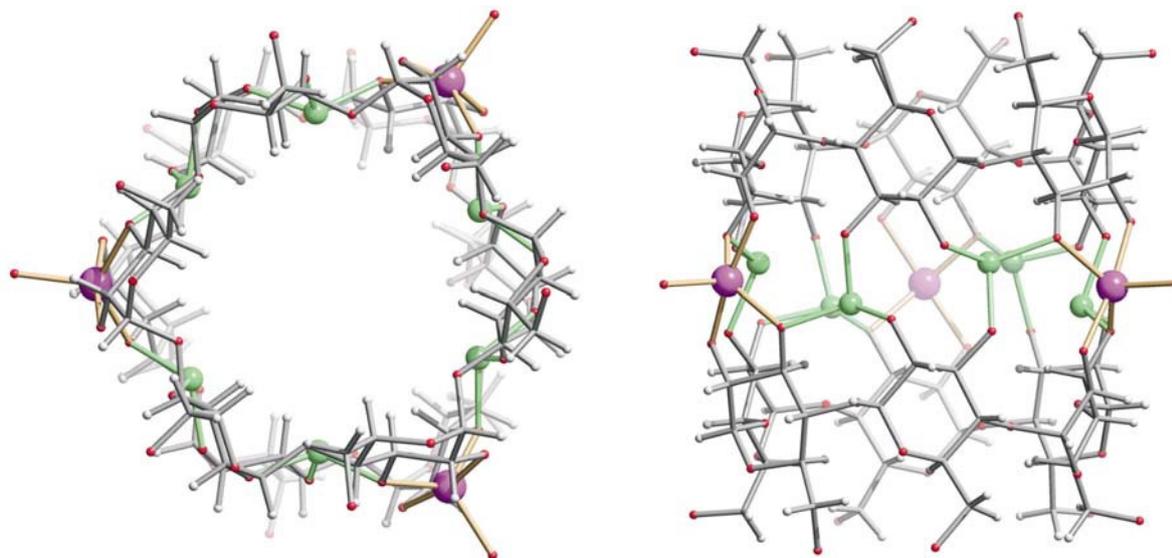


Abbildung 1.3: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) des Reaktionsproduktes aus α -Cyclodextrin, Mangan(II)-nitrat und Lithiumhydroxid in wässriger Lösung mit der kristallographisch bestimmten Formel $[\text{Li}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Mn}_3(\text{OH})_3(\alpha\text{-CDH-7})_2]^{5-}$.

1.3 Zinn(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden

Zinn(IV) wird in der Kohlenhydratchemie als aktivierende Schutzgruppe eingesetzt. Dabei werden Zinnorganyle wie zum Beispiel Dibutylzinnoxid in Toluol unter Wasserabscheidung mit Kohlenhydraten zu Zinn-Derivaten umgesetzt. Diese lassen sich mit Elektrophilen regioselektiv an nur einem Sauerstoffatom zum Beispiel alkylieren oder acylieren. Zinn(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden sind hingegen bisher wenig untersucht worden. Die Komplexchemie von Zinn(IV) wird durch Mono-, Bis- und Trischelatkomplexe bestimmt, die elementaranalytisch oder durch ^{119}Sn -NMR- bzw. Mössbauerspektroskopie charakterisiert sind. Trotz zahlreicher Anwendungsvarianten gibt es nur sehr wenige strukturell charakterisierte Zinn(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden. Die erste röntgenanalytisch gesicherte Struktur des Stannylen-Derivates von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid zeigt eine dimere Verbindung, in der Zinn(IV) vierfach koordiniert ist (Abbildung 1.4).^[42,43]

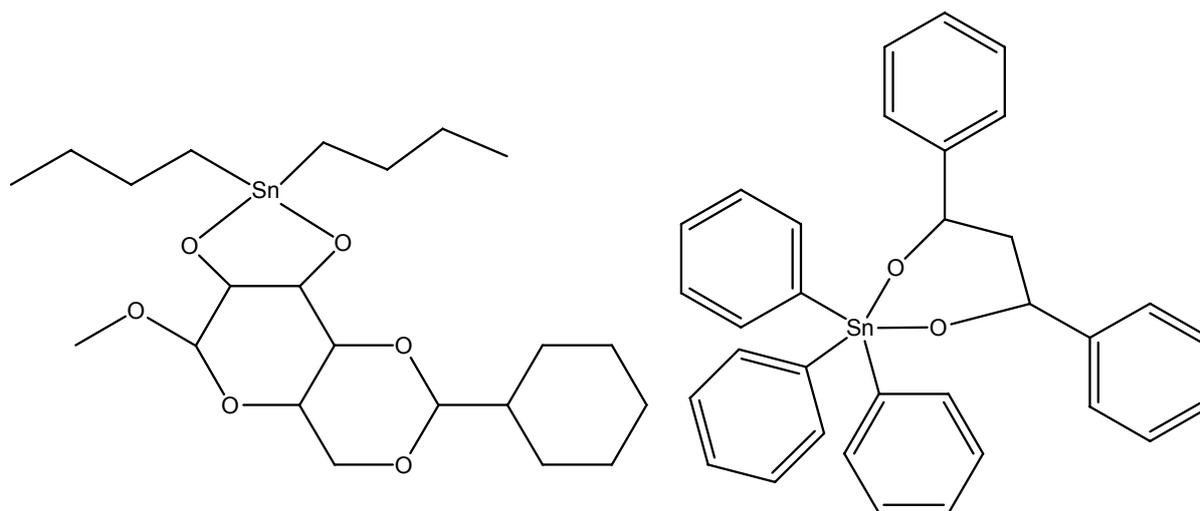


Abbildung 1.4: Strukturell charakterisierte vier- und fünffach koordinierte Zinn(IV)-Komplexe. Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-*O*-dibutylstannylen- α -D-mannopyranosid (links), Dibenzoylmethanatotriphenylzinn(IV) (rechts).

Vierfach koordinierte Zinn-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden sind durch Reaktion von Methyl-, Butyl- oder Phenyl-Zinn-Edukten mit Brenzcatechin, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxypyridin oder Salicylaldehyd zugänglich (Schema 1.1).^[44]



Schema 1.1: Allgemeines Reaktionsschema der Darstellung vierfach koordinierter Zinn(IV)-Verbindungen. L: Chelatligand.

Fünffach koordinierte Spezies werden in der Literatur aufgrund von infrarotspektroskopischen Daten diskutiert. Der Mono-Chelatkomplex steht immer in Konkurrenz zur Bildung einer polymeren Kette. Strukturell konnte die Verbindung Dibenzoylmethanatotriphenylzinn(IV) charakterisiert werden (Abbildung 1.4).^[45] Die Reaktion findet ausschließlich im nicht-wässrigen Medium unter azeotroper Wasserentfernung statt. Sechsfach koordinierte Zinn(IV)-Komplexe sind durch Umsetzungen von Dimethyl- oder Dihalogeno-Stannaten mit starken Chelatliganden wie Salicylaldehyd, Acetylacetonat oder Brenzcatechin im nicht-wässrigen Milieu zugänglich. Die Reaktionen werden durch Basenzugabe und Entfernen von Wasser aus dem Gleichgewicht beschleunigt. Häufig stellt sich ein *cis/trans*-Gemisch der Produkte ein, welche nur selten strukturell charakterisiert werden konnten. Di(acetylacetonato)zinn(IV)-chlorid wurde erstmals von *Dilthey* und *Rosenheim* 1903 synthetisiert.^[46] Es folgte eine lange Diskussion über die *cis/trans*-Isomerie der Komplexe. Erst 1978 konnte durch die Röntgenstrukturanalyse von

Miller und *Schlemper* die *cis*-Stellung der Chloridoliganden in einem verzerrt oktaedrischen C_2 -symmetrischen Molekül nachgewiesen werden. Ihnen gelang 1973 die Synthese von $[\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Me}_2]$.^[47] Polymere Organozinn-Verbindungen mit Sn-O-Bindungen konnten durch Hydrolyse von Organozinnhalogeniden in organischen Lösungsmitteln erhalten werden.^[48] In Arbeiten der Forschungsgruppe um *Mehrotra* wird von Darstellungsmethoden für kristalline Zinn-Ethandiolato- und Pinakolato-Verbindungen berichtet, die jedoch nicht näher beschrieben wird.^[49,50] Durch Umsetzung von Zinn(IV)acetat mit Pinakol konnten kristalline Verbindungen der Summenformel $\text{Sn}(\text{OC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{Me})_2\text{O})_2$, erhalten werden. Reaktionen in Alkohol führten zu kristallinen Verbindungen wie $[\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \cdot (\text{HO}^i\text{Pr})_2]$ durch Umsetzung von Zinn(IV)-*tert*-butoxid mit Isopropanol. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte röntgenographisch und mittels NMR-Spektroskopie. Alle organischen Zinn(IV)-Spezies hydrolysieren in wässriger Lösung und bilden Zinn(IV)-oxidhydrate. Nur wenige Zinn(IV)-Chalkogenide sind in der Literatur beschrieben: Zinndioxid kristallisiert im Rutil-Typ, in dem Zinn oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Oktaedrisch koordiniertes Zinn findet man auch in den Hexahydroxidostannaten der Summenformel $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ($\text{M} = \text{Na}$ oder K) und $\text{M}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

Die Komplexchemie in wässriger Lösung beschränkt sich auf sehr wenige Beispiele. Schmilzt man Zinndioxid mit Natriumhydroxid, so wird es zu Natriumstannat aufgeschlossen. Nach Zugabe von wenig Wasser bildet sich das Natriumhexahydroxidostannat in Form farbloser Kristalle.^[51] Es enthält das oktaedrisch gebaute Hexahydroxidostannat(IV)-Ion (Schema 1.2). Ebenso ist das entsprechende Kaliumhexahydroxidostannat zugänglich. Beide Stannate erweisen sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit als hervorragende Edukte zur Untersuchung der Komplexierungseigenschaften von Diolato- und Polyololiganden im wässrigen Medium und wurden daher für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

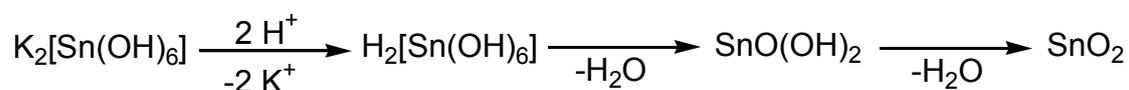


Schema 1.2: Darstellung von Natriumhexahydroxidostannat durch Umsetzung von Zinndioxid mit konzentrierter Natronlauge.

Aus wässrig-saurer Lösung konnten *Kruger et al.* Zinntetrachlorid mit Natriumoxalat zu einer polymeren Oxalato-Zinn(IV)-Verbindung umsetzen und strukturell charakterisieren.^[52] In der Verbindung der Summenformel $\text{K}_6[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist Zinn(IV) von jeweils drei Oxalat-Anionen umgeben. *Willard* und *Toribara* isolierten eine Verbindung mit der Summenformel $\text{K}_6[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.^[53] *Dean et al.* konnte unter wasserfreien Bedingungen den Trisoxalato-Komplex $(\text{NEt}_4)_2[\text{Sn}(\text{ox})_3]$ darstellen. *La* befasste sich mit der Darstellung kristalliner Zinn(IV)-Diolato-Verbindungen unter Verwendung von Pinakol, *cis*-1,2-

Cyclopentandiol und Anhydroerythrit als Liganden.^[54] Er erhielt bei der Umsetzung von Zinn(IV)-*t*-butoxid mit Pinakol in THF im Molverhältnis 1:3 farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2)_8\text{O}_2]$, die er strukturell charakterisierte. Bis auf diese wenigen Beispiele sind keine Komplexverbindungen von Diolatoliganden mit Zinn(IV)-Zentren aus wässriger Lösung bekannt. Die hohe Oxophilie des Zinn(IV)-Kerns führt nach Zugabe der Edukte in Wasser zu sofortiger Hydrolyse und zur Bildung von Oxido-Clustern.

So kommt es beim Ansäuern alkalischer Lösungen von Stannaten, denen die hypothetische Zinnsäure $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ zugrunde liegt, zu weißen, voluminösen Niederschlägen aus Zinnoxidhydrat das wechselnde Wassermengen bindet. Dieses Hydrat geht bei längerem Stehen oder Erwärmen unter Wasserabspaltung – analog der Umwandlungen bei Kieselsäure und Silicaten – in Zinndioxid über (Schema 1.3).



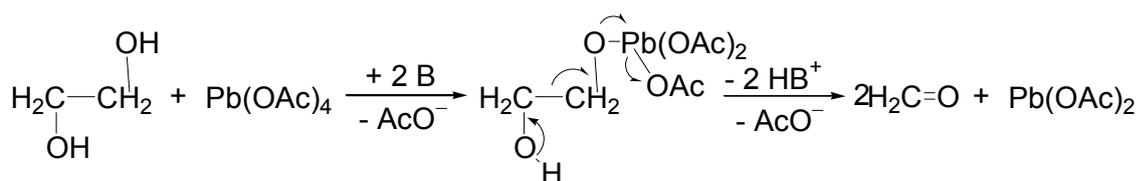
Schema 1.3: Bildung von Zinnoxidhydraten und Zinndioxid aus Kaliumhexahydroxidostannat(IV).

Die wenigen strukturell und spektroskopisch gesicherten Komplexspezies zeigen, daß die Komplexchemie von Zinn(IV) in wässriger Lösung bisher nicht systematisch untersucht wurde. Durch Auswahl geeigneter Liganden und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen soll diese Arbeit zum besseren Verständnis des Komplexierungsverhaltens in wässriger Lösung beitragen. Das homologe Element Blei(IV) wurde ebenfalls in die Untersuchungen mit einbezogen.

1.4 Blei(IV) als Zentralmetall

Blei ist eines der ältesten Gebrauchsmetalle der Menschheit. Es wurde schon von den Römern zum Wasserleitungsbau und für die Herstellung von Haushaltsgeräten eingesetzt.^[55] Die Unkenntnis über dessen Toxizität führte zu zahlreichen Vergiftungen. Bleitetraacetat wurde aufgrund seines süßen Geschmacks als so genannter „Bleizucker“ Speisen zugesetzt. Bleiweiß ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) wurde vor allem im 16. und 17. Jahrhundert als Farbpigment in der Malerei verwendet.^[56] Aufgrund der Toxizität hat sich die Verwendung von Blei-Verbindungen in letzter Zeit stark gewandelt. Noch bis vor wenigen Jahren wurde Bleitetraethyl im Tonnenmaßstab hergestellt und als Antiklopffmittel Fahrzeugbenzin zugesetzt. Durch Abgasreinigung, Verwendung von bleifreiem Benzin und Verzicht auf Blei-Verbindungen in der Synthese bemüht man sich, den Anstieg des Bleigehalts in der Biosphäre zu verringern. Ein Ansatz zur Reinigung schwermetall-belasteter Abwässer ist die Verwendung von Cyclodextrinen und deren Derivaten. Filtermaterial auf Polyesterbasis wird mit Cyclodextrinen modifiziert, wodurch sich die Abscheidung von Schwermetallen verbessert.^[57]

Die Komplexchemie von Blei(IV) in wässriger Lösung ist ein kaum untersuchtes Gebiet der Koordinationschemie. Die Koordination an Kohlenhydrate konnte an keinem Beispiel gezeigt werden. Hydrolyse des Zentralmetalls und Oxidation des Liganden stehen in Konkurrenz zur Bildung definierter Blei(IV)-Diolatokomplexe. So werden vicinale Diole mit Bleitetraacetat in Eisessig unter C-C-Bindungsspaltung zu zwei Mol der entsprechenden Carbonylverbindungen oxidiert (Schema 1.4).



Schema 1.4: Mechanismus der Diolsplaltung durch Bleitetraacetat in Eisessig (B: Base, Ac: Acetyl).

Die Reaktivität des Metallzentrums kann durch den Einfluss koordinierender Liganden erheblich verändert werden.^[58] Bei der Glykolspaltung durch Bleitetraacetat wird diskutiert, in welchem Umfang die Koordination elektronenliefernder Liganden wie Pyridin den Reaktionsverlauf beeinflusst. Die strukturelle Charakterisierung des Bleitetraacetat-Pyridin-Komplexes durch *Moloney et al.* lieferte dazu einen entscheidenden Beitrag.^[59] Ebenso wie Zinn(IV) lässt sich auch Blei(IV) zu Hydroxidometallaten umsetzen, die sich als Edukte für die Untersuchung einer wässrigen Koordinationschemie eignen. Durch Umsetzung von frisch gefälltem Bleidioxid in stark alkalischer Lösung bildet sich unter Erhitzen Natrium- oder Kaliumhexahydroxidoplumbat(IV).^[51] Natriumhexahydroxidoplumbat wurde in dieser Arbeit als Ausgangsstoff zur Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften mit Polyoligoliganden eingesetzt.

Im Gegensatz zu Blei(IV) wurde die wässrige Chemie von Blei(II)-Verbindungen eingehend untersucht: potentiometrische Methoden zeigten in wässriger Lösung abhängig von der Konzentration und dem pH-Wert der Lösung unterschiedliche Oxido-Plumbat-Spezies.^[60] Bei niedrigem pH-Wert (<6) liegt bei Blei(II) als Hauptspezies das Kation $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ vor, bei höherem pH-Wert befinden sich Spezies der Formen $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_5]^+$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ und $[\text{Pb}_6(\text{OH})_8]^{4+}$ in Lösung. Je höher der pH-Wert, desto mehr höher-kondensierte Spezies liegen in Lösung vor.

Durch Auswahl geeigneter Liganden soll im Rahmen dieser Arbeit das Gleichgewicht aus Oxido- und Hydroxidometallspezies von Blei(IV) zugunsten einer definierten Kohlenhydratkomplexverbindung verschoben werden.

1.5 Zielsetzung dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit dient der Klärung des Komplexbildungsverhaltens hochgeladener Metallkationen wie Zinn(IV) und Blei(IV) in wässrig-basischem Medium in Gegenwart von Polyoliganden. Die Polyoligato-Komplexe des Zinns werden in Lösung durch ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Methoden untersucht. Erhaltene Produkte sollen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse hinsichtlich ihres molekularen Baus analysiert und aufgeklärt werden.

Die Koordinationschemie von Blei(IV) in Gegenwart von Dioligato- und Polyoliganden ist unbekannt. Ausgehend von Dioliganden wird das reaktive Metallzentrum in wässriger Lösung komplexiert und die Komplexverbindungen mittels ^{13}C -NMR-spektroskopischer und röntgenstrukturanalytischer Methoden charakterisiert.

Die besondere Bedeutung von Cyclodextrinen als Liganden in wässrig-alkalischem Medium steht im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Die Einlagerungschemie in Cyclodextrinat-Blei(II)-Doppeltori soll im Rahmen dieser Arbeit im Hinblick auf Einlagerung aliphatischer Verbindungen näher untersucht werden.

2 Ergebnisse

2.1 ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen

2.1.1 Allgemeines

Im Folgenden wird die Koordination von 1,2-Diolatoliganden, Polyolatoliganden und Kohlenhydraten gegenüber Zinn(IV) als Zentralatom in wässrig-alkalischer Lösung untersucht. Als Zinn(IV)-Edukt dient aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser und seiner Basizität Kaliumhexahydroxidostannat. Zinn(IV) liegt in Lösung von sechs Hydroxido- bzw. Aqua-Liganden oktaedrisch umgeben vor. Diese können teilweise oder vollständig, je nach eingesetztem Ligand und Stöchiometrie, durch Diolatoliganden ausgetauscht werden. Dabei werden Hydroxido-Liganden durch einen zweizähligen Diolatoliganden unter Ausbildung von Chelat-Fünfringen substituiert. Je nach Substitutionsgrad können sich Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe (Abbildung 2.1) bilden.

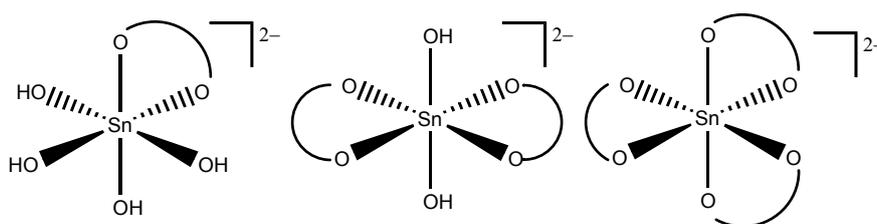


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Komplexspezies in Lösung: Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe (von links).

Durch Variation des Verhältnisses von Metall zu Ligand kann die Bildung von Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexen beeinflusst werden. Die Koordination wird mittels der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nur sehr wenig ist über den Einfluss sauerstoffhaltiger Chelatliganden auf die chemische Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bekannt. Mit Etablierung der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie gelang es, die Verbindungen zu charakterisieren und den Substitutionsgrad mittels der chemischen Verschiebung zuzuordnen. In Abbildung 2.2 sind die verwendeten Chelatliganden dargestellt. Zunächst wurde Brenzcatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat umgesetzt. Es ist als guter Komplexligand von Zinn(IV) bekannt. 1,2-Ethandiol wurde als Beispiel für einen sterisch ungehinderten aliphatischen Liganden eingesetzt. Die Liganden Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und racemisches *trans*-1,2-Cyclohexandiol sollen als Modelle für Teilstrukturen der Furanose- und Pyranoseformen von Kohlenhydraten dienen. Schließlich wurde Methyl- α -D-glucopyranosid als Beispiel für ein Kohlenhydrat in Pyranose-Form eingesetzt. Das ringförmige

Kohlenhydrat Cyclodextrin bietet neben *trans*-pyranoiden Hydroxygruppen eine hohe Kristallisationsneigung.

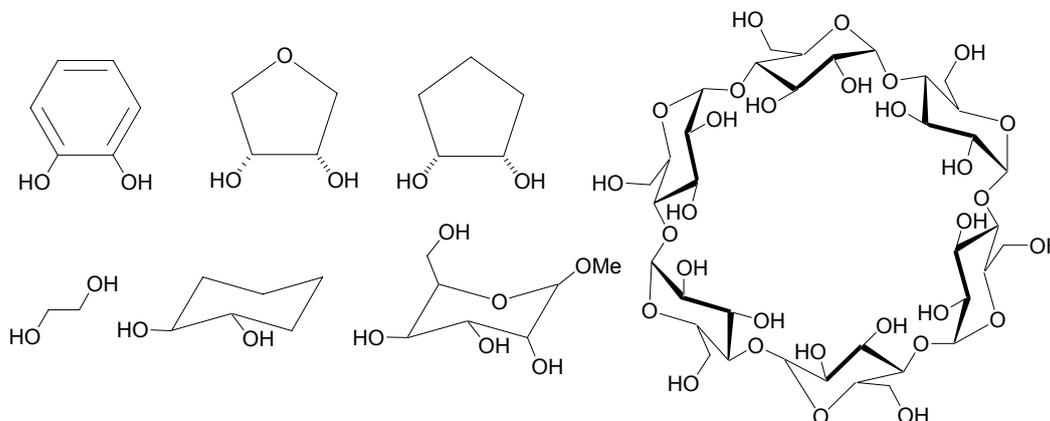
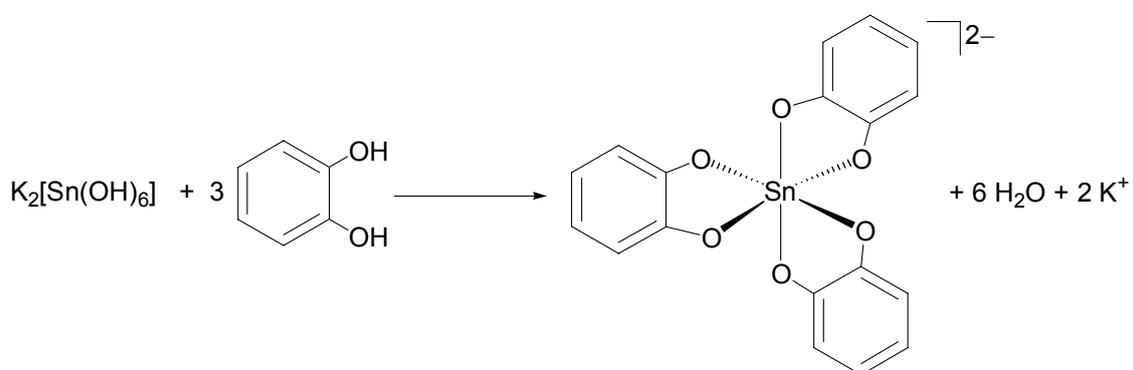


Abbildung 2.2: Diole und Kohlenhydrate der ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen in wässriger Lösung. Von oben links: Brenzcatechin, Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, α -Cyclodextrin, 1,2-Ethandiol, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, Methly- α -D-glucopyranosid.

Das Element Zinn besitzt mit zehn natürlich vorkommenden stabilen Isotopen die höchste Isotopenzahl aller Elemente. Von diesen zehn Isotopen können die Kerne ^{119}Sn (natürliche Häufigkeit 8.58 %), ^{117}Sn (natürliche Häufigkeit 7.61 %) und ^{115}Sn (natürliche Häufigkeit 0.35 %) spektroskopisch untersucht werden. Die Untersuchungen wurden mit dem in der Literatur am ausführlichsten beschriebenen Kern ^{119}Sn und Tetramethylzinn als externer Referenz durchgeführt.^[61] Die Probelösungen werden durch Zugabe stöchiometrischer Mengen Ligand zu einer wässrigen Kaliumhexahydroxidostannat-Lösung hergestellt und ^{119}Sn -spektroskopisch mit 10000 Pulsen bei einer Frequenz von 101 MHz in einem Bereich zwischen 0 und -1000 ppm untersucht. Eine Tieffeld-Verschiebung bedeutet eine geringere Entschirmung des Kerns. Das Lewis-saure Kation Zinn(IV) wird in stark alkalischer Lösung von sechs Lewis-basischen Hydroxido-Liganden umgeben. Diese Koordination verursacht eine starke Abschirmung des ^{119}Sn -Kerns infolge der homoleptischen, oktaedrischen Koordination durch Hydroxido-Liganden und damit eine starke Hochfeldverschiebung. Erfolgt nun die Anlagerung eines chelatisierenden Catecholato-Liganden in alkalischer Lösung an Zinn(IV), so kommt es zu einer Verschiebung des Signals in Richtung Tieffeld. Hauptfaktoren, die die chemische Verschiebung beeinflussen, sind die Elektronegativität der Substituenten, die Koordinationszahl des Zinns und die Anzahl chelatisierender Liganden am Metallzentrum. Eine Verschiebung in Richtung geringerer Frequenz erfolgt auch bei veränderter Koordination von tetraedrisch über trigonal-bipyramidal zu oktaedrisch.

2.1.2 Zinn(IV)-Catecholato-Komplexe

Zu einer wässrigen Lösung von Kaliumhexahydroxidostannat wird Brenzcatechin gegeben. Nach Zugabe von einem, zwei und drei Äquivalenten Brenzcatechin, bezogen auf Zinn(IV), kann die Bildung der Mono-, Bis- und Trischelatkomplexe ^{119}Sn -NMR-spektrometrisch verfolgt werden. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird aus der jeweils klaren Lösung eine Probe entnommen und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht. Ein Überschuss Brenzcatechin führt zur Bildung des zweifach negativ geladenen Tris(catecholato)stannat(IV) Komplexes (Schema 2.1).



Schema 2.1: Darstellung des Tris(catecholato)-Komplexes in wässriger Lösung durch Umsetzung von Brenzcatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit Brenzcatechin im Mol-Verhältnis 1:3 zeigt ^{119}Sn -Satelliten an C1 $\delta = 149.4$ ppm, C2 $\delta = 113.3$ ppm und C3 $\delta = 117.0$ ppm mit einem durchschnittlichen Abstand von 0.5 ppm. Die Signale weisen keinen charakteristischen CIS auf, so dass über das ^{13}C -NMR-Spektrum keine Aussage über in Lösung vorkommende Komplexspezies gemacht werden kann. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt die Bildung unterschiedlicher Komplexspezies je nach eingesetzter Stöchiometrie der Edukte (Abbildung 2.3). Setzt man Brenzcatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 1:1 um, so erhält man ein Eduktsignal bei $\delta = -594$ ppm und zwei weitere Signale mit einem Abstand von jeweils 39 ppm bei $\delta = -555$ und -515 ppm. Das vierte Signal bei $\delta = -475$ ppm zeigt die Bildung einer Zinn-Oxido-Spezies an, die beim Altern von Stannatlösungen sowie Ansäuern auf pH 7 auftritt. Erhöht man die Brenzcatechin-Menge auf ein Ligand-Metall-Verhältnis von 2:1, verschwindet das Edukt-Signal vollständig, das Signal des Mono-Chelatkomplexes geht stark zurück und das Signal des Bis-Chelatkomplexes nimmt an Intensität zu. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Ligand auf ein Verhältnis von 3:1 bildet sich ein neues Signal bei $\delta = -474$ ppm, das dem Tris-Chelatkomplex zuzuordnen ist. Der Mono-Chelatkomplex sowie das Edukt-Signal sind nicht mehr zu detektieren. Das schwache Signal des Bis-Chelatkomplexes verschwindet bei einem Überschuss Brenzcatechin.

Stöchiometrie

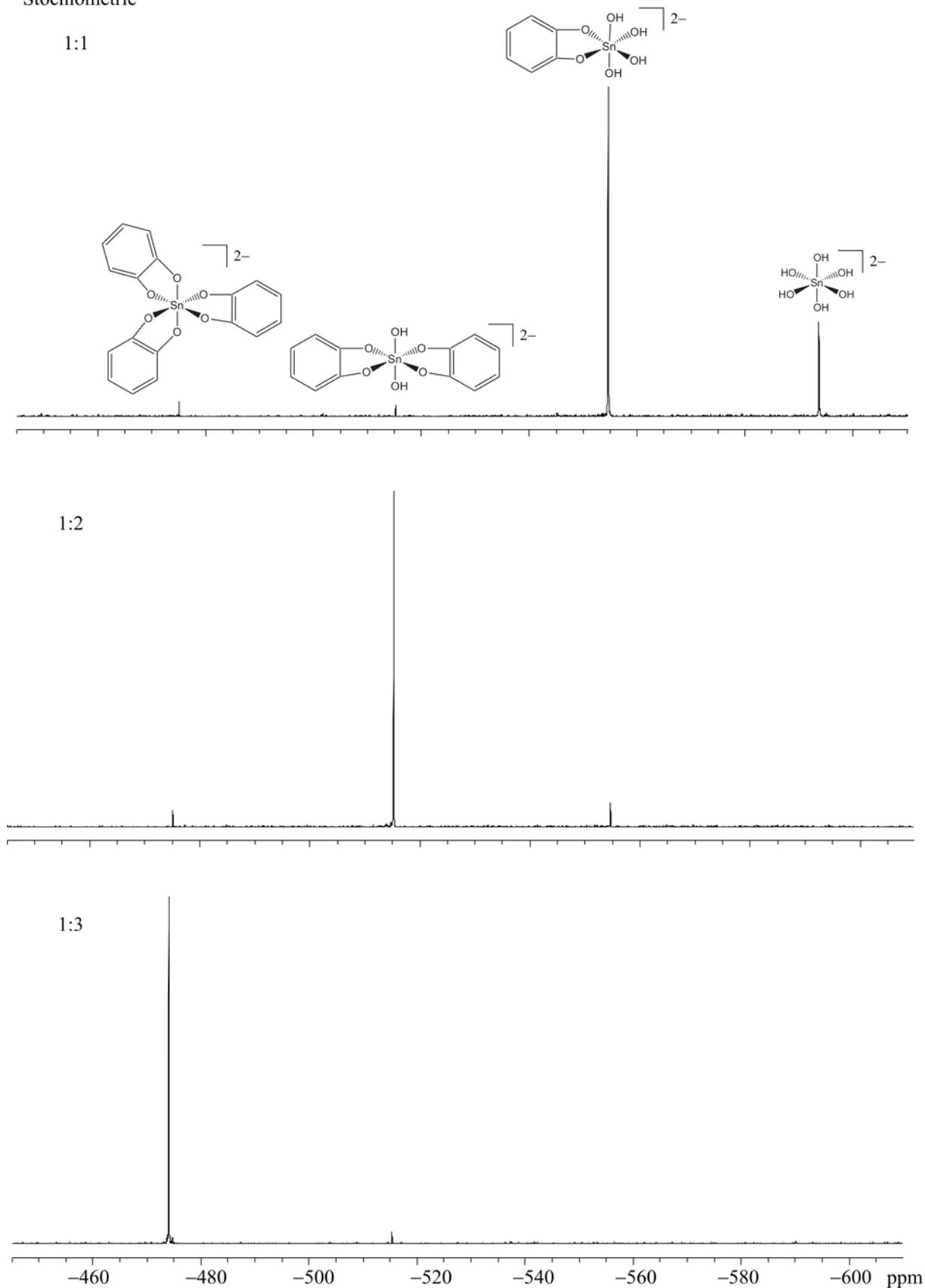


Abbildung 2.3: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit Brenzcatechin im Verhältnis 1:1 $\delta = -593.7, -554.6, -515.2, -475.1$ (oben), 1:2 $\delta = -554.6, -515.2, -475.1$ (mitte) und 1:3 $\delta = -515.2, -474.0$ ppm (unten).

Zu der Reaktionslösung aus drei Äquivalenten Brenzcatechin und einem Äquivalent Zinn(IV) werden drei Äquivalente α -Cyclodextrin gegeben. Es soll untersucht werden, ob α -Cyclodextrin in der Lage ist, den Brenzcatechin-Liganden zu verdrängen. Das Spektrum zeigt nach Zugabe von α -Cyclodextrin die Spezies $[\text{Sn}(\text{cat})_3]^{2-}$ als Hauptprodukt. Erst bei einem starken Überschuss an α -Cyclodextrin bildet sich der Cyclodextrin-Zinn-Komplex bei $\delta = -489.8$ ppm (Abbildung 2.4.).

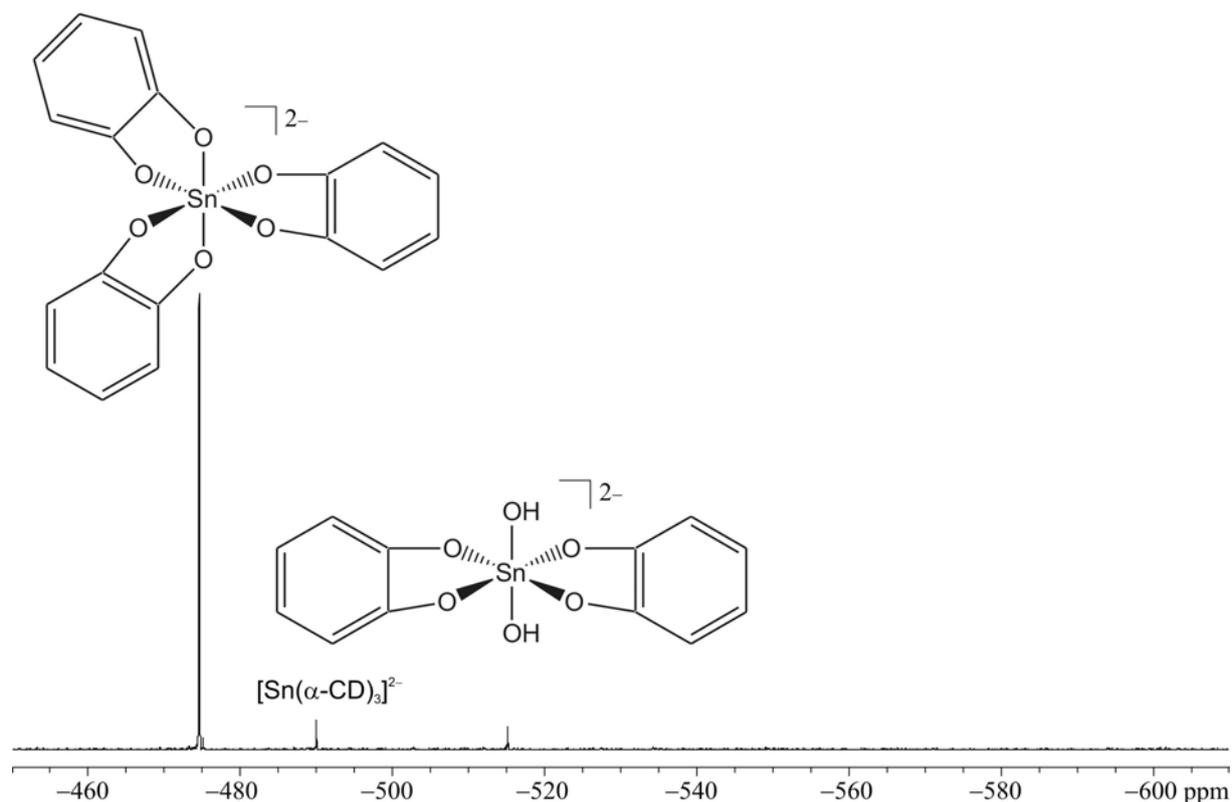


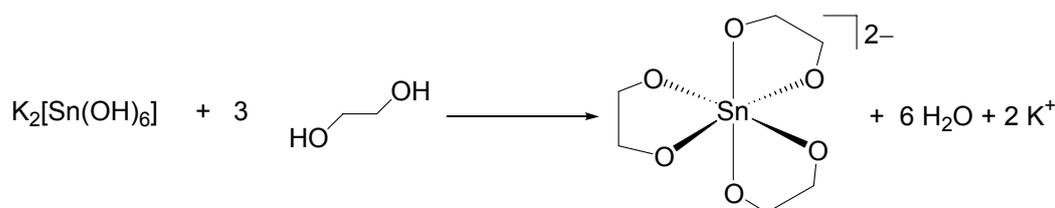
Abbildung 2.4: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit Brenzcatechin in dem Verhältnis 1:3 und Zugabe von 6 Äquivalenten α -Cyclodextrin.
 $\delta = -515.2, -489.8, -474.3$ ppm.

Die ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt in wässriger Lösung Komplexe der Summenformel $[\text{Sn}(\text{cat})(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{cat})_2(\text{OH})_2]^{2-}$ und $[\text{Sn}(\text{cat})_3]^{2-}$. Je nach eingesetzter Stöchiometrie lassen sich Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe darstellen, wodurch es im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zu einem durchschnittlichen Tieffeldshift von $\Delta\delta = 33.34$ ppm kommt. *Cis/trans* Isomerie kann anhand der ^{119}Sn -NMR Spektren nicht festgestellt werden. Für die Darstellung der Abbildungen wurde die *trans*-Isomerie gewählt.

2.1.3 Zinn(IV)-1,2-Ethandiolato-Komplexe

Neben dem Beispielmodell Brenzcatechin für aromatische Diole wird 1,2-Ethandiol als einfachster Vertreter aliphatischer Diole bezüglich seiner Komplexierungsfähigkeit an Zinn(IV)-Zentren unter alkalischen Bedingungen untersucht.

Zu einer 0.16-molaren Kaliumhexahydroxidostannat-Lösung werden ein, zwei und drei Äquivalente 1,2-Ethandiol gegeben und nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur eine Probe entnommen. Anhand des ^{119}Sn -NMR-Spektrums lassen sich je nach eingesetzter Stöchiometrie die Bildung der Mono- Bis- und Tris-Chelatkomplexe in Lösung verfolgen (Abbildung 2.5). Bei Zugabe eines Äquivalents 1,2-Ethandiol lässt sich neben nicht umgesetztem Kaliumhexahydroxidostannat ($\delta = -592.9$ ppm) der Mono- ($\delta = -559.8$ ppm), sowie der Bis-Chelatkomplex ($\delta = -527.8$ ppm) in Lösung detektieren. Die Signale weisen einen Abstand von 34 und 32 ppm zueinander auf. Erhöht man die 1,2-Ethandiol-Konzentration auf ein Verhältnis von 2:1 bezogen auf die eingesetzte Menge an Kaliumhexahydroxidostannat, dann vergrößert sich das Signal des Bis-Chelatkomplexes bei $\delta = -527.8$ ppm um den gleichen Betrag, um den der Mono-Chelatkomplex abnimmt. Wird nun zu der Reaktionslösung ein weiteres Äquivalent 1,2-Ethandiol gegeben und das Stoffmengenverhältnis dadurch auf drei Äquivalente Ligand zu einem Äquivalent Zinn(IV) erhöht, ist deutlich ein Signal für den Tris-Chelatkomplex bei $\delta = -495.7$ ppm erkennbar. Alle sechs Hydroxidoliganden werden durch drei 1,2-Ethandiol-Liganden substituiert (Schema 2.2).

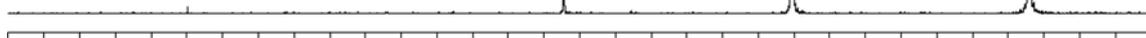
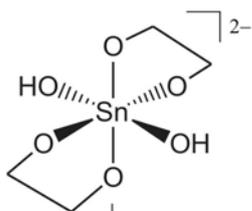
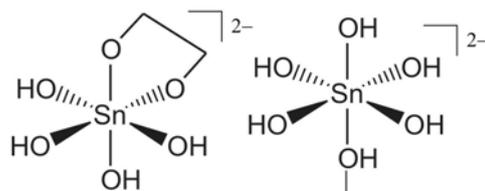


Schema 2.2: Darstellung des Tris-Chelatkomplexes in wässriger Lösung durch Umsetzung von 1,2-Ethandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1.

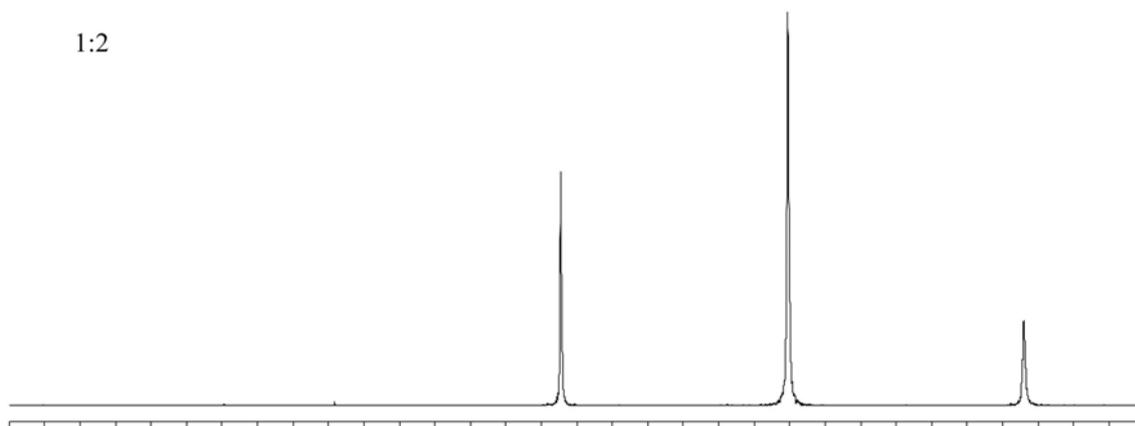
Dieses Signal reiht sich in die konstante Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 33$ ppm pro 1,2-Ethandiolato-Ligand am Zinn(IV)-Zentrum ein. Zudem ist nur noch wenig $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ erkennbar, während unter diesen Bedingungen der Bis-Chelatkomplex bei $\delta = -527.8$ ppm am stärksten begünstigt ist. In einer Lösung aus 5 mmol Kaliumhexahydroxidostannat und 15 mmol 1,2-Ethandiol sind vier Spezies nebeneinander in Lösung detektierbar, wobei das Gleichgewicht zugunsten des Bis-Chelatkomplexes der Summenformel $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ verschoben ist.

Stöchiometrie

1:1



1:2



1:3

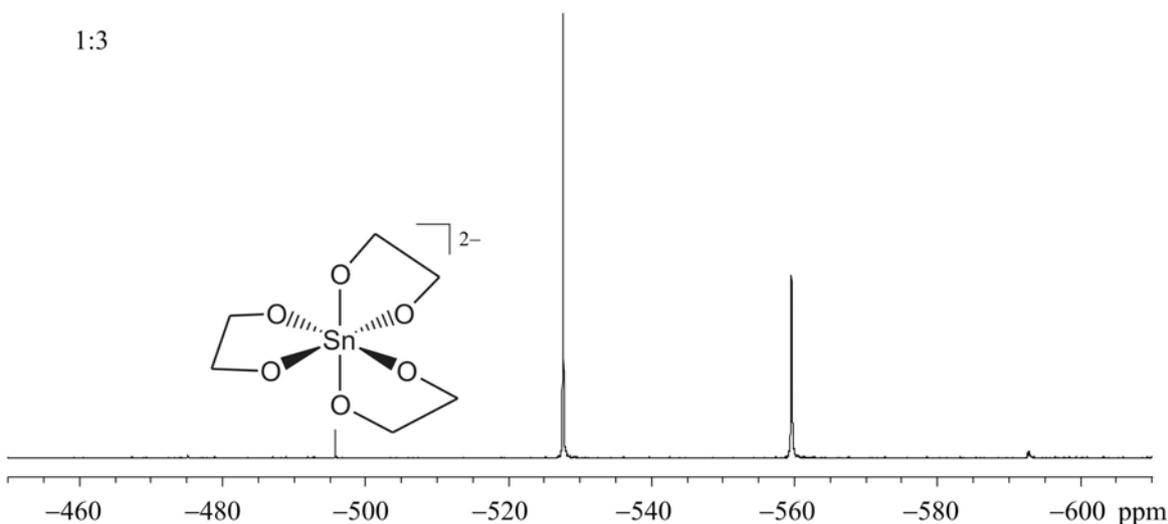
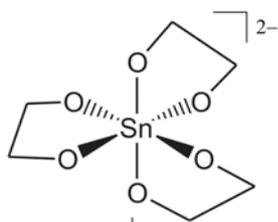


Abbildung 2.5: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit 1,2-Ethandiol in dem Verhältnis 1:1 $\delta = -592.9, -559.8, -527.8$ (oben), 2:1 $\delta = -592.9, -559.8, -527.8$ (mitte) und 3:1, $\delta = -559.8, -527.8, -495.7$ ppm (unten). Für die Darstellung wurde die *trans*- und Δ -Form willkürlich gewählt.

2.1.4 Umsetzungen mit Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *rac*-*trans*-1,2-Cyclohexandiol

Die Diole Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *rac*-*trans*-1,2-Cyclohexandiol wurden in wässriger Lösung mit Kaliumhexahydroxidostannat umgesetzt. Die Brønsted-Acidität der Diole ist geringer als die des Brenzcatechins, die sterische Hinderung größer als bei 1,2-Ethandiol. Umsetzungen von Anhydroerythrit mit Kaliumhexahydroxidostannat im molaren Verhältnis von 1:1, 2:1 und 3:1 ergeben keine aussagefähigen ^{119}Sn -NMR-Spektren, da sich hier unmittelbar nach Zugabe des Liganden schwerlösliche Niederschläge bilden. Erst bei einem starken Überschuss des Liganden lässt sich nach Abfiltrieren des Niederschlags im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -442.4$ ppm detektieren. Hingegen lässt sich bei *cis*-1,2-Cyclopentandiol wie bei den vorangegangenen Beispielen ein Zusammenhang zwischen Stöchiometrie des Liganden und chemischer Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum feststellen.

Cis-1,2-Cyclopentandiol wird mit Kaliumhexahydroxidostannat in Wasser in den molaren Verhältnissen 1:1, 2:1 und 3:1 umgesetzt. Nach jeweils einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Probe entnommen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.6) zeigt unabhängig von dem Molverhältnis eine Verschiebung von $\Delta\delta = 1.0$ (C3), 3.2 (C2) und -1.3 (C1) ppm.

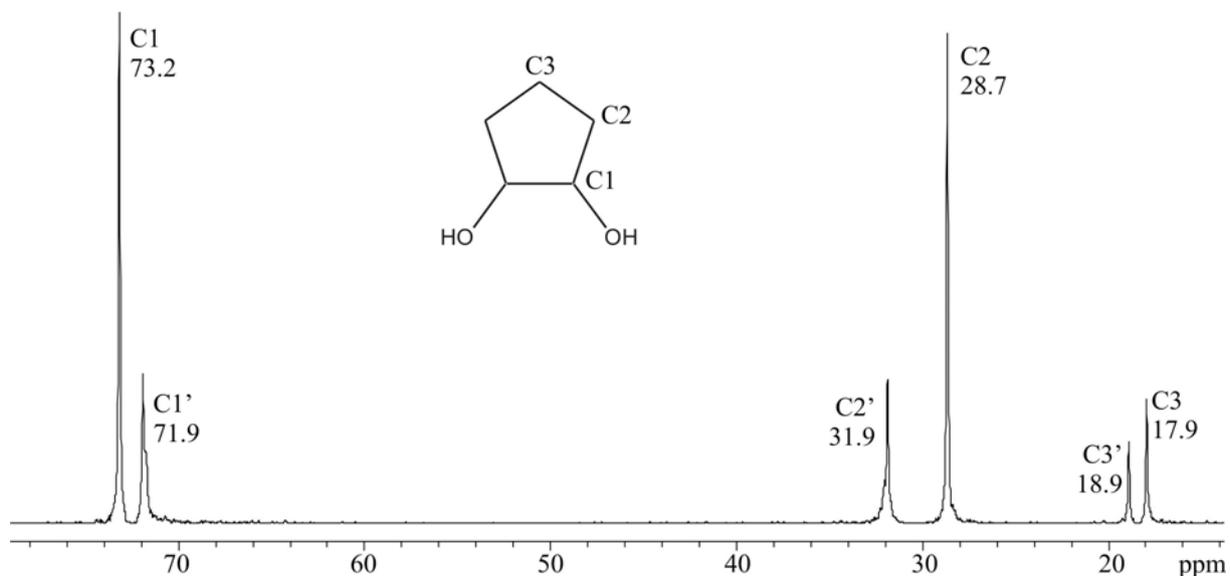
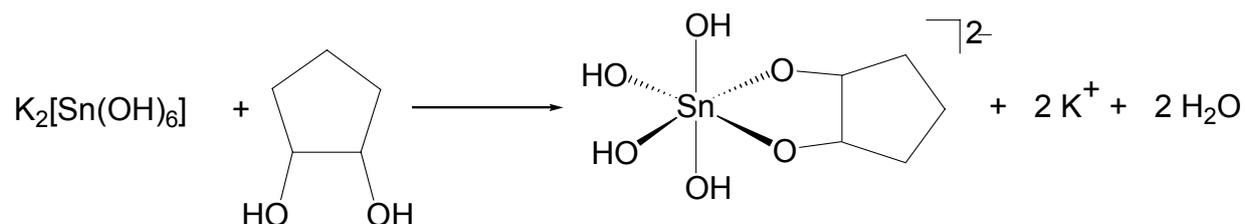


Abbildung 2.6: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von *cis*-1,2-Cyclopentandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Molverhältnis 3:1 und die Zuordnung der Signale: $\delta = 17.9$ (C3), 18.9 (C3'), 28.7 (C2), 31.9 (C2'), 71.9 (C1), 73.2 (C1'). Freies *cis*-1,2-Cyclopentandiol: C1, C2, C3. Reaktionsprodukt: C1', C2', C3'.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt bei einer äquimolaren Stöchiometrie eine Signalgruppe für das Edukt bei $\delta = -593.0$ ppm sowie ein Signal im Bereich der Mono-Chelat-Zinn(IV)-Spezies bei $\delta = -550.0$ ppm (Abbildung 2.7). Erhöht man die Ligandenkonzentration, bleibt das Signal bei $\delta = -550.0$ ppm bestehen, außerdem bildet sich ein schwaches Signal im Bereich des Bis-Chelatkomplexes bei $\delta = -508.1$ ppm. Es gibt keinen Hinweis auf die Bildung eines Tris-Chelatkomplexes. Offensichtlich bildet sich bevorzugt der Mono-Chelatkomplex (Schema 2.3).



Schema 2.3: Reaktionsschema der Umsetzung von *cis*-1,2-Cyclopentandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat.

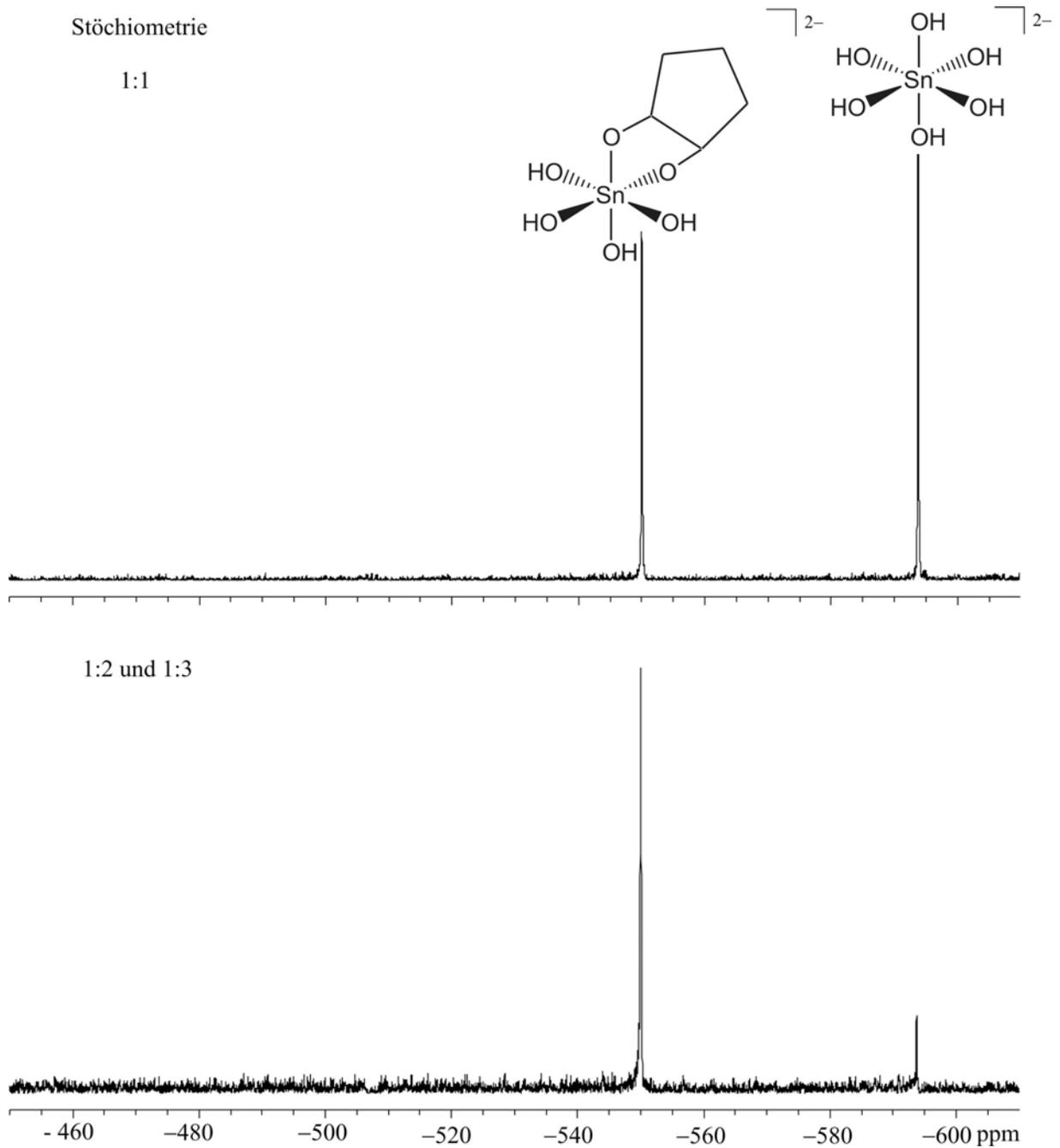
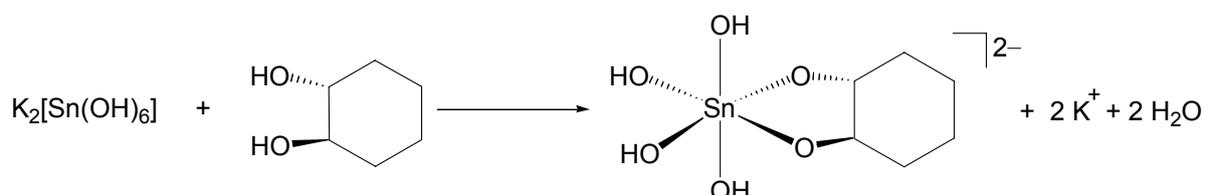


Abbildung 2.7: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von *cis*-1,2-Cyclopentandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat in dem Verhältnis 1:1 $\delta = -593.8, -550.0, -474.5$ ppm (oben), 1:2 und 1:3 $\delta = -593.8, -550.0$ ppm (unten).

Racemisches *trans*-1,2-Cyclohexandiol wird ebenfalls in wässriger Lösung mit Kaliumhexahydroxidostannat umgesetzt. Es wird zunächst eine wässrige Stannat-Lösung vorgelegt und diese mit einem, zwei und drei Äquivalenten Ligand versetzt. Nach je einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird aus der Reaktionslösung eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 2.4).



Schema 2.4: Reaktionsschema der Umsetzung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat. Für die Darstellung wurde das *R,R*-Isomere gewählt

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Eduktsignalen des *trans*-1,2-Cyclohexandiols die Bildung einer neuen Spezies (Abbildung 2.8). Neben drei intensiven Signalen bei $\delta = 23.2$ (C3), 32.0 (C2) und 75.0 ppm (C1) treten drei schwache Signale der komplexierten Spezies bei $\delta = 24.3$ (C3'), 32.4 (C2') und 75.2 ppm (C1') auf. Offenbar liegt nur ein geringer Teil des Liganden komplexiert vor.

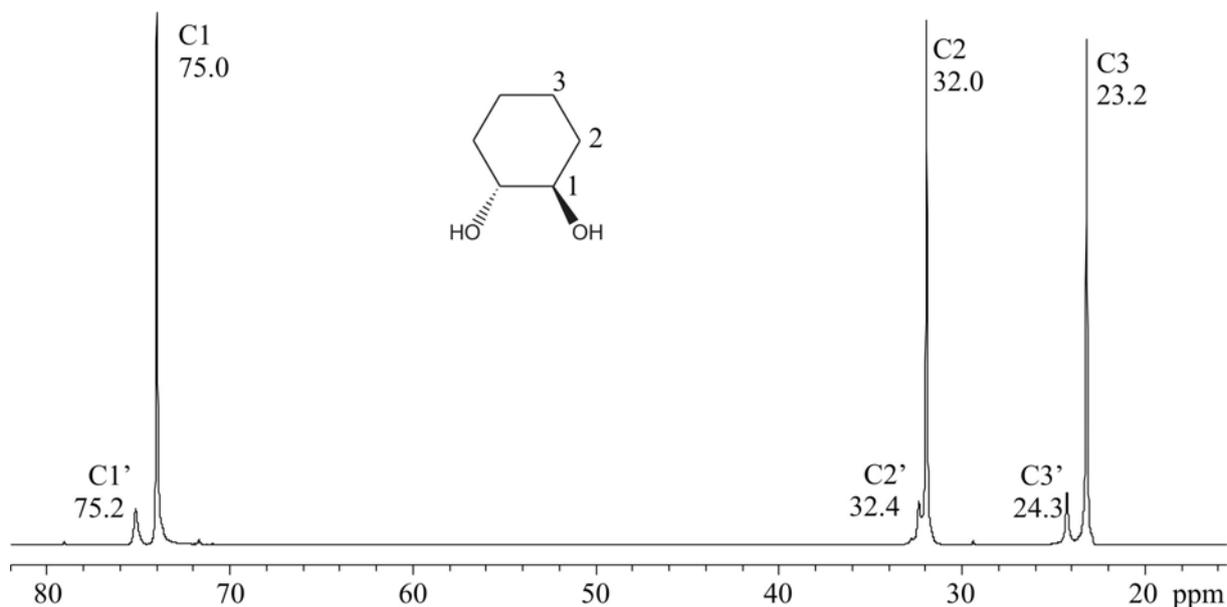


Abbildung 2.8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von racemischen *trans*-1,2-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 1:3, $\delta = 23.2$ (C3), 24.3 (C3'), 32.0 (C2), 32.4 (C2'), 75.0 (C1), 75.2 (C1'). Freies *trans*-1,2-Cyclohexandiol: C1, C2, C3. Reaktionsprodukt: C1', C2', C3'.

Auch hier lassen sich über die Interpretation der ^{119}Sn -NMR-Spektren genauere Aussagen über die Komplexspezies in Lösung machen (Abbildung 2.9). Bei einer 1:1-Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit racemischem *trans*-1,2-Cyclohexandiol befinden sich zwei Zinn(IV)-Spezies nebeneinander in Lösung. Neben dem Edukt-Signal bei $\delta = -593.5$ ppm bildet sich ein Signal im Bereich der Mono-Chelatkomplexe bei $\delta = -571.6$ ppm. Durch Erhöhung der Ligandenkonzentration um weitere Äquivalente erkennt man eine Verringerung der Edukt-Spezies bei $\delta = -593.5$ ppm und eine Vergrößerung des Mono-Chelatkomplex-Signals bei $\delta = -571.6$ ppm.

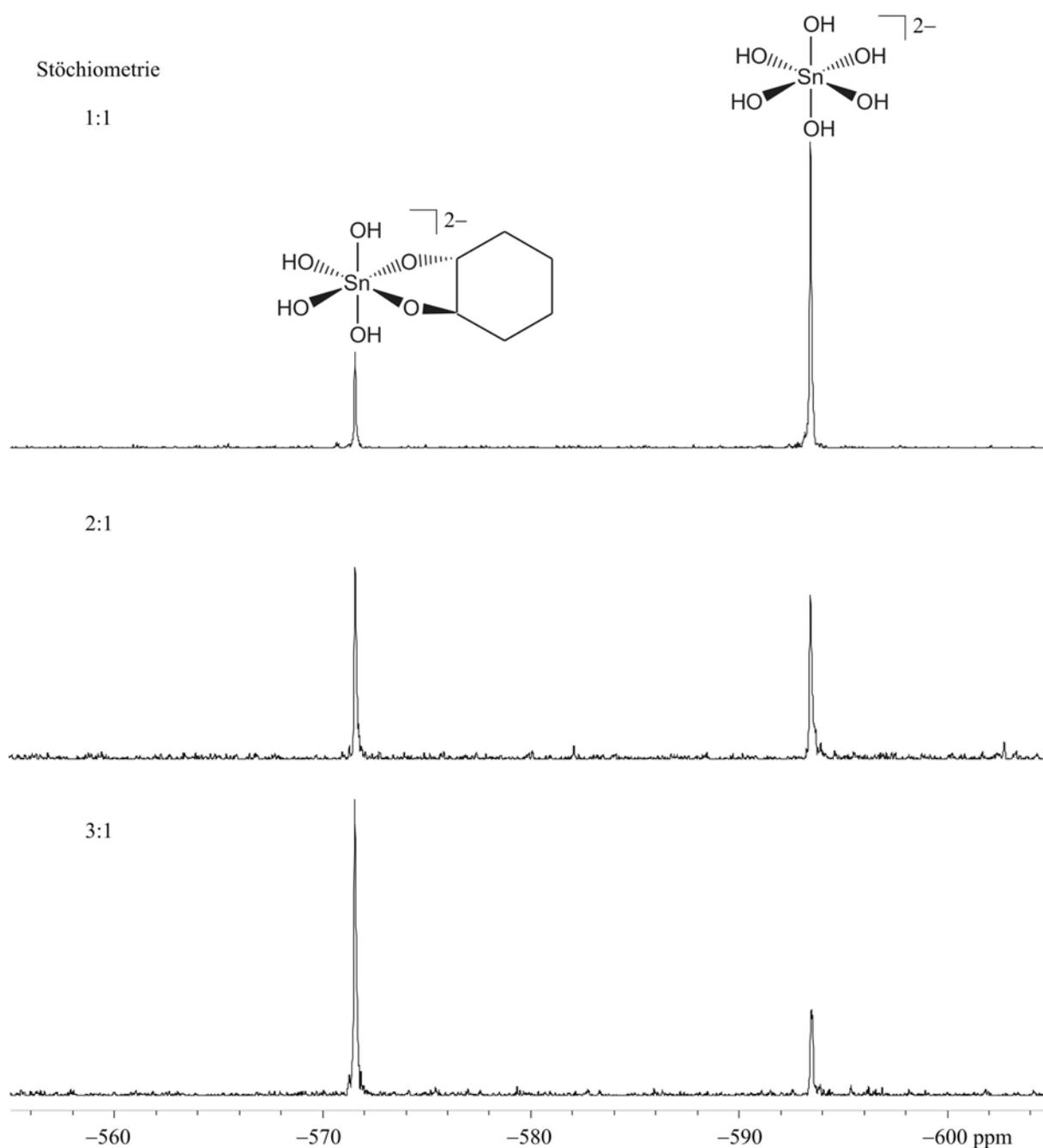


Abbildung 2.9: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von racemischen *trans*-1,2-Cyclohexandiol mit Zinn(IV) im Verhältnis 1:1 (oben), 2:1 (mitte) und 3:1 (unten), $\delta = -593.5, -571.6$ ppm.

Durch weitere Erhöhung der Ligandenkonzentration lässt sich die Bildung von Bis- und Tris-Chelatkomplexen nicht nachweisen. Es ist lediglich die Abnahme der Intensität des Edukt-Signals, sowie eine proportionale Zunahme des Produktsignals des Mono-Chelatkomplexes erkennbar. Erst unter Verwendung eines zehnfachen Überschusses des Liganden *trans*-1,2-Cyclohexandiol lässt sich die Bildung einer weiteren Spezies nachweisen (Abbildung 2.10). Neben einem Signal bei $\delta = -571.6$ ppm ist im Abstand von $\Delta\delta = 21$ ppm ein weiteres Signal bei $\delta = -552.4$ ppm erkennbar, was auf die Bildung eines Bis-Chelatkomplexes schließen lässt.

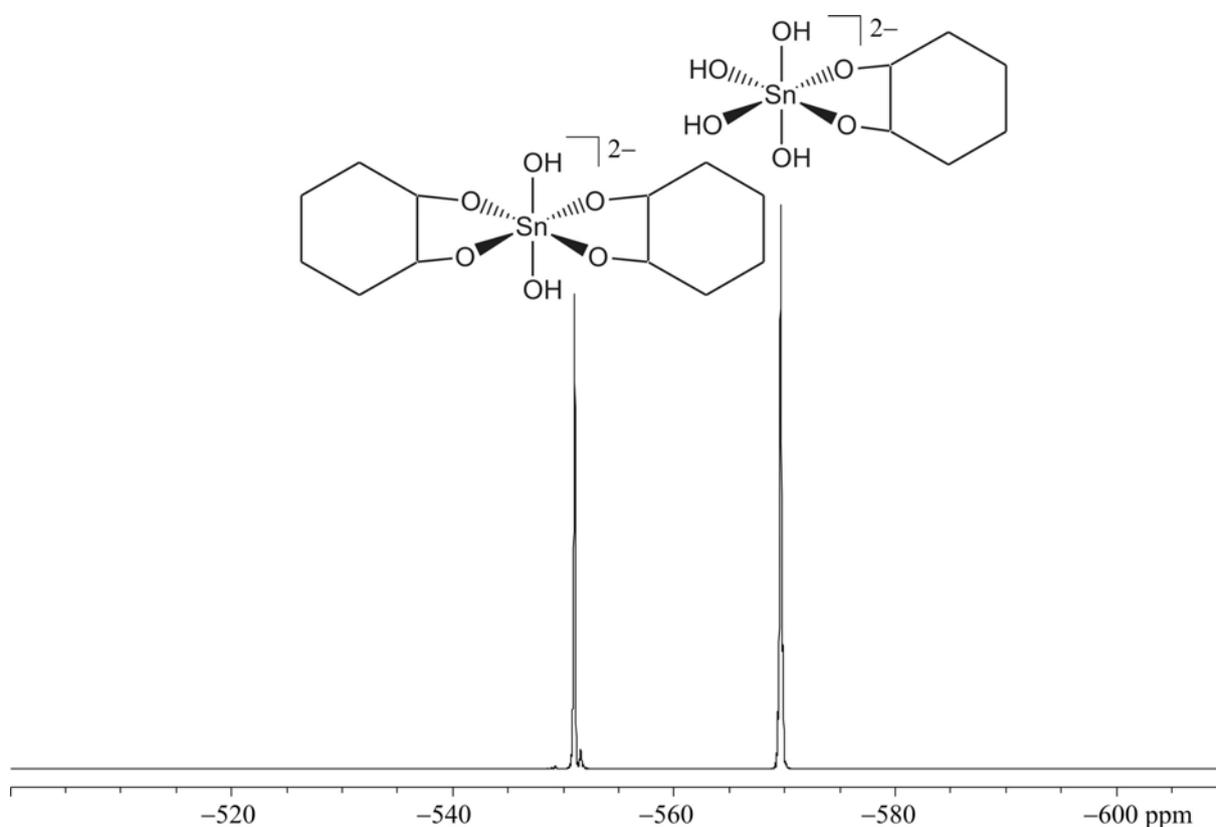
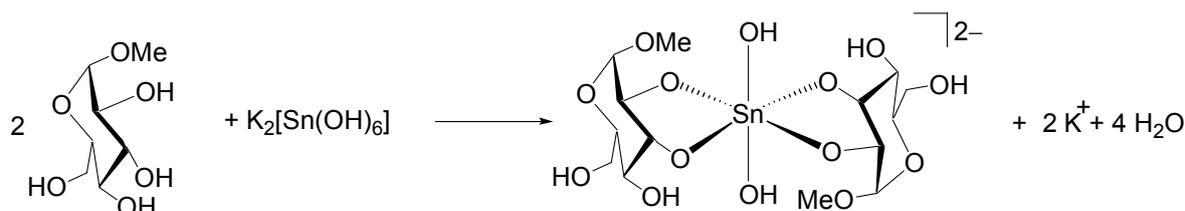


Abbildung 2.10: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von racemischen *trans*-1,2-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 5:1. $\delta = -571.1, -552.5$ ppm.

Auch 1,3-Cyclohexandiol wurde mit Kaliumhexahydroxidostannat umgesetzt. Dabei zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum Verschiebungen, die auf Koordination an Zinn(IV) schließen lassen (Abbildung 6.2). ^{119}Sn -NMR spektroskopisch konnte die Komplexbildung aufgrund von Niederschlagsbildung im NMR-Rohr nicht untersucht werden.

2.1.5 Zinn(IV)-Komplexe mit Pyranosidoliganden

Methyl- α -D-glucopyranosid wurde eingesetzt, um das Komplexierungsverhalten von Kohlenhydratliganden in wässriger Lösung zu untersuchen (Schema 2.5). Auch hier kann die Ausbildung von Mono- und Bis-Chelatkomplexen bei sukzessiver Erhöhung der Ligandenkonzentration verfolgt werden.



Schema 2.5: Reaktionsschema der Umsetzung von Methyl- α -D-glucopyranosid mit Kaliumhexahydroxidostannat unter Bildung des Bis-Chelatkomplexes. Für die Darstellung wurde das *trans*-Isomere gewählt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum lässt aufgrund von Überlagerung keine eindeutige Zuordnung der Signale zu. Durch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie lassen sich die Komplexspezies in Lösung bestimmen (Abbildung 2.11). Nach Zugabe eines Äquivalents Ligand ist neben dem Edukt-Signal bei $\delta = -593.7$ die Ausbildung einer neuen Spezies bei $\delta = -564.7$ ppm nachweisbar. Ein schwaches Signal bei $\delta = -564.1$ ppm konnte nicht zugeordnet werden. Ein weiteres Äquivalent Ligand führt zur Bildung des Bis-Chelatkomplexes bei $\delta = -538.2$ ppm. Dieses Signal bleibt auch nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Methyl- α -D-glucopyranosid bestehen. Das Signal des Hexahydroxidostannats verschwindet vollständig. Der Tris-Chelatkomplex lässt sich, anders als bei Brenzkatechin, durch Erhöhen der Ligandenkonzentration nicht herbeiführen.

Zur Überprüfung der Komplexstabilität werden in die Lösung nun drei Äquivalente β -Cyclodextrin gegeben. Cyclodextrin ist aus Anhydro- α -D-glucopyranosid-Einheiten aufgebaut, so dass sich die koordinierenden Einheiten der beiden Liganden nicht unterscheiden. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein intensives Signal bei $\delta = -493.3$ ppm. Durch Zugabe von Cyclodextrin zur Reaktionslösung werden die Mono- und Bis-Methyl- α -D-Glucopyranosid-Komplexe vollständig zugunsten des β -Cyclodextrin-Komplexes verdrängt.

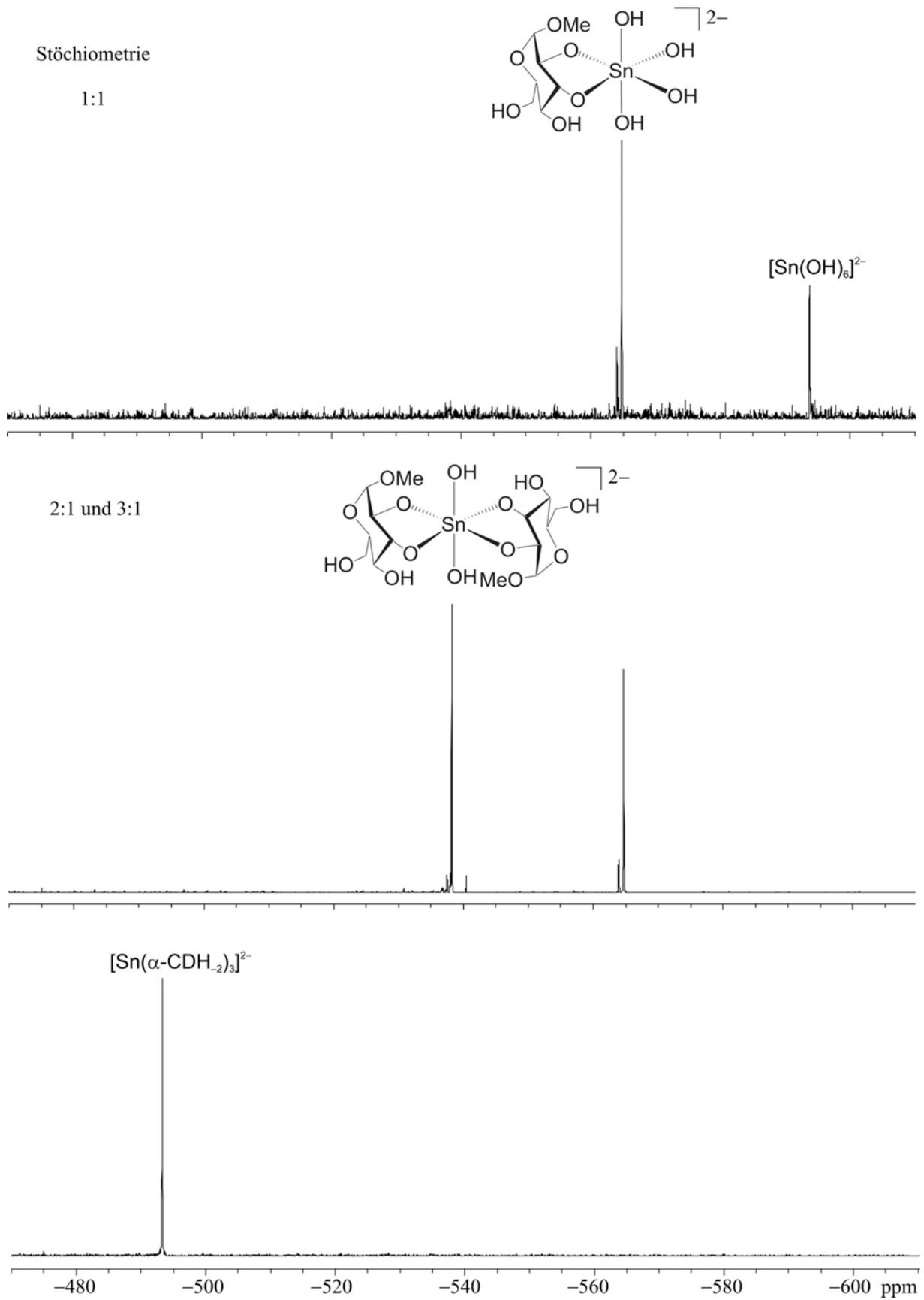


Abbildung 2.11: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von Methyl- α -D-glucopyranosid mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 1:1 $\delta = -593.7, -564.7, -564.1$ ppm (oben), 1:3 $\delta = -564.7, -538.2$ ppm (mitte) und nach Zugabe von α -Cyclodextrin $\delta = -499.3$ ppm (unten).

2.1.6 Zinn(IV)-Komplexe mit Cyclodextrinliganden

Zugabe von α -, β -, oder γ -Cyclodextrin zu einer wässrigen Lösung aus Hexahydroxidostannat führt zu klaren, farblosen Lösungen, aus denen sich auch bei längerem Stehen keine Zinn(IV)-haltigen Niederschläge abscheiden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von α -Cyclodextrin mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1 zeigt sieben intensive Signale im Bereich zwischen 59 und 101 ppm (Abbildung 2.12). Sechs der Signale sind den chemischen Verschiebungen von unkomplexiertem Cyclodextrin zuzuordnen. (Lit.^[62] und Anhang Abbildung 6.4).

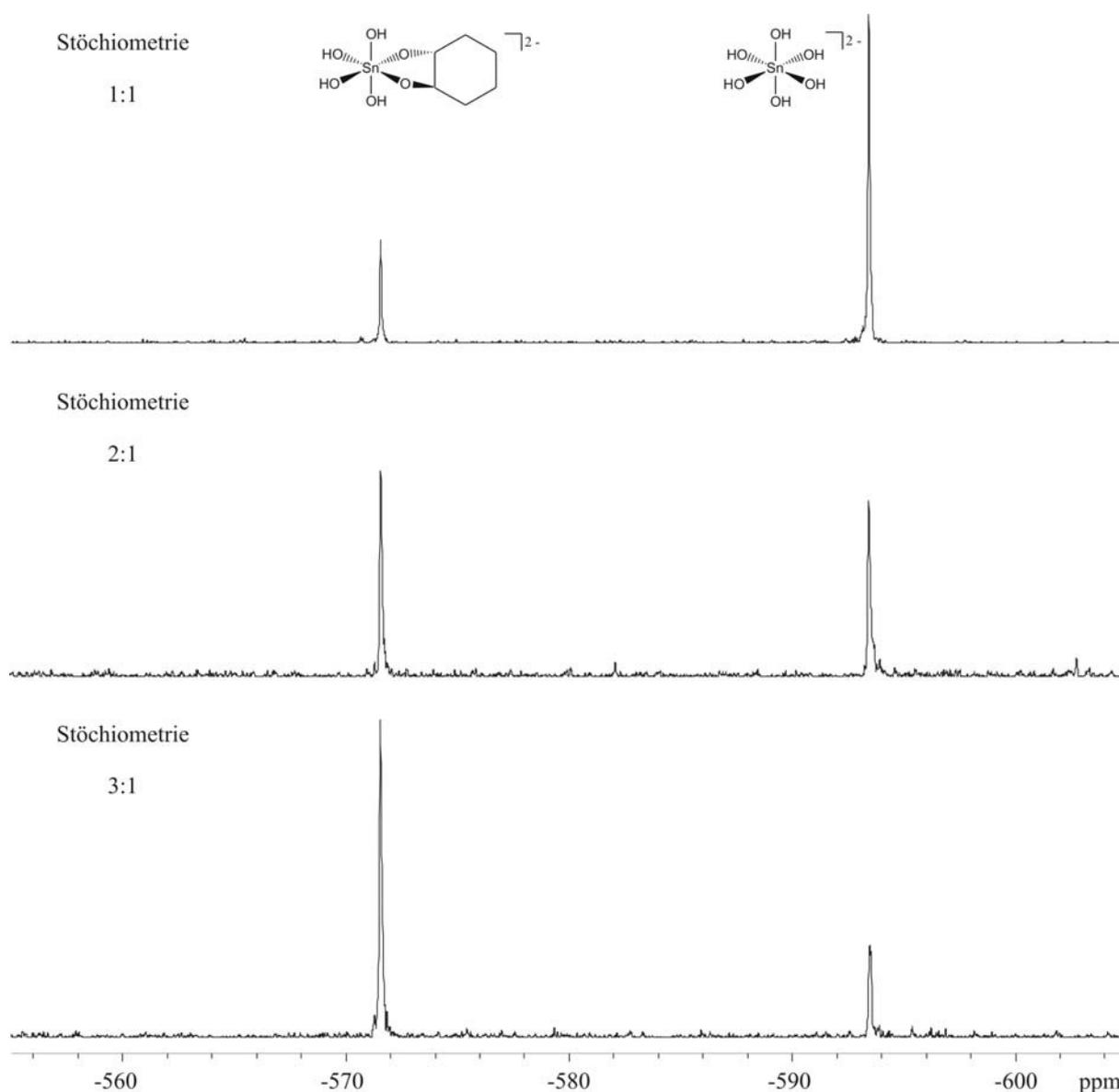


Abbildung 2.12: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von α -Cyclodextrin mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1. $\delta = 59.87$ (C6), 70.83 (C2), 71.29 (C5), 71.48 (C3), 80.63 (C4), 100.94 (C1). 60.44 (C6'), 70.01–72.23 (C2',C5',C3'), 81.69 (C4') 101.27 (C1') ppm.

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen die Bildung eines Tris-Chelatkomplexes unter Verschwinden des Edukt-Signals bei $\delta = -593$ ppm. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die chemischen Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Cyclodextrin-Zinn(IV)-Komplexe. Anders als bei den vorangegangenen Beispielen entstehen die Signale unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie der Edukte. Durch Eindiffundieren von Ethanol oder Methanol in die gesättigten Reaktionslösungen können Verbindungen der Summenformel $\text{Li}_2[\text{Sn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3]$ und $\text{Li}_2[\text{Sn}(\beta\text{-CDH}_2)_3]$ kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (siehe Kapitel 2.2). Die Reaktionslösung der Umsetzung mit γ -Cyclodextrin zeigt im ^{119}Sn -NMR-Spektrum mehrere Signale im Bereich des Tris-Chelatkomplexes, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Tabelle 2.1: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen (ppm) der Cyclodextrin-Zinn(IV)-Komplexe.

	δ ^{119}Sn
α -Cyclodextrin	-499.3
β -Cyclodextrin	-493.9
γ -Cyclodextrin	-479.9, -479.3, -478.9

Durch Titration einer Lösung aus α -Cyclodextrin und Kaliumhexahydroxidostannat mit Salzsäure wird die Stabilität des Tris-Chelatkomplexes in schwach basischem, neutralem und saurem Milieu untersucht. Durch tropfenweise Zugabe der Salzsäure wird der pH-Wert sukzessive gesenkt und durch regelmäßige ^{119}Sn -NMR-Proben die Komplexspezies in der Reaktionslösung bestimmt. Aus den bei der Titration aufgenommenen ^{119}Sn -NMR-Spektren lässt sich ableiten, dass bei einem Anfangs-pH-Wert von 10.56 (ohne Zugabe von HCl) ausschließlich der Tris-Chelatkomplex vorliegt ($\delta = -499.3$ ppm). Die Intensität der dreifach koordinierten Spezies nimmt bis zu einem pH-Wert von 7.0 stetig ab. Das Ausfallen von unlöslichem SnO_2 ab einem pH-Wert von 7.85 und die deutliche Niederschlagsbildung bei $\text{pH} = 5.77$ zeigen, dass sich Zinn(IV)- α -Cyclodextrin Komplexverbindungen im neutralen oder schwach sauren pH-Bereich unter Bildung von Zinndioxid-Hydrat zersetzen.

2.1.7 Zusammenfassung der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen

Neben den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Beispielen, in denen anschaulich der Zusammenhang zwischen Komplexspezies und chemischer Verschiebung gezeigt werden kann, wurden weitere sauerstoffhaltige Chelatliganden eingesetzt, deren Spektren nicht ausführlich diskutiert werden. Tabelle 2.2 zeigt die chemischen Verschiebungen der Produktspezies bei Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit unterschiedlichen Molverhältnissen Ligand.

Tabelle 2.2: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen (ppm) der Komplexspezies in Lösung bei pH 11.5. Mono-Chelatkomplex: ML_1 , Bis-Chelatkomplex: ML_2 , Tris-Chelatkomplex: ML_3 .

Ligand	δML_1	δML_2	δML_3	$\Delta\delta \text{ML}_1 - \text{ML}_2$
Brenzcatechin	-554.63	-515.23	-473.98	39.40
1,2-Ethandiol	-559.92	-527.98	-495.70	31.94
α -Cyclodextrin			-499.28	
β -Cyclodextrin			-493.13	
γ -Cyclodextrin			-479.90	
<i>rac</i> -Milchsäure			-491.53	
Methyl- α -D-glucopyranosid	-564.66	-538.18		26.48
<i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	-569.67	-551.04		18.63
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol		-550.03		
<i>meso</i> -3,4-Oxolandiol			-442.39	

Für jedes Äquivalent zugegebener Ligand wird das Signal um durchschnittlich 20 – 40 ppm verschoben. Ausschließlich Cyclodextrine bilden, unmittelbar nach ihrer Zugabe und unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, nur ein Signal im Bereich der Tris-Chelatkomplexe aus. Brenzcatechin bildet, je nach eingesetzter Stöchiometrie, Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe aus. Mit 1,2-Ethandiol als Ligand lassen sich alle drei Komplexspezies darstellen, der Tris-Chelatkomplex bildet sich jedoch nur bei einem deutlichen Überschuss des Liganden. Anhydroerythrit bildet in Gegenwart von Kaliumhexahydroxidostannat unlösliche Niederschläge. Durch Zugabe von Kaliumhexahydroxidostannat zu Anhydroerythrit und anschließender Filtration wird ein Signal im Bereich der Tris-Chelatkomplexe erhalten. *Cis*-1,2-Cyclopentandiol bildet auch bei einem Überschuss an Ligand bevorzugt den Bis-Chelatkomplex aus. Racemisches *trans*-1,2-Cyclohexandiol bildet bevorzugt den Mono-Chelatkomplex aus. Ein Erhöhen der Ligandenkonzentration führt zur Abnahme des Edukt-Signals sowie Zunahme des Mono-Chelatkomplexes, jedoch nicht zur Bildung eines Bis- oder Tris-Chelatkomplexes. Erst bei einem Liganden Überschuss ist ein Bis-Chelatkomplex in geringer Konzentration erkennbar.

Zinn(IV) ist in den untersuchten Komplexverbindungen oktaedrisch von sechs Sauerstoffliganden umgeben. Je nach Grad der Verzerrung des idealen Oktaeders verschiebt sich das ^{119}Sn -NMR-Signal in Richtung Tieffeld. Cyclodextrin-Zinn(IV)-Komplexe, in denen Zinn(IV) verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffliganden des Cyclodextrins umgeben ist, weisen eine Verschiebung um ca. 100 ppm im Vergleich zu regulär oktaedrisch koordiniertem Kaliumhexahydroxidostannat auf (Tabelle 2.3 und Abbildung 2.13).

Tabelle 2.3: Vergleich der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen (ppm) ausgewählter Zinn(IV)-Komplexe mit Winkeln ($^\circ$) und Abständen (pm) aus der Röntgenstrukturanalyse.

Verbindung	$\delta^{119}\text{Sn}$	Winkel (O-Sn-O) _{min}	Abstände (Mittelwert)
$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	-590	88.76	206.0
$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	-590	87.5	207.1
$\text{Li}_2[\text{Sn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3]$	-499.28	84.1	204.1
$\text{Li}_2[\text{Sn}(\beta\text{-CDH}_2)_3]$	-493.13	83.4	206.4
$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^{\text{i}}$	-474.6	81.5	206.2

ⁱ Abstände und Winkel übernommen aus $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Sn}]$.

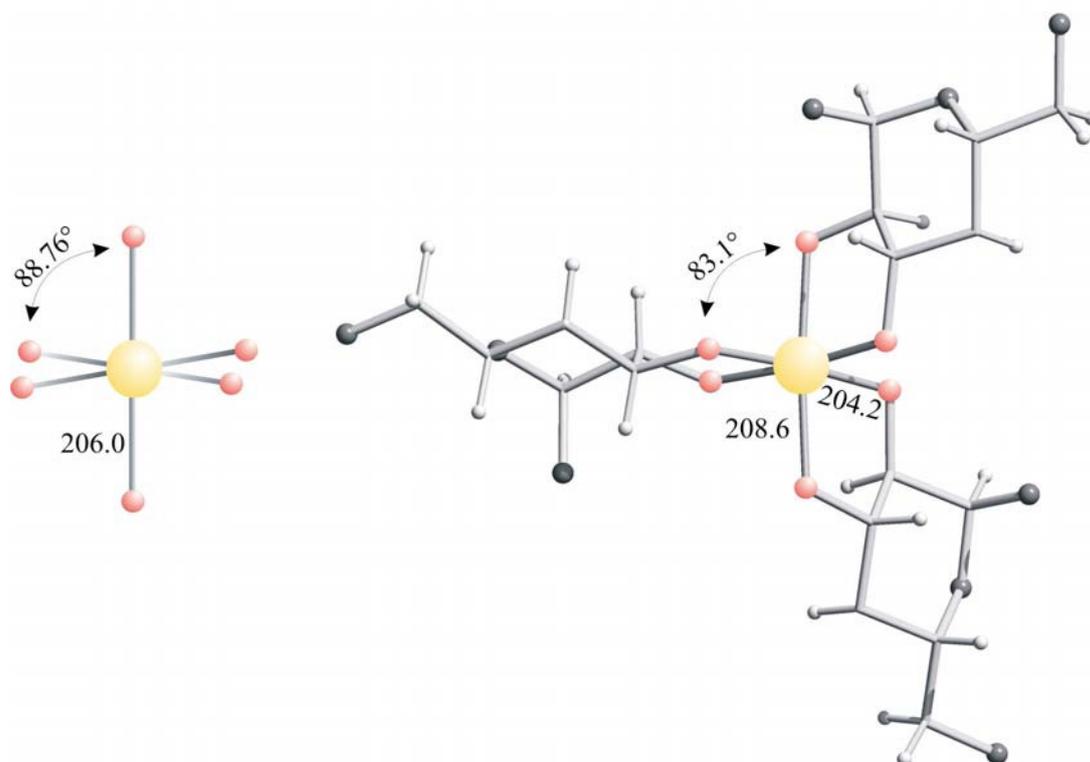
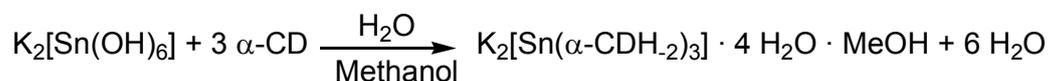


Abbildung 2.13: Verzerrung des Oktaeders. Idealer Oktaeder von $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ (links) und Ausschnitt aus $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Sn}^{\text{IV}}(\beta\text{-CDH}_2)_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ (rechts). Abstände in pm. Kovalenzradius Sn^{IV} 1.46 pm.

2.2 Kristallstrukturen von Zinn(IV)-Cyclodextrin-Komplexen

2.2.1 Die Kristallstruktur von $K_2[\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1)

Zur Darstellung der Verbindung wird Kaliumhexahydroxidostannat in Wasser gelöst und mit der dreifachen molaren Menge an α -Cyclodextrin versetzt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt die Bildung einer neuen, sechsfach koordinierten Zinn(IV)-Spezies bei $\delta = -499$ ppm. Nach Eindiffundieren von Methanol in die Reaktionslösung bei 12 °C bilden sich innerhalb einer Woche farblose, hexagonale Kristalle von $[K_2\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (1) (Schema 2.6).



Schema 2.6: Reaktionsschema der Darstellung von 1.

Die hexagonalen Kristalle wachsen als farblose Stäbchen, die sich außerhalb der Mutterlauge unter Bildung unlöslicher amorpher Pulver zersetzen. Zur Röntgenstrukturuntersuchung werden sie daher in einer Glaskapillare in der Mutterlauge schwimmend eingeschlossen und bei Raumtemperatur vermessen. Trotz der Kapillartechnik kommt es während der Messung zur Verwitterung des Kristalls. 1 kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.15 und 2.16 dargestellt.

Jedes Zinn(IV)-Ion ist von drei je zweifach deprotonierten α -Cyclodextrinat-Anionen umgeben. Für die Verfeinerung der Lageparameter der Cyclodextrin-Ringe werden Splitlagen zugelassen. Auf den dreizähligen Drehachsen durch das Komplexzentrum befinden sich neben Zinn(IV) zwei Kalium-Kationen. Außerdem befinden sich in der asymmetrischen Einheit ein Methanol- und vier Wasser-Moleküle. Durch Abgabe von Methanol aus dem Kristall kommt es zur Zersetzung außerhalb der Reaktionslösung. Die Struktur konvergiert aufgrund der starken Verwitterung der Kristalle während der Messung bei einem gewichteten R-Wert $R_w(F^2)$ von 36 % (alle Daten) und einem konventionellen R-Wert $R(F)$ von 18 %. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde berechnet. Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert.

Die Zinn-Sauerstoff-Abstände betragen 202.0(5) pm (Sn-O34) und 206.8(8) pm (Sn-O24). Die Winkel im Oktaeder weichen mit 84.1(2)° (O34-Sn-O24) und 89.7(3)° (O24-Sn-O24) von dem idealen Oktaederwinkel ab (Tabelle 2.4). Blickt man auf den Oktaeder entlang der dreizähligen Drehachse durch das Komplexzentrum, bilden die drei Cyclodextrin-Liganden das Λ -Isomer aus. Die Konformationsanalyse ergibt für die drei Chelatfünfringe am Zentralatom eine 4T_3 -Konformation (${}^{C21}T_{C31}$, $Q = 36.36(128)$ pm, $\Phi = 260.9(12)^\circ$). Die Pyranoseringe liegen in einer leicht verzerrten 4C_1 -Sesselkonformation vor ($Q = 58.78(116)$ pm, $\Phi = 121(7)^\circ$, $\Theta = 9.78(115)^\circ$). Der Torsionswinkel O34-C34-C24-O24 beträgt 44.8(13)°. Die Diolfragmente der Anhydroglucoseeinheiten stehen (+)-*synclinal* zueinander. Die Sauerstoff-Abstände benachbarter Anhydroglucoseeinheiten liegen zwischen 265.8 und 284.4 pm und sind dadurch in der Lage, ein stabilisierendes Wasserstoffbrückenbindungssystem auszubilden (Abbildung 2.14).

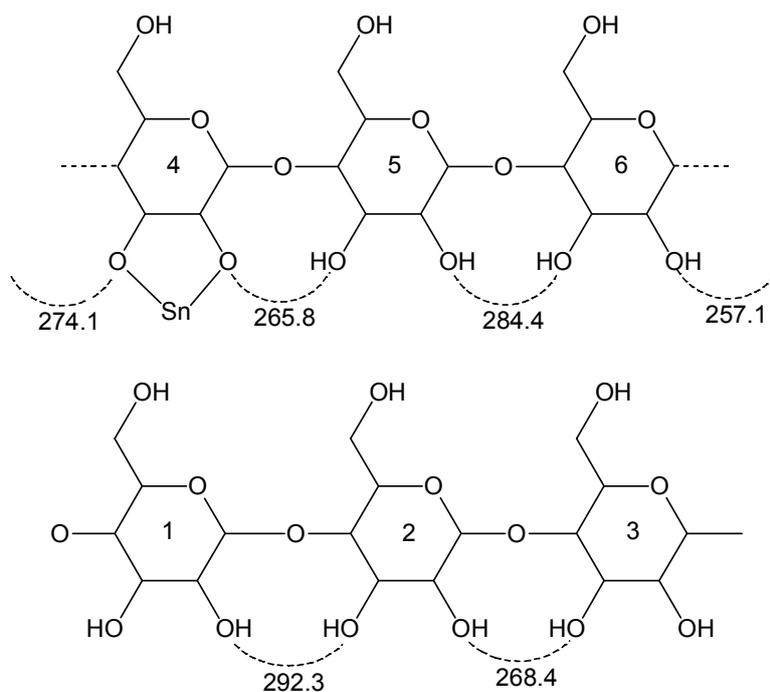


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines α -Cyclodextrin-Ringes von **1**. Eingezeichnet sind die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände (in pm) benachbarter Anhydroglucoseeinheiten.

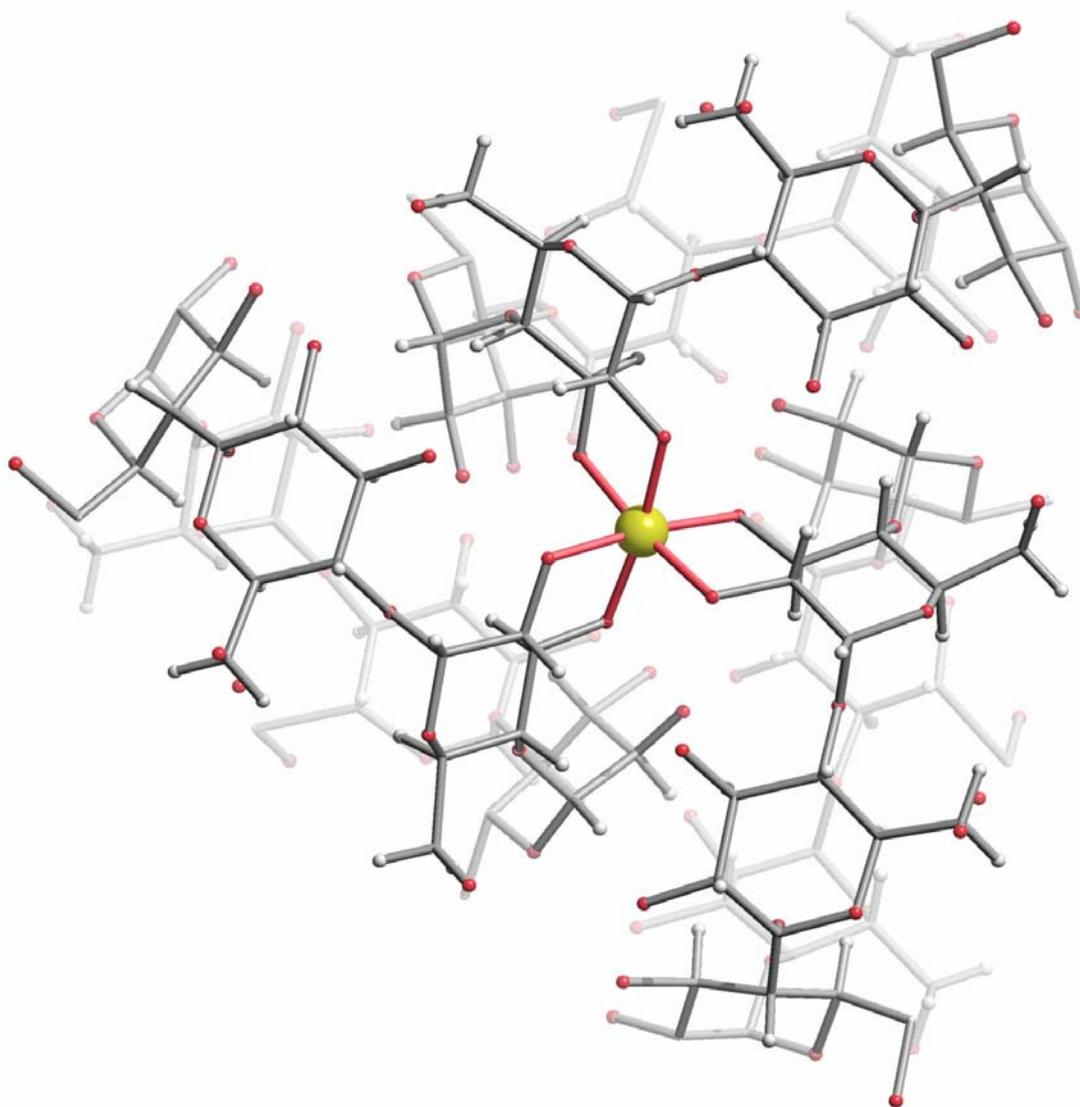


Abbildung 2.15: SCHAKAL-Darstellung des komplexen Anions in **1** entlang [001]. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß).

Tabelle 2.4: Abstände (pm) und Winkel (°) mit Standardabweichungen des Koordinationspolyeders von **1**. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - y, x - y, z; ⁱⁱ 1 - x + y, 1 - x, z.

	Abstand		Winkel		Winkel
Sn-O24	206.2(8)	O24-Sn-O34	84.1(2)	O24-Sn-O24 ⁱ	89.7(3)
Sn-O34	202.0(5)	O24-Sn-O24 ⁱⁱ	89.7(3)	O24-Sn-O34 ⁱⁱ	93.2(3)
		O34-Sn-O34 ⁱ	93.4(3)	O34-Sn-O24 ⁱⁱ	173.1(4)

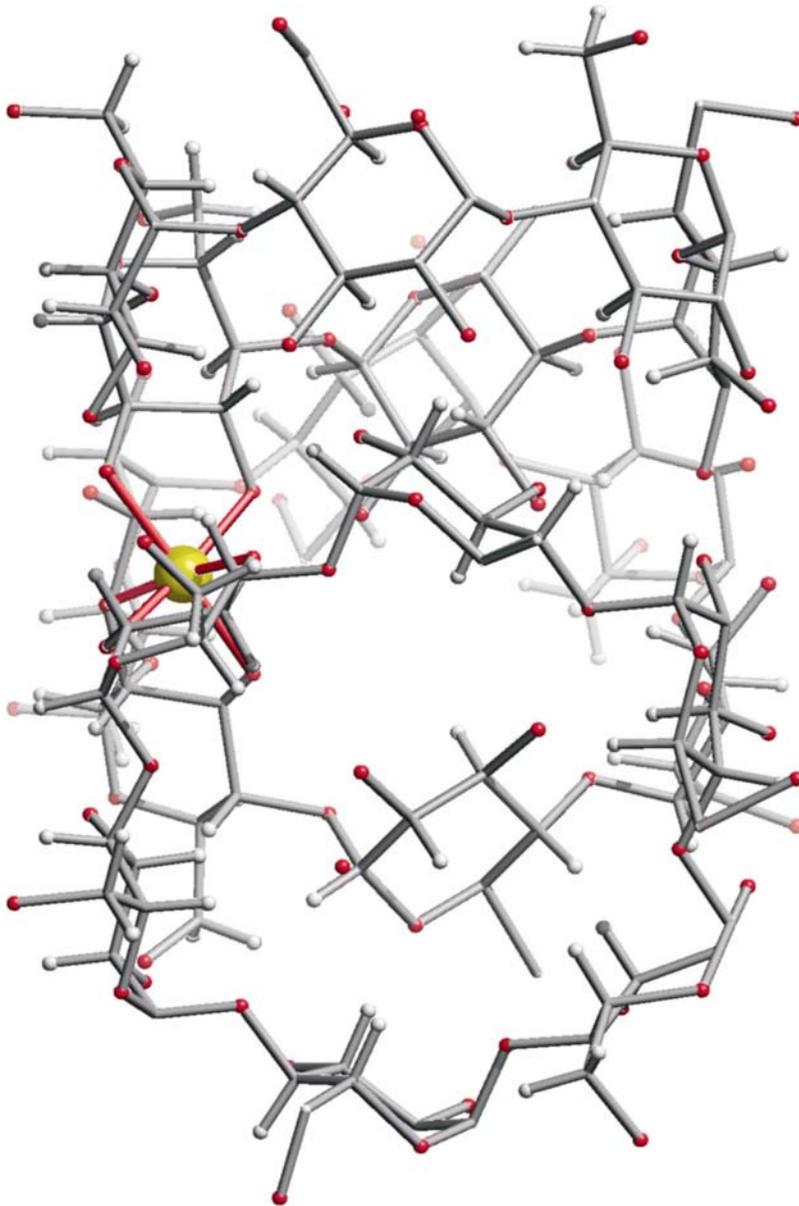
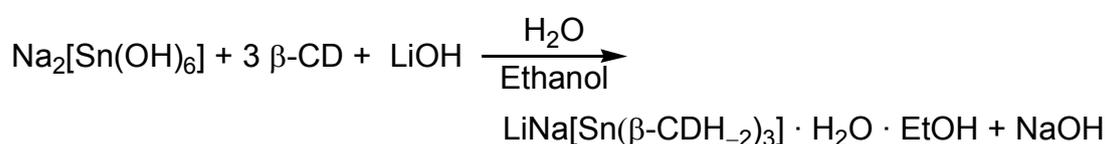


Abbildung 2.16: SCHAKAL-Darstellung von **1** entlang [010]. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß).

2.2.2 Die Kristallstruktur von



Zu einer wässrig-alkalischen Lösung aus Natriumhexahydroxidostannat und Lithiumhydroxid gibt man die dreifache molare Menge β -Cyclodextrin. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt die Bildung einer neuen, sechsfach koordinierten Zinn(IV)-Spezies bei $\delta = -493.9$ ppm. Die klare, farblose Reaktionslösung wird zur Kristallisation mit Ethanol gesättigt und in H-Rohre überführt. Durch Eindiffundieren von Ethanol bei 12°C entstehen innerhalb einer Woche hexagonale Kristalle von $[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{EtOH}$ (2) (Schema 2.7).



Schema 2.7: Reaktionsschema der Darstellung von 2.

Die Kristalle weisen eine höhere Stabilität gegen Verwitterung auf als die homologen Verbindungen ohne Lithiumhydroxid-Zugabe auf. Die Kristalle sind an der Luft kurzzeitig stabil und lassen sich in Paraffinöl auf der Kapillare für die Röntgenstrukturanalyse präparieren. Sie überstehen eine Messdauer von acht Stunden ohne Anzeichen von Verwitterung. Die Struktur wird in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ gelöst. Die Struktur des komplexen Anions von 2 ist in Abbildung 2.17 dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Cyclodextrin-Molekül sowie ein zu einem Drittel besetztes Zinn(IV)-Ion, das auf der dreizähligen Drehachse durch das Komplexzentrum liegt. Das Zentralatom ist oktaedrisch von drei Cyclodextrin-Molekülen umgeben und bildet ebenso wie die homologe α -Cyclodextrinstruktur das Λ -Isomer aus. Die Cyclodextrin-Moleküle liegen jeweils zweifach deprotoniert vor und koordinieren über die Sauerstoffatome O2 und O3 einer Anhydroglucose-Einheit an das Zinn(IV)-Kation. Die Abstände benachbarter Sauerstoffatome in den Anhydroglucoseeinheiten liegen zwischen 273.4 und 291.6 pm (Abbildung 2.18). Die Lithium-Ionen liegen auf der dreizähligen Drehachse durch das Komplexzentrum und sind jeweils zu einem Drittel besetzt. Es lassen sich drei Lithium-Ionen in der Elektronendichtekarte lokalisieren. Sie werden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Bei jeweils zweifacher Deprotonierung der Liganden ergibt sich Ladungsausgleich im Komplex. Die Struktur konvergiert bei einem gewichteten R-Wert $R_w(F^2)$ von 22.9 % (alle Daten) und einem konventionellen R-Wert $R(F)$ von 8.7 %. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde berechnet. Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert.

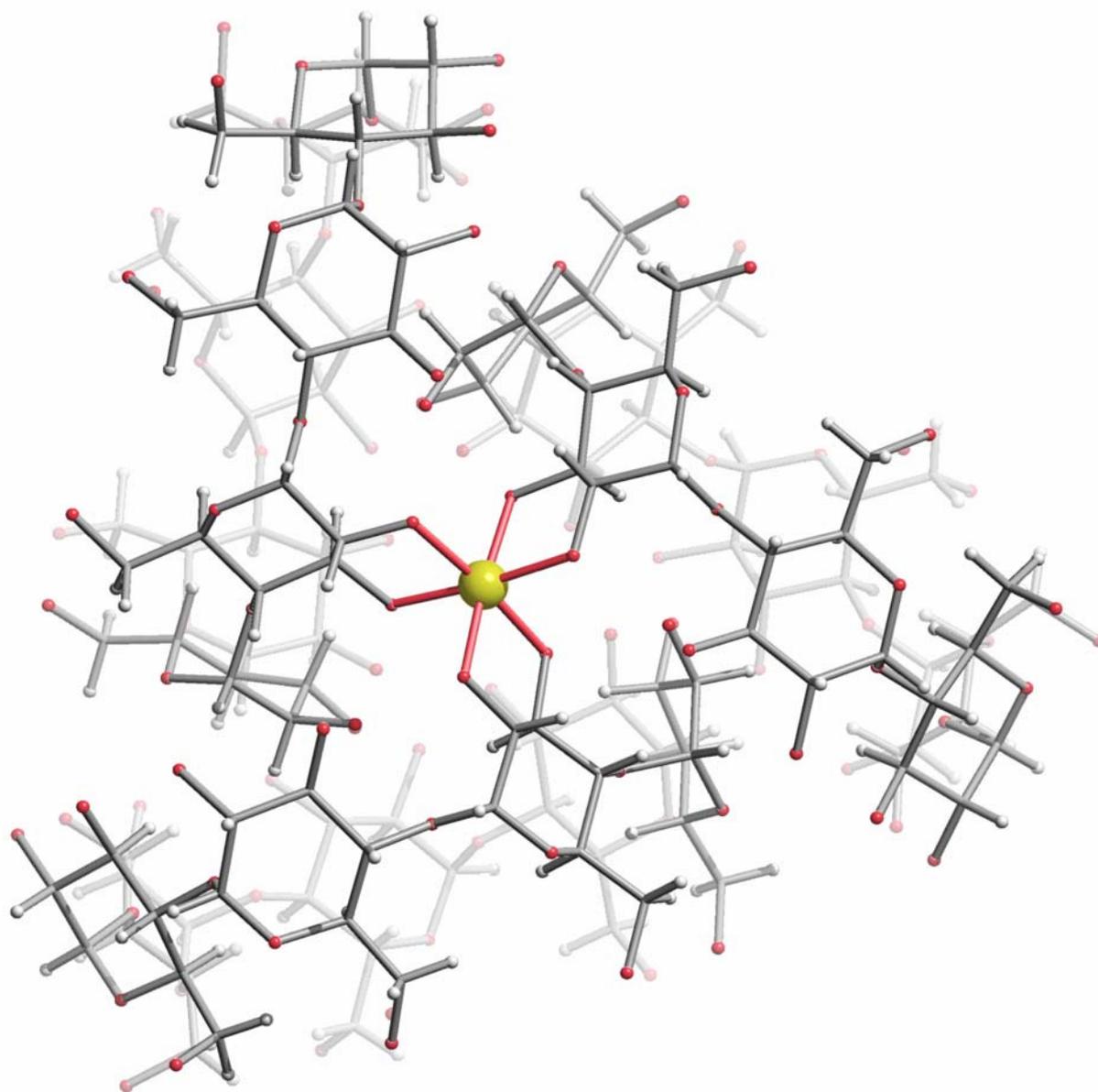


Abbildung 2.17: SCHAKAL-Darstellung von **2** entlang [001]. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß). Abstände (pm) Sn-O27 208.3(6) Sn-O37 204.4(6).

Tabelle 2.5: Abstände (pm) und Winkel (°) des Koordinationspolyeders **2**. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x + y, 1 - x, z ; ⁱⁱ 1 - y, x - y, z.

	Abstand		Winkel		Winkel
Sn-O27	208.3(6)	O27-Sn-O37	83.4(2)	O27-Sn-O27 ⁱⁱ	92.6(2)
Sn-O37	204.4(6)	O27-Sn-O27 ⁱ	92.6(3)	O27-Sn-O37 ⁱ	175.0(2)
		O37-Sn-O37 ⁱⁱ	93.6(3)	O37-Sn-O27 ⁱ	90.6(2)

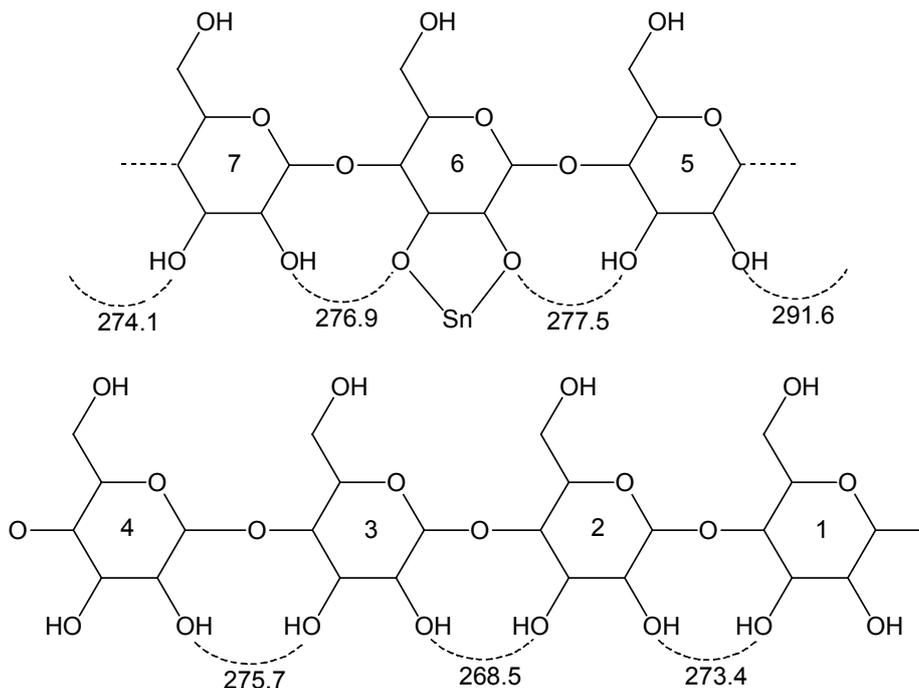


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des β -Cyclodextrin-Ringes. Eingezeichnet sind jeweils die Sauerstoff-Abstände benachbarter Anhydroglucoseeinheiten. Angegeben sind die Abstände in [pm].

Die oktaedrische Umgebung wird im zweifach negativ geladenen Komplex durch drei Cyclodextrin-Moleküle realisiert. ($\sigma_{90} = 1.34^\circ$ und 2.24°). Der Zinn-Sauerstoff-Abstand im Koordinationsoktaeder beträgt Sn-O27 208.3(6) pm, der Abstand Sn-O37 204.4(6) pm (Abbildung 2.19). Eine Konformationsanalyse ergibt für die drei Chelatfünfringe an Zinn eine 4T_3 -Konformation (${}^{C21}T_{C31}$, $Q = 36.49(82)$ pm, $\Phi = 263.5(9)^\circ$). Die Diolatofragmente der Anhydroglucoseeinheiten stehen (+)-*synclinal* zueinander. Der Torsionswinkel O27-C27-C37-O37 beträgt $46.0(9)^\circ$. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände benachbarter Anhydroglucoseeinheiten sind in Abbildung 2.18 schematisch dargestellt und liegen zwischen 268.5 und 291.6 pm.

Die Strukturlösungen der α - und β -Cyclodextrin-Zinn(IV)-Komplexe zeigen, dass die eingesetzten Gegenionen einen erheblichen Einfluss auf die Kristallstabilität gegen Verwitterung haben. Während Kristalle nach Zugabe von LiOH zur Reaktionslösung mehrere Tage haltbar sind, verwittern sie innerhalb weniger Stunden, wenn sie ausschließlich durch Kalium-Kationen Ladungsausgleich erhalten. Die Lithiumionen befinden sich auf der Symmetrieachse durch das Komplexzentrum (Abbildung 2.20).

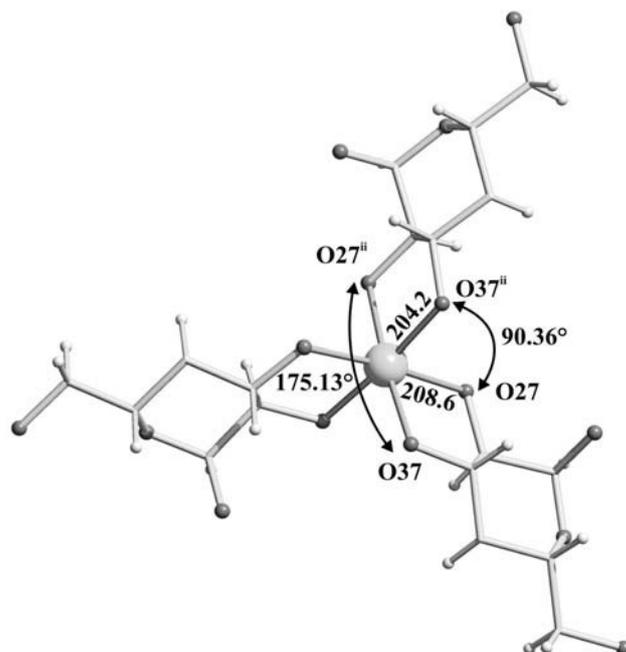


Abbildung 2.19: Ausschnitt von **2** entlang [001]. Koordinationspolyeder mit Abständen und Winkeln im Oktaeder. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x + y, 1 - x, z$; ⁱⁱ $1 - y, x - y, z$.

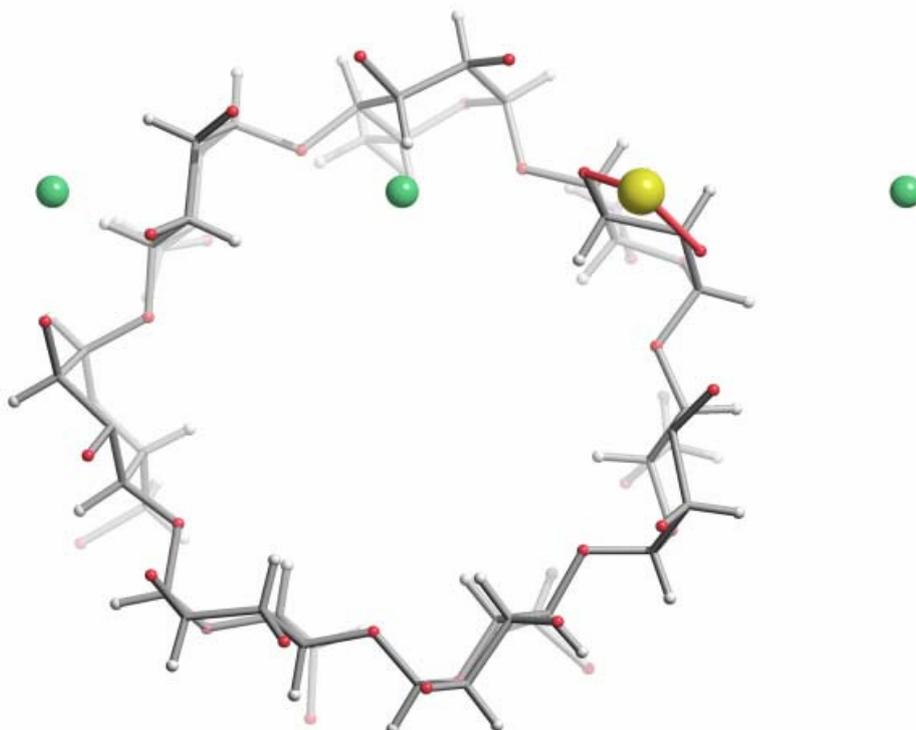


Abbildung 2.20: SCHAKAL-Darstellung eines Cyclodextrin-Ringes aus **2** entlang [010]. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß), Lithium (grün).

2.3 Zinn(IV)-Komplexe mit Hydroxycarboxylatoliganden

2.3.1 Spektroskopische Untersuchungen

Eine weitere Klasse gut chelatisierender Liganden sind Hydroxycarbonsäuren, die neben der Carboxylat-Gruppe eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen enthalten.

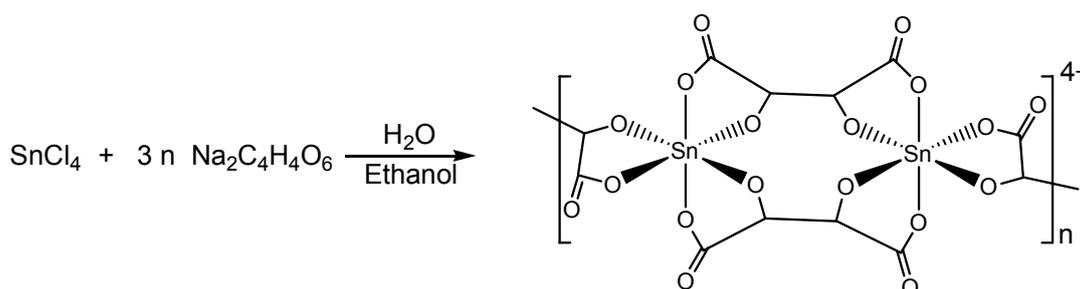
Aus den vorangegangenen Untersuchungen wird deutlich, dass Zinn(IV) ausschließlich mit Liganden wie Catecholat (acide OH-Gruppen) und Cyclodextrinat (hohe Kristallisationsneigung, supramolekulare Effekte) stabile Koordinationsverbindungen ausbildet. Durch Verwendung von Hydroxycarbonsäuren sollte geklärt werden, ob sich hier ein Gleichgewicht zugunsten einer Spezies einstellt und somit kristalline Verbindungen zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung zugänglich werden. Nach Zugabe von Hydroxycarbonsäuren zu Lösungen aus Kaliumhexahydroxidostannat bilden sich weiße, schwerlösliche Niederschläge von Zinnoxidhydraten. Wechselt man durch Verwendung von Zinntetrachlorid in saures Milieu, bilden sich klare Lösungen mit einem pH-Wert von 3, die spektroskopisch untersucht werden können. Die chemischen Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigen, dass sich mehrere unterschiedliche Komplexspezies nebeneinander in Lösung befinden und somit bei der Umsetzung kein einzelnes Produkt gebildet wird (Tabelle 2.6). Alle Ansätze werden in Kristallisiergefäße überführt jedoch ausschließlich aus der Umsetzung von *rac*-Weinsäure mit Zinntetrachlorid in wässrig-ethanolischer Lösung wurden nach sechs Monaten Kristalle erhalten. Alle anderen Verbindungen bilden Pulver aus oder bleiben unter diesen Bedingungen in Lösung.

Tabelle 2.6: Übersicht über ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der Umsetzung von Zinntetrachlorid mit Hydroxycarbonsäuren.

Ligand	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)
<i>rac</i> -Milchsäure	-671.64, -638.18, -588.60, -572.57, -475.00
Glycolsäure	-669.95, -635.17, -622.14, -576.49, -560.34
<i>rac</i> -Weinsäure	-674.30, -641.72, -627.00, -580.30, -558.13

2.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ethanol}$ (**3**)

Löst man Natriumtartrat in Wasser und tropft langsam rauchendes Zinntetrachlorid in die Reaktionslösung, so bildet sich unter starkem Erwärmen ein weißer Niederschlag aus, der sich oberhalb 70 °C vollständig auflöst. Das Produkt wird mit Ethanol ausgefällt, gewaschen und in heißem Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wird zur Kristallisation auf H-Rohre verteilt und bei Raumtemperatur Ethanol eindiffundiert. Innerhalb von sechs Monaten bilden sich farblose Kristalle von **3** (Schema 2.8).



Schema 2.8: Reaktionsschema der Darstellung von **3**.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lassen sich fünf unterschiedliche Zinn(IV)-Komplexspezies bei $\delta = -674.3, -642.7, -627.0, -580.3$ und -588.1 ppm unterscheiden. Die auskristallisierte Spezies lässt aufgrund des stark verzerrten Oktaederwinkels von 80.93° eine chemische Verschiebung im Bereich unter -500 ppm erwarten. Die ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt keine Signale in diesem Bereich, so daß davon ausgegangen werden kann, dass sich die auskristallisierte Spezies erst nach längerem Stehen im Verlauf des Kristallisationsprozesses gebildet hat. Beim Lösen der Kristalle zur NMR-spektroskopischen Untersuchung bildet sich ein weißer Niederschlag, so dass sich die chemische Verschiebung der kristallin erhaltenen Verbindung nicht bestimmen lässt. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Es bildet sich ein zweikerniger, über Tartrat verbrückend koordinierter Zinn(IV)-Komplex. Die Koordination erfolgt über Carboxylato- und Alkoholato-Funktion von L-Tartrat. Es handelt sich bei dem kristallin erhaltenen Produkt um eine kettenförmige, polymere Komplexanordnung mit verzerrt-oktaedrischer Koordination von Zinn(IV) durch jeweils drei L-Tartratliganden. Bei der Kristallisation hat Enantiomerentrennung stattgefunden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Zinn(IV)-Zentren, die durch zwei L-Tartrat-Anionen verbrückend-koordiniert sind. Bei der Strukturlösung können vier Natriumionen lokalisiert werden. Durch diese entsteht Ladungsausgleich im Komplex. Die Natriumionen sind oktaedrisch von Wassermolekülen und nicht-koordinierenden Sauerstoffatomen der Weinsäure umgeben. Außerdem befinden sich acht Wassermoleküle in der asymmetrischen Einheit.

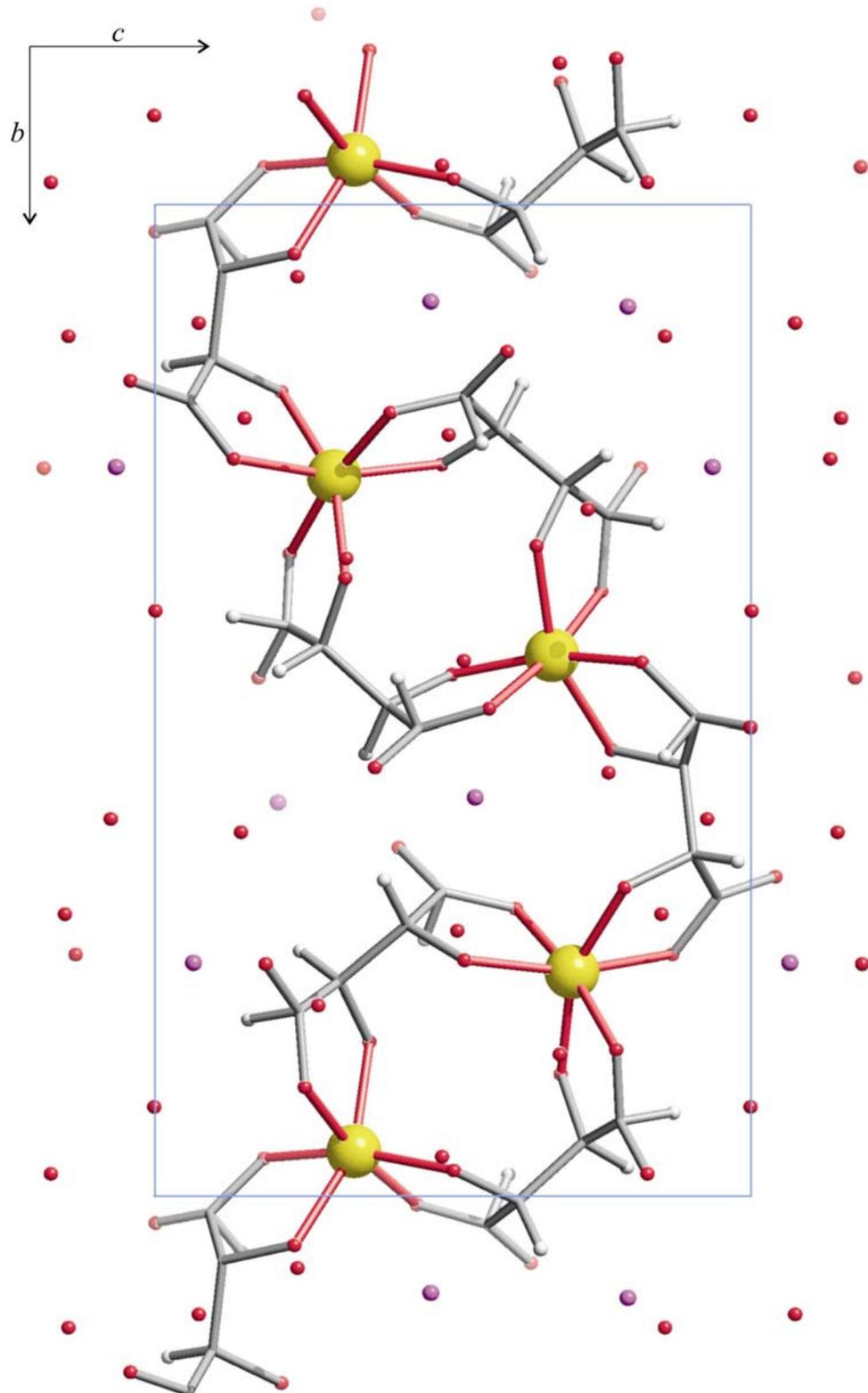


Abbildung 2.21: SCHAKAL-Darstellung der Elementarzelle von **3** entlang [100]. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Natrium (pink), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß).

Das Zentralatom ist in einem stark verzerrten Oktaeder von sechs Sauerstoffatomen der Weinsäure umgeben (siehe Tabelle 2.7 und Abbildung 2.22). Die Abstände zwischen Zinn(IV) und Sauerstoff betragen 209.8 pm (Sn1-O41) und 202.0 pm (Sn1-O31) und sind damit geringer als die Sauerstoff-Zinn-Abstände der Cyclodextrin-Verbindungen (208.3 pm und 204.4 pm). Die Diolatoliganden stehen (+)-*synperiplanar* zueinander.

Tabelle 2.7: Abstände (pm) und Winkel (°) des Koordinationspolyeders von **3**.

	Abstand		Winkel		Winkel
Sn1-O13	207.7(6)	O13-Sn-O23	80.4(2)	O31-Sn-O41	80.3(2)
Sn1-O41	209.8(6)	O13-Sn-O41	100.5(2)	O32-Sn-O42	81.2(2)
Sn1-O23	202.7(5)	O23-Sn-O32	95.3(2)	O13-Sn-O32	163.4(2)
Sn1-O42	209.5(2)	O31-Sn-O32	102.2(2)	O23-Sn-O31	158.3(2)
Sn1-O32	201.9(6)	O32-Sn-O41	94.1(2)	O23-Sn-O42	102.9(2)
Sn1-O31	202.0(5)	O13-Sn-O31	85.1(2)	O31-Sn-O42	92.5(2)
		O13-Sn-O42	85.2(2)	O41-Sn-O42	170.4(2)
				O23-Sn-O41	85.8(2)

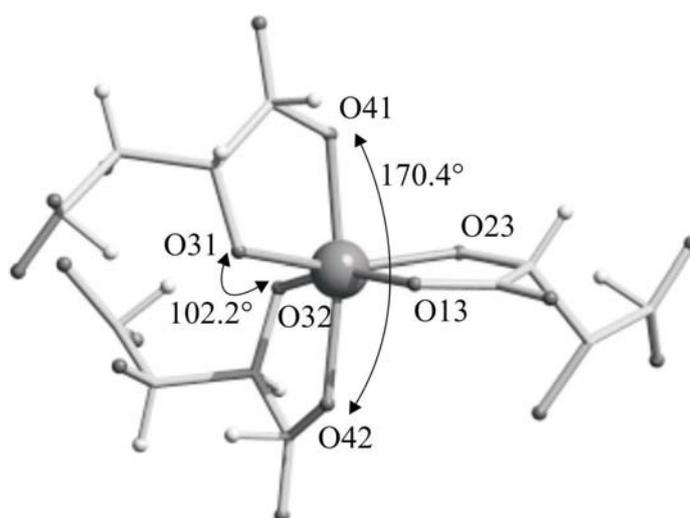


Abbildung 2.22: Ausschnitt aus dem Koordinationspolyeder von **3** entlang [001]. Abstände (pm) und Winkel (°) im Oktaeder.

2.4 Umsetzungen von Zinn(IV)-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln

2.4.1 Übersicht über durchgeführte Reaktionen

Neben der Umsetzung von Zinn(IV)-Edukten in wässriger Lösung wird auch die Umsetzung in organischen Lösungsmitteln unter Verwendung von Zinnorganyle untersucht. Umsetzungen der homologen Silicium(IV)- und Germanium(IV)-organyle mit Diolato-Liganden in organischen Lösungsmitteln haben gezeigt, dass Diolatokomplexe unter wasserfreien Bedingungen gut zugänglich sind.^[63] Durch wasserfreie Synthese wird die Bildung unerwünschter Hydrolyse-Produkte umgangen. So konnten durch Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiol, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und Anhydroerythrit in Toluol unter Verwendung von Pyridin als Base Komplexverbindungen kristallin erhalten werden.^[63] Ebenso konnte durch Umsetzung von Tetramethoxygerman in Toluol mit Kaliummethanolat als Base *cis*-1,2-Cyclopentandiol zu einem verbrückend koordinierten zweikernigen Komplex umgesetzt werden.^[64] Dieser Syntheseweg wurde auch zur Darstellung kristalliner Zinn(IV)-Diolatoprodukte untersucht. Als Edukte wurde neben Zinntetrachlorid Phenylchlorostannane eingesetzt (Abbildung 2.23).

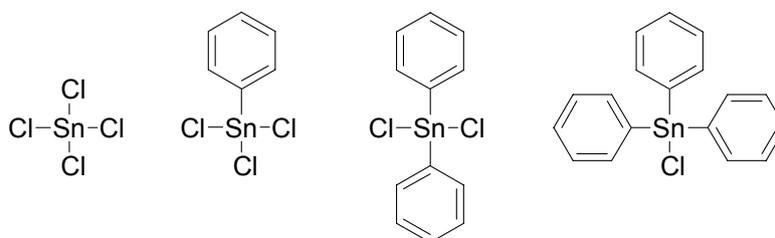
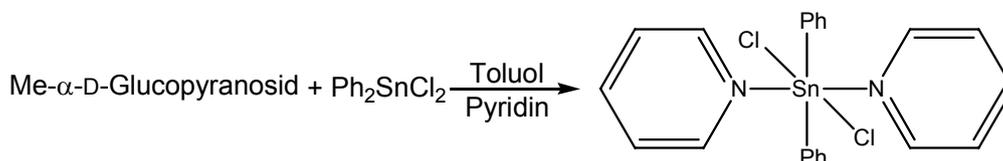


Abbildung 2.23: Edukte der Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln: (von links) Zinntetrachlorid, Phenyltrichlorostannan, Biphenyldichlorostannan, Triphenylchlorostannan.

Die Umsetzungen werden unter Veränderung der Reaktionstemperatur und -dauer in Toluol, Methanol und Acetonitril unter Verwendung der Basen Pyridin, Triethylamin und Kaliummethanolat durchgeführt. ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch konnte die Bildung einer neuen Komplexspezies nicht nachgewiesen werden. Bei den isolierten kristallinen Verbindungen handelt es sich entweder um das eingesetzte Diol oder ein Base-Zinnorganyl-Addukt unter Erhalt der Chloro-Substituenten. Die Chloro-Substituenten werden nicht, wie beispielsweise im Fall der homologen Silicium- und Germaniumorganyle, unter Koordination der Diolatoverbindung abgespalten. Die Zinn-Chlor-Bindung ist zu stabil, um sie unter den gewählten Bedingungen unter Bildung eines Zinn(IV)-Diolatokomplexes zu spalten. Die Verbindung Dichloridodiphenylbis(pyridin)zinn(IV), die bisher noch nicht strukturell charakterisiert werden konnte, wird aus der Umsetzung von Diphenyldichlorostannan in Toluol erhalten. Der Einfluss von Methyl- α -D-glucopyranosid auf die Produktbildung konnte nicht geklärt werden.

2.4.2 Die Kristallstruktur von Dichloridodiphenylbis(pyridin)zinn(IV) (4)

Durch Umsetzung von Diphenyldichlorostannan mit Methyl- α -D-glucopyranosid in Toluol und Pyridin als Base entstehen nach Abkühlen und Einengen der Reaktionslösung farblose Kristalle von **4** (Schema 2.9).



Schema 2.9: Umsetzung von Me- α -D-Glucopyranosid mit Diphenyldichlorostannan in Toluol.

Zinn(IV) ist in **4** beinahe ideal oktaedrisch von zwei Chloro-, zwei Pyridin- und zwei Phenylliganden umgeben. Die Strukturbestimmung zeigt die monokline Raumgruppe $P 2_1/n$, mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Temperaturfaktoren konnten anisotrop verfeinert werden. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 2.24 gezeigt. Tabelle 2.8 gibt einen Überblick über Abstände und Winkel der Substituenten am Zentralmetall. Die Länge der Sn-Cl-Bindung beträgt im Mittelwert 252.9 pm, die Sn-N-Bindung 231.3 pm und die Sn-C-Bindung 219.5 pm. Der Cl-Sn-N Winkel weicht mit 87.63° um 2.37° von dem idealen 90° -Winkel ab. Die Chloratome stehen im Winkel von $\text{Cl}_2\text{-Sn-Cl}_3$ $177.14(5)^\circ$ zueinander und weichen um 2.86° vom idealen Oktaeder ab.

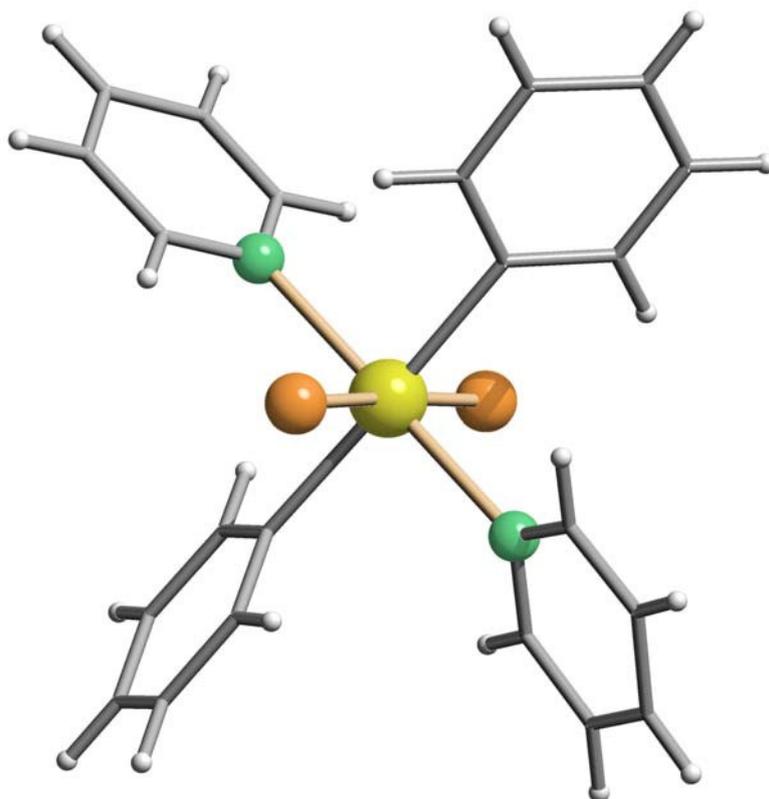


Abbildung 2.24: SCHAKAL-Darstellung von **4**. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Stickstoff (grün), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß), Chlor (braun).

Tabelle 2.8: Abstände (pm) und Winkel (°) in **4** aus der Röntgenstrukturanalyse. Standardabweichung der letzten Dezimalstelle in Klammern.

Abstand		Winkel		Winkel		Winkel	
Sn-Cl2	253.2(14)	Cl2-Sn-Cl3	177.14(5)	Cl2-Sn-N1	87.63(13)	Cl2-Sn-N13	90.92(11)
Sn-C7	219.8(4)	Cl2-Sn-C7	90.29(12)	Cl2-Sn-C19	89.33(13)	Cl3-Sn-N1	89.53(13)
Sn-Cl3	252.6(15)	Cl3-Sn-N13	91.92(11)	Cl3-Sn-C7	90.12(12)	Cl3-Sn-C19	90.34(14)
Sn-C19	219.2(5)	N1-Sn-N13	178.54(16)	N1-Sn-C7	91.48(17)	N1-Sn-C19	90.14(18)
Sn-N1	230.0(5)	N13-Sn-C7	88.35(15)	N13-Sn-C19	90.02(17)	C7-Sn-C19	178.32(17)
Sn-N13	232.6(4)						

2.5 Blei(IV)-Cyclodextrinato-Komplexe

2.5.1 Umsetzungen mit Diolatoliganden

Untersuchungen mit Zinn(IV) als Zentralmetall haben gezeigt, dass sich Cyclodextrine in besonderem Maße dazu eignen, hochvalente Metallzentren zu komplexieren. Daher wurden auch Untersuchungen mit der homologen Blei(IV)-Verbindung durchgeführt. Anders als Zinn(IV) ist Blei(IV) als Oxidationsmittel bekannt und wird zur Glykol-Spaltung in der organischen Synthese eingesetzt. Als Edukt wurde Natriumhexahydroxidoplumbat gewählt, das gut in Wasser löslich ist und sechs Basenäquivalente liefert, die zur Deprotonierung von sechs Diolatofunktionen benötigt werden. Hexahydroxoplumbate sind durch Reaktion von Bleidioxid mit Natron- oder Kalilauge zugänglich. Wie die homologen Zinn(IV)-Verbindungen weisen auch sie oktaedrische Geometrie auf und kristallisieren isotyp zu den homologen Zinn-Verbindungen (Tabelle 2.9).

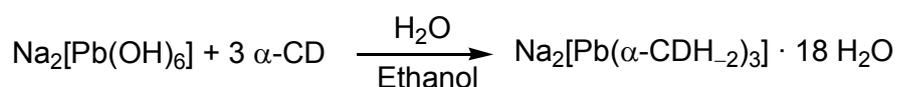
Tabelle 2.9: Vergleich der Kristallstrukturdaten^[51] von Na₂[Sn(OH)₆] mit Na₂[Pb(OH)₆].

Abstände, Winkel	Natriumhexahydroxidostannat	Natriumhexahydroxidoplumbat
	Na ₂ [Sn(OH) ₆]	Na ₂ [Pb(OH) ₆]
M-O	6 × 206.0(1) pm	6 × 215.8(3)
(O-M-O) _{min}	88.76(5) °	88.5(1) °

Erste Komplexierungsversuche mit 1,2-Diolen wie Anhydroerythrit, 1,2-Ethandiol, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol zeigen Oxidation des eingesetzten Liganden nach Zugabe von Blei(IV). Auch als gute Chelatliganden in wässriger Lösung bekannte Verbindungen, wie Brenzcatechin, geben nach Zugabe von Natriumhexahydroxidoplumbat einen dunkelbraunen Niederschlag und zeigen keine Anzeichen einer Komplexierung. Um so erstaunlicher ist die Beobachtung, dass sich bei langsamer Zugabe von Cyclodextrin zu Natriumhexahydroxoplumbat in Wasser die Lösungen von dunkelgelb nach farblos aufhellen. Diese Lösungen sind auch bei längerem Stehen stabil und zeigen keine Anzeichen von Oxidation. Aus diesen Lösungen können Kristalle gewonnen werden, die an der Luft und in Paraffinöl rasch verwittern. Sie werden daher in der Mutterlauge schwimmend in eine Glaskapillare eingeschlossen und röntgenstrukturanalytisch untersucht.

2.5.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Pb}(\alpha\text{-CDH}_2)_3]$ (**5**)

Zu einer wässrigen Lösung aus α -Cyclodextrin wird festes Natriumhexahydroxidoplumbat gegeben, wobei sich die schwach gelbe Lösung unter Rühren fast vollständig entfärbt. Nach Aufhellen der Lösung wird sie für drei Stunden weitergerührt. Zur Kristallisation der Verbindung wird die Lösung mit Methanol gesättigt und in H-Rohre überführt. Durch Eindiffundieren von Methanol bei 12 °C entstehen innerhalb einer Woche farblose Kristalle von **5** (Schema 2.10).



Schema 2.10: Reaktionsschema der Darstellung von **5**.

Das Zentralatom Blei(IV) ist in dem negativ geladenen Komplex von drei α -Cyclodextrin-Molekülen oktaedrisch koordiniert (Abbildung 2.25). Die Strukturbestimmung zeigt die trigonale Raumgruppe $P3$. Cyclodextrin liegt als zweifach deprotonierter Diolatoligand vor. In der asymmetrischen Einheit liegen drei Moleküle α -Cyclodextrin sowie zwei zu jeweils einem Drittel besetzte Blei(IV)-Atome. An einem der Cyclodextrin-Liganden koordiniert neben einem Blei(IV)-Atom auch Blei in der Oxidationsstufe II (Abbildung 2.26). Offenbar erfolgte während der Reaktion teilweise Reduktion von Blei(IV) zu Blei(II). Die Struktur konvergiert bei einem gewichteten R-Wert $R_w(F^2)$ von 25.87 % (alle Daten) und einem konventionellen R-Wert $R(F)$ von 9.1 %. Die Temperaturfaktoren aller Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Die oktaedrische Umgebung des Zentralmetalls wird durch 6 Sauerstoffatome von drei α -Cyclodextrin Molekülen realisiert. Die Diol-Einheiten der Anhydroglucoseeinheiten stehen, wie auch in der homologen Zinn(IV)-Struktur, (+)-*synclinal* zueinander. Der Blick entlang der dreizähligen Drehachse des Moleküls zeigt die Chelatliganden in Form einer linksgängigen Schraube angeordnet. Es handelt sich also um das Λ -Isomer. Die Blei-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 217.1 pm und 227.8 pm. Der kleinste Winkel im Oktaeder beträgt $81.0(1)^\circ$ für O21-Pb-O31 (siehe Tabelle 2.10).

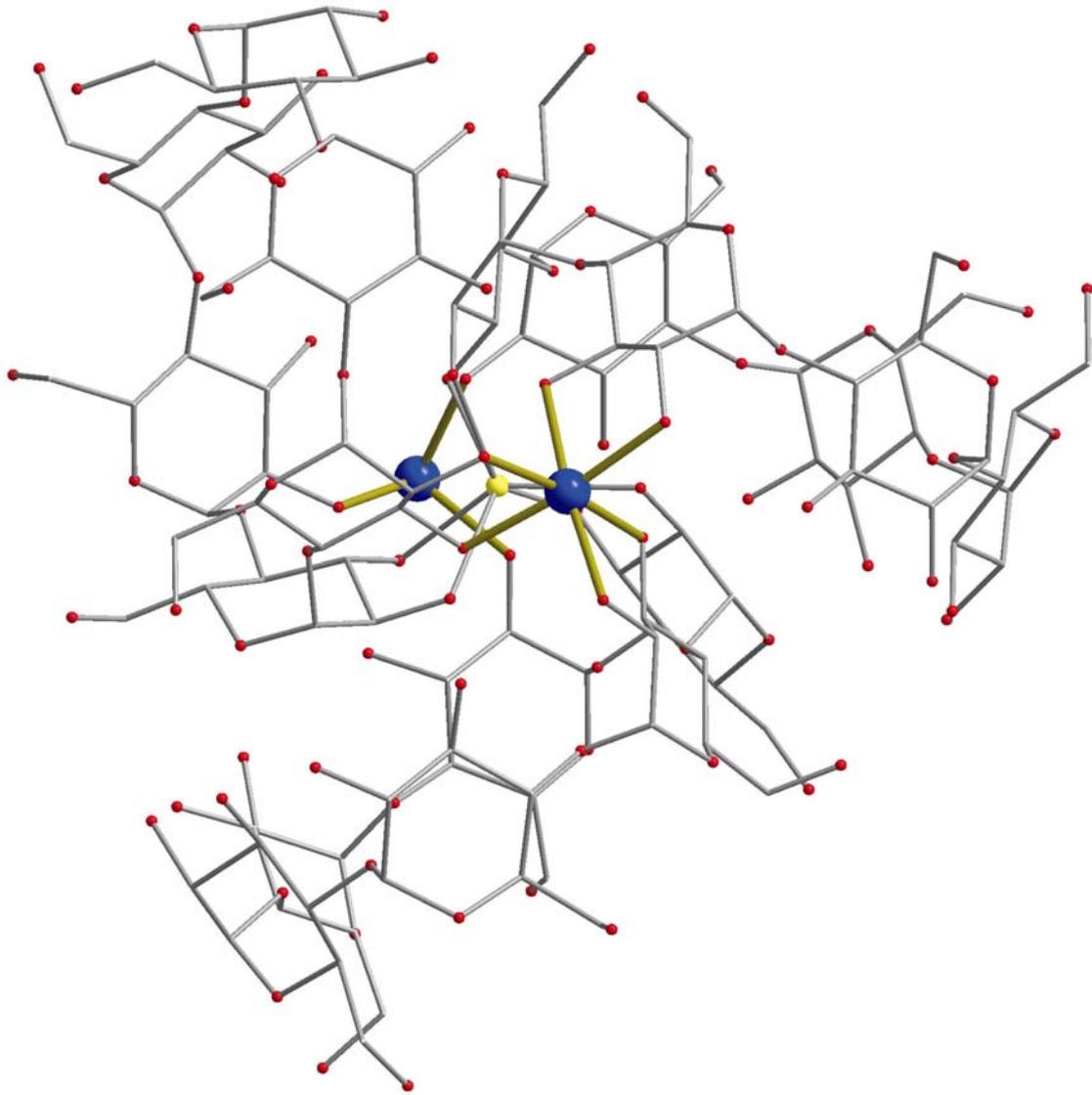


Abbildung 2.25: DIAMOND-Darstellung des komplexen Anions von **5**. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (blau), Sauerstoff (rot), Natrium (gelb), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in **5** aus der Röntgenstrukturanalyse. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - y, 1 + x - y, z$, ⁱⁱ $x + y, 1 - x, z$.

	Abstand		Winkel		Winkel	
Pb1-O21	217.10	O21-Pb1-O31	81.00	O31-Pb1-O21 ⁱ	173.66	
Pb2-O23	227.75	O21-Pb1-O21 ⁱ	95.61	O21-Pb1-O31 ⁱⁱ	173.66	
Pb3-O25	218.35	O21-Pb1-O31 ⁱ	90.07	O31-Pb1-O31 ⁱ	93.61	
Pb1-O31	216.99	O21-Pb1-O21 ⁱⁱ	95.61	O31-Pb1-O21 ⁱⁱ	90.07	

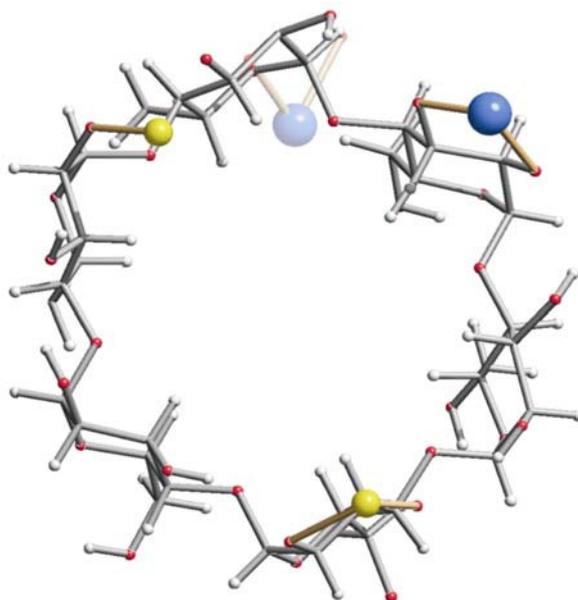
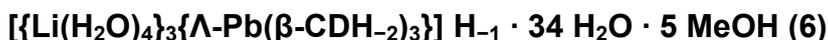


Abbildung 2.26: SCHAKAL-Darstellung eines α -Cyclodextrin-Moleküls aus **5**. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (blau), Natrium (gelb), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß).

2.5.3 Die Kristallstruktur von



Zu einer wässrigen Lösung aus β -Cyclodextrin gibt man festes Natriumhexahydroxidoplumbat. Die Lösung entfärbt sich nach kurzem Rühren. Nach Aufhellung der Lösung gibt man festes Lithiumhydroxid hinzu und lässt für drei Stunden Rühren. Zur Kristallisation wird die Lösung mit Ethanol gesättigt und in H-Rohre überführt. Durch langsames Eindiffundieren von Ethanol bei 12 °C entstehen nach 4 Tagen farblose Kristalle von $[\{[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}\} \text{H}_{-1} \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH} \text{ (6)}$ (Schema 2.11).



Schema 2.11: Reaktionsschema der Darstellung von 6.

Das Zentralatom Blei(IV) ist in dem negativ geladenen Komplex von drei β -Cyclodextrin-Liganden oktaedrisch umgeben (Abbildung 2.27). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die hexagonale Raumgruppe $P6_3$. Die Cyclodextrin-Liganden liegen als zweifach deprotonierte Diolatoliganden vor. Inhalt der asymmetrischen Einheit ist ein Cyclodextrin-Ring sowie ein zu einem Drittel besetztes Blei(IV)-Atom, das zusammen mit einem Lithiumion auf der dreizähligen Drehachse durch das Komplexzentrum liegt.

Auch in dieser Verbindung sind die Chelatliganden in Form der linksgängigen Schraube des Λ -Isomers angeordnet. Von drei Cyclodextrin-Liganden liegt jeweils eine Anhydroglucoseeinheit deprotoniert vor. Sie bilden in den homoleptischen Komplexen eine fast ideal-oktaedrische Umgebung ($\sigma_{90} = 1,4^\circ$) um die Blei(IV)-Ionen. Die Pb-O-Abstände im Oktaeder liegen zwischen 215.5(3) und 217.9(4) pm (Tabelle 2.11). Die O-O-Abstände benachbarter Anhydroglucose-Einheiten des Cyclodextrin-Liganden betragen im Durchschnitt 277.2 pm und bilden daher stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abbildung 2.28). Die an Blei(IV) koordinierenden Sauerstoffatome haben einen Abstand von 282.7 pm. Die Struktur konvergiert bei einem gewichteten R-Wert $R_w(F^2)$ von 6.5 % (alle Daten) und einem konventionellen R-Wert $R(F)$ von 16.6 %. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde berechnet.

Drei Lithium-Kationen befinden sich auf der dreizähligen Drehachse durch das Metall-Zentrum des Komplexes und sind in einem Abstand von 240 pm von je vier Wassermolekülen umgeben. Die isotrop verfeinerten Lithiumatome sind jeweils zu einem Drittel besetzt und befinden sich auf der C_3 -Achse durch das Metallzentrum. Daher ergibt sich für die Struktur ein überschüssiges positives Ladungsäquivalent, das durch ein nicht lokalisiertes Hydroxid-Ion ausgeglichen wird.

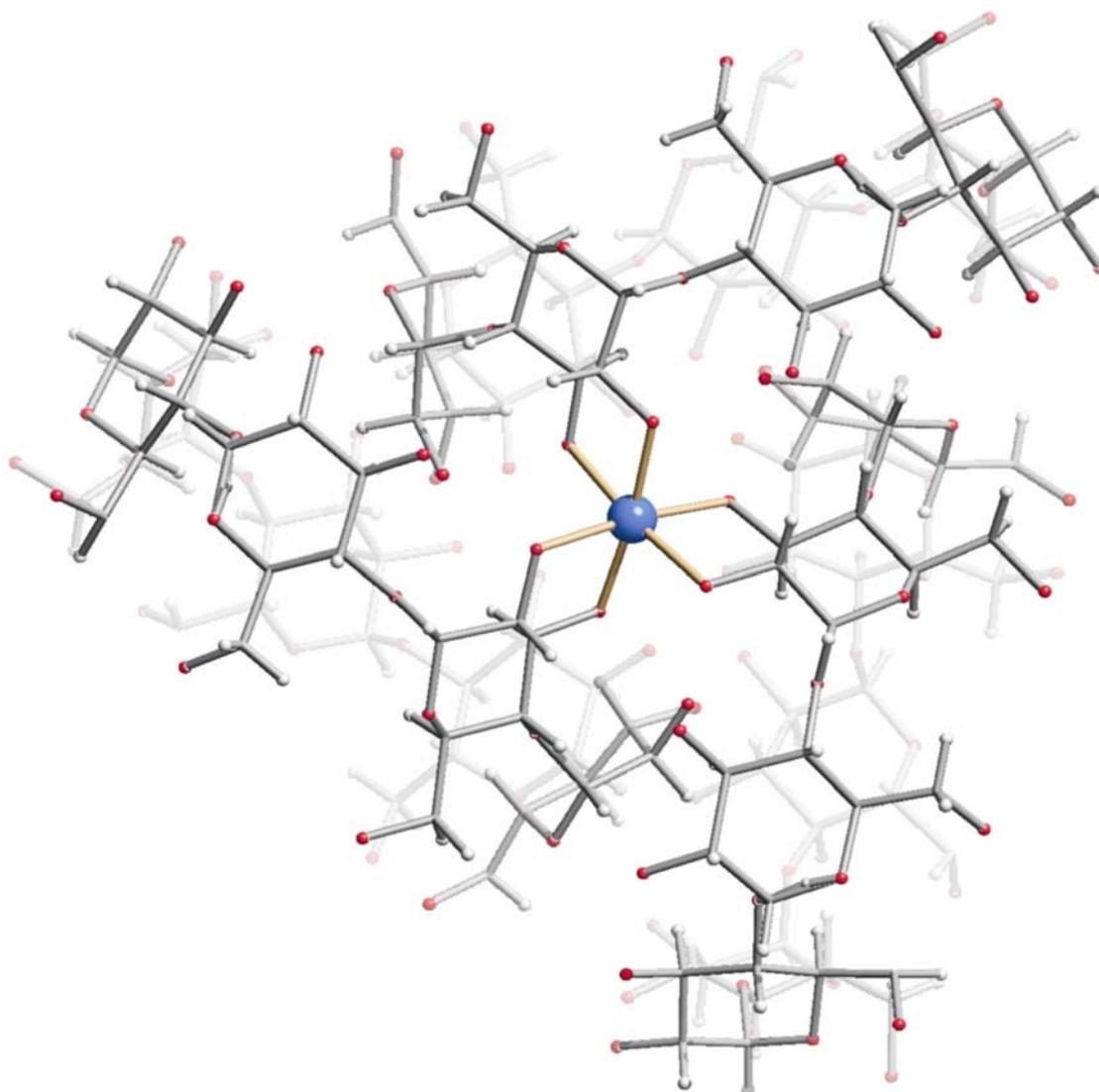


Abbildung 2.27: SCHAKAL-Darstellung von **6** entlang [100]. Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Blei(IV) (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß).

Tabelle 2.11: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in **6** aus der Röntgenstrukturanalyse. Standardabweichungen in Klammer. Symmetrieschlüssel: ⁱ -y, -1 + x - y, z, ⁱⁱ 1 - x + y, -x, z.

Abstand		Winkel		Winkel	
Pb1-O22	2.179(4)	O22-Pb-O32	81.41(13)	O22-Pb-O32 ⁱⁱ	173.56(12)
Pb1-O32	2.155(3)	O22-Pb-O22 ⁱ	94.16(13)	O22 ⁱ -Pb-O32 ⁱⁱ	90.83(14)
		O22-Pb-O32 ⁱ	90.83(14)	O32 ⁱ -Pb-O32 ⁱⁱ	93.95(14)
		O22-Pb-O22 ⁱⁱ	94.16(14)	O22 ⁱⁱ -Pb-O32 ⁱⁱ	81.40(15)
		O32-Pb-O32 ⁱ	93.93(13)	O32-Pb-O22 ⁱⁱ	90.85(13)

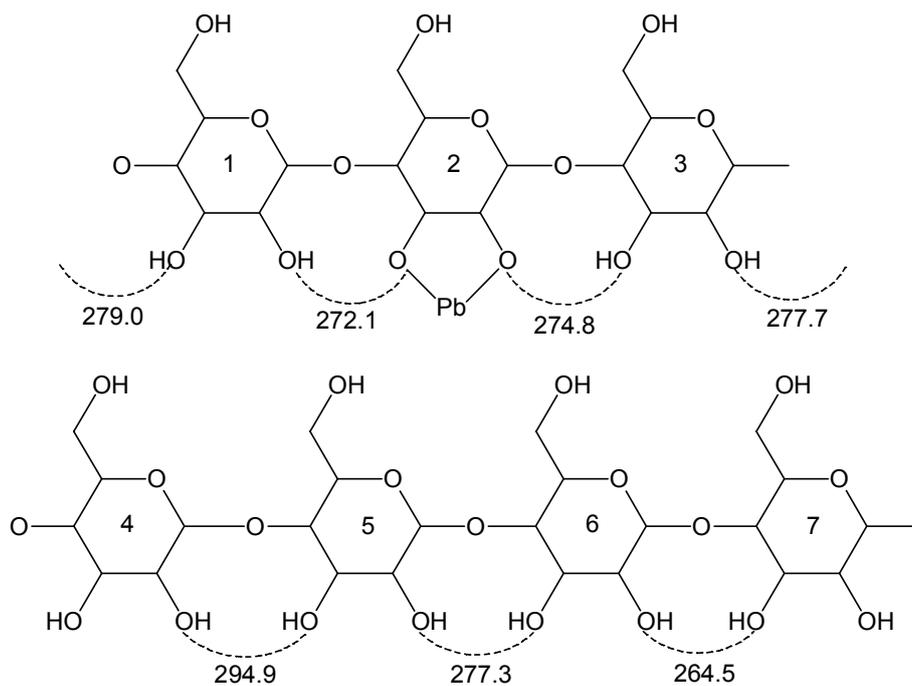


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung der Sauerstoff-Abstände (pm) benachbarter Anhydroglucoseeinheiten von **6**.

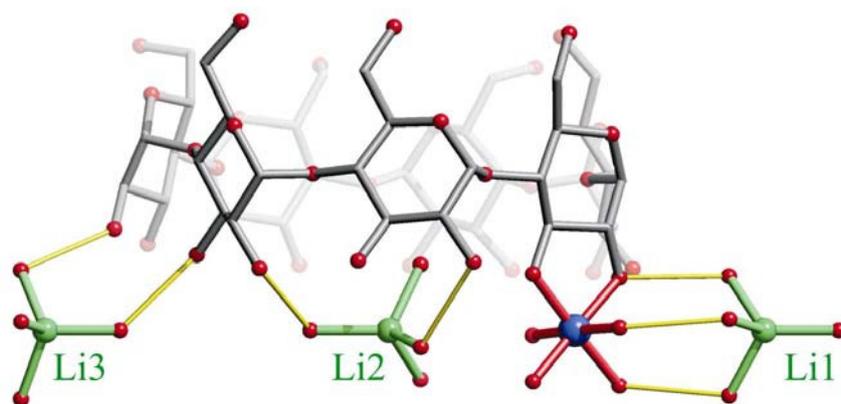


Abbildung 2.29: SCHAKAL-Darstellung eines Cyclodextrin-Ringes von **6** mit Blick senkrecht zur dreizähligen Drehachse. Atome (in Kugeldarstellung): Blei(IV) (blau), Lithium (grün), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Sauerstoff (rot).

2.6 Einlagerungsverbindungen in Blei(II)-Cyclodextrinato-Komplexe

Versetzt man eine wässrige Cyclodextrin-Lösung mit Lithiumhydroxid und Blei(II)-nitrat, bilden sich nach Eindiffundieren von Diethylether innerhalb von drei Tagen farblose Kristalle der Verbindung $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})]$. Alle Alkoxido-Sauerstoffatome der Cyclodextrinato-Ringe sind verbrückend über insgesamt 12 Blei(II)-Atome verbunden. (Abbildung 2.30). Aufgrund des hydrophoben Innenraums eignet sich dieser Komplex zur Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die Länge des Doppeltores beträgt 1334 pm, der Durchmesser liegt zwischen 861.3 pm und 1138.3 pm (Abbildung 2.30).

Linde konnte zeigen, dass die Einlagerung aromatischer Verbindungen wie Benzol, Toluol, *p*-Xylol und Chlorbenzol orthogonal zur Blei(II)-Ebene erfolgt.^[36] Ebenso konnte Biphenyldicarboxylat innerhalb des Komplexes lokalisiert werden. Biphenyldicarboxylat besitzt aufgrund seines unpolaren aromatischen Anteils und seiner polaren Carboxylatgruppen ideale Voraussetzungen für eine Einlagerung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Einlagerung aliphatischer und aromatischer Gastmoleküle mit funktionellen Gruppen in den Innenraum des Komplexes untersucht.

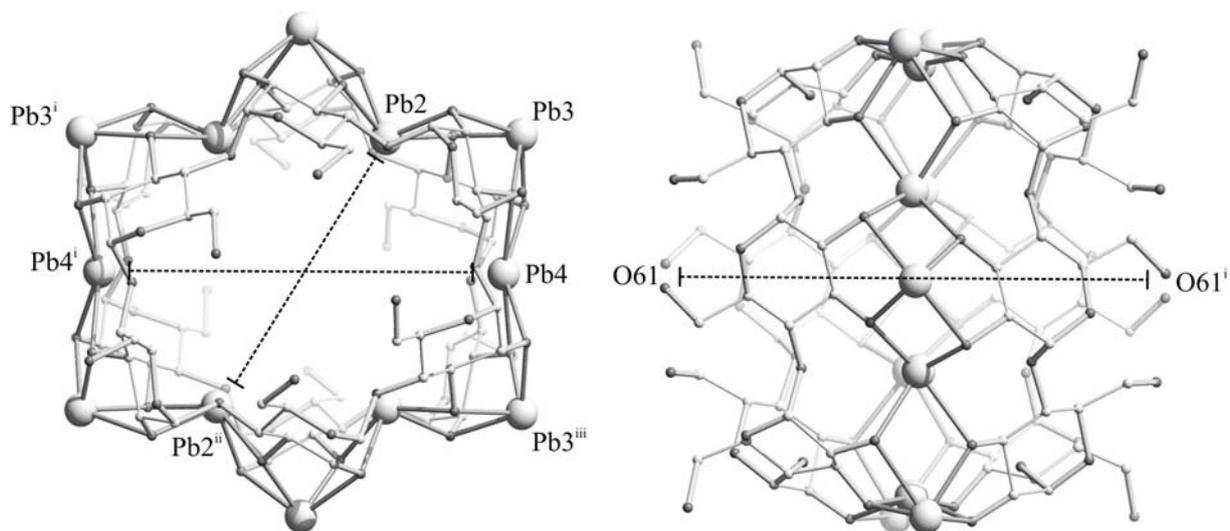
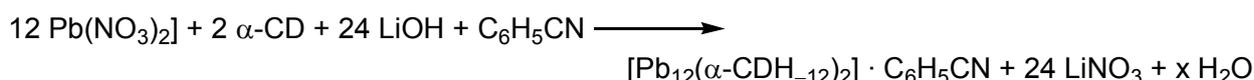


Abbildung 2.30: Molekülstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2]$ Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Durchmesser Pb4–Pb4ⁱ: 861.3 pm; Pb2–Pb2ⁱⁱⁱ: 1138.3(0) pm. Länge O61–O61ⁱ: 1334.0(0) pm. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (grau); Sauerstoff (schwarz), Kohlenstoff (weiß). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, z$; ⁱⁱ $x, 1 - y, -z$, ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, -z$.

2.6.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

Gibt man zu einer wässrigen Lösung aus α -Cyclodextrin und Lithiumhydroxid langsam eine Lösung aus Blei(II)-nitrat in Wasser, so bilden sich nach Überschichten der Reaktionslösung mit Benzonitril an der Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase innerhalb von drei Wochen farblose Kristalle der Einschlussverbindung **7** (Schema 2.12).



Schema 2.12: Darstellung von **7** durch Überschichten der Reaktionslösung mit Benzonitril.

Die Struktur kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $I222$, isotyp zum Wirtmolekül $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2]$. Bei der Strukturlösung wurden zur anfänglichen Phasenbestimmung die Atomlagen der Verbindung $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die Temperaturfaktoren aller Atome außer Blei(II) wurden isotrop verfeinert. Im Inneren der Doppeltori liegen senkrecht zur Blei(II)-Ebene Restdichten, die einen Abstand von 143 pm zueinander aufweisen und sich als fehlgeordnete Sechsringe des Benzonitrils verfeinern lassen. (Abbildung 2.31). Die Einlagerungsverbindung liegt auf der Symmetrieachse im Zentrum des Wirtmoleküls. Der Sechsring des Benzonitrils liegt orthogonal zur Pb_{12} -Ebene. Der Abstand zwischen Metall- und Gastverbindung beträgt zwischen 666.7 pm ($\text{Pb1} - \text{C73}$) und 468.3 pm ($\text{Pb4} - \text{C72}$) pm. Im Vergleich zum freien Wirt ist der Einlagerungskomplex verzerrt. Die Abstände $\text{Pb2} - \text{Pb2}^{\text{i}}$, $\text{Pb3} - \text{Pb3}^{\text{i}}$, $\text{Pb3} - \text{Pb3}^{\text{iii}}$ und $\text{Pb4} - \text{Pb4}^{\text{i}}$ sind nach Einlagerung von Benzonitril vergrößert. (Tabelle 2.12).

Tabelle 2.12: Pb-Pb-Abstände (pm) der Einlagerungsverbindung von **7** im Vergleich zur freien Wirtsverbindung. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, z$; ⁱⁱ $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, -z$.

	$\text{Pb2} - \text{Pb2}^{\text{i}}$	$\text{Pb3} - \text{Pb3}^{\text{i}}$	$\text{Pb3} - \text{Pb3}^{\text{iii}}$	$\text{Pb4} - \text{Pb4}^{\text{i}}$
Wirt-Verbindung	861.3	1244.1	745.8	1138.3
Wirt-Gast-Verbindung	918.8	1254.6	759.8	1150.1

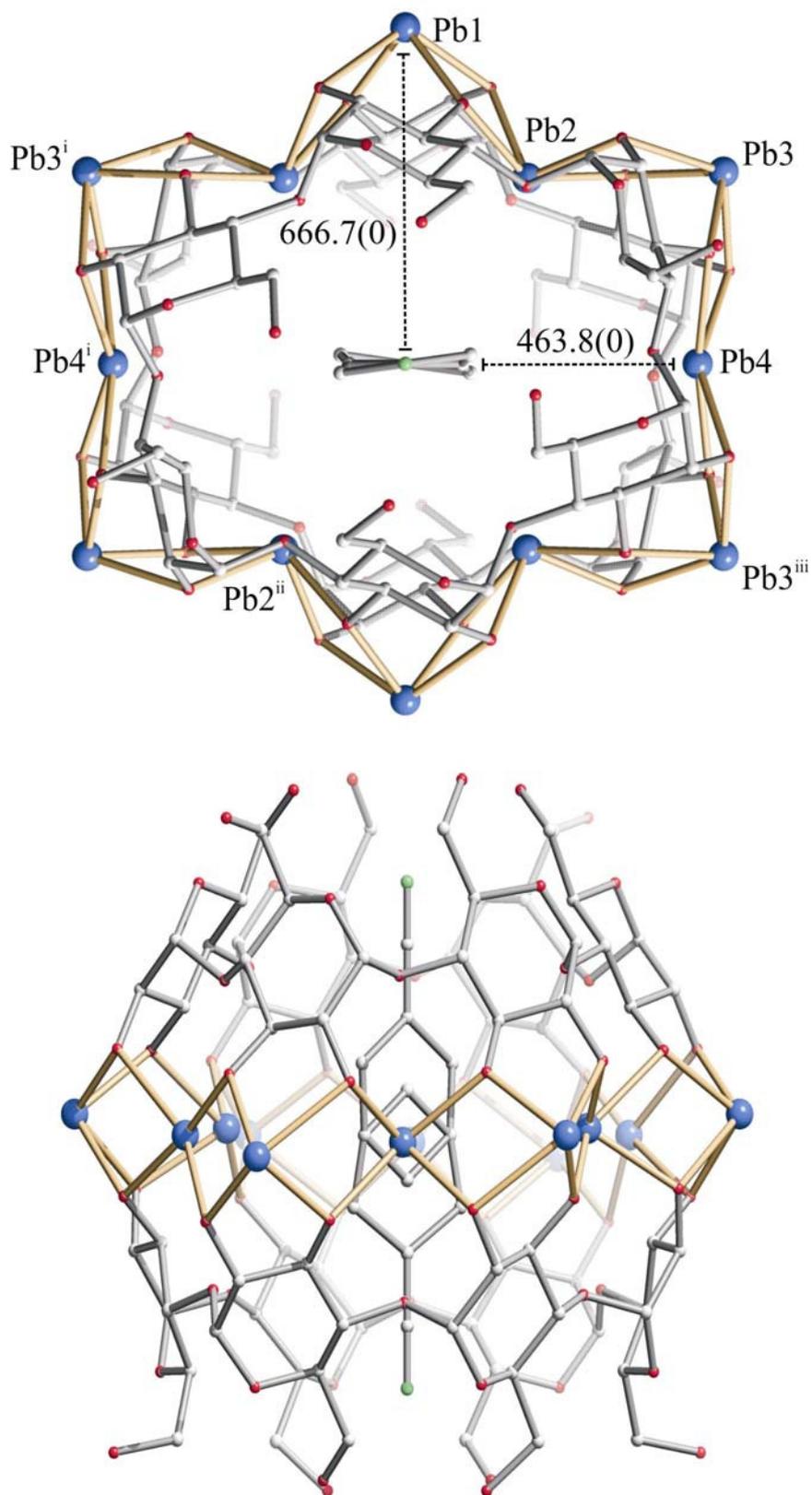


Abbildung 2.31: SCHAKAL-Darstellung von **7** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Atome (in Kugeldarstellung): Blei (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (grün). Eingezeichnet ist der Abstand zwischen Gastmolekül und Blei(II)-Ebene (Pb4 – C73 und Pb1 – C72). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, z$; ⁱⁱ $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, -z$.

Zur Verfeinerung der Einlagerungsverbindung wurde zunächst das Wirtmolekül $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2]$ vollständig zugeordnet, es folgte die Verfeinerung außerhalb des Komplexes liegender Restelektronendichten als Wassermoleküle. Die vier im Inneren des Doppeltorus liegenden Restelektronendichten wurden unter Verwendung von DFIX-Anweisungen als Benzotrinitil verfeinert. Nach Zuordnung des Gastmoleküls befinden sich im Inneren des Doppeltorus keine signifikanten Restdichten mehr (Abbildung 2.32).

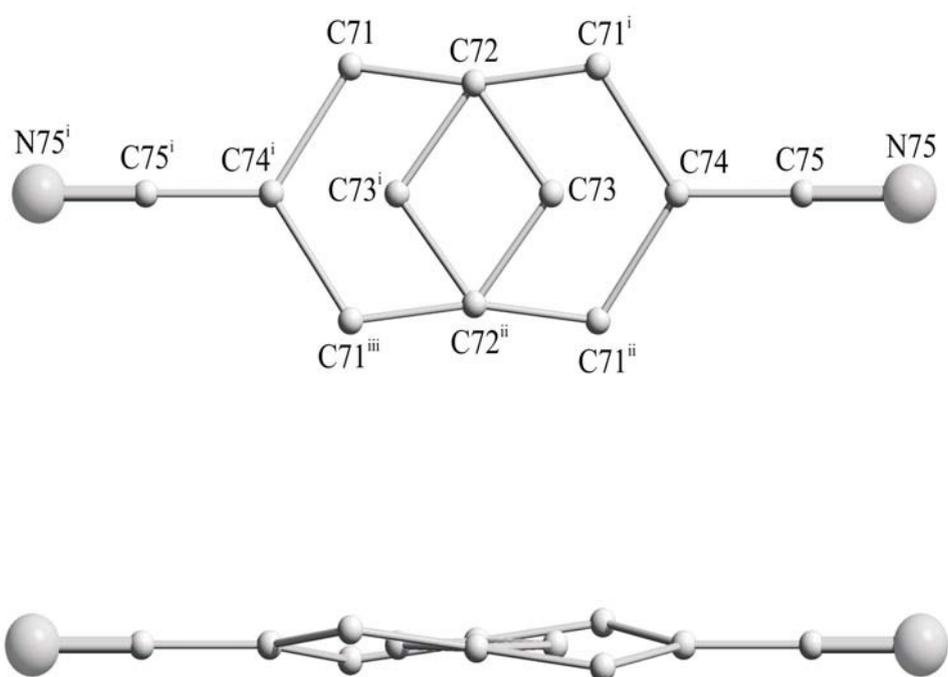


Abbildung 2.32: Darstellung der symmetrieeerzeugten Benzotrinitil-Lagen. Symmetrieschlüssel:

ⁱ $1 - x, 1 - y, z$; ⁱⁱ $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, -z$.

2.6.2 Einlagerung aliphatischer Verbindungen

Neben der Einlagerung aromatischer Verbindungen durch Überschichten der Reaktionslösung mit unpolaren Lösungsmitteln wurde untersucht, ob auch aliphatische Verbindungen mit funktionellen Gruppen wie Diaminoalkane in den hydrophoben Innenraum der Pb_{12} -Doppeltori eingelagert werden können. Angelehnt an Rotaxan-Synthesen^[32] sollen aliphatische Verbindungen durch Reaktion mit *Sangers* Reagenz im Doppeltorus fixiert werden (Abbildung 2.33).

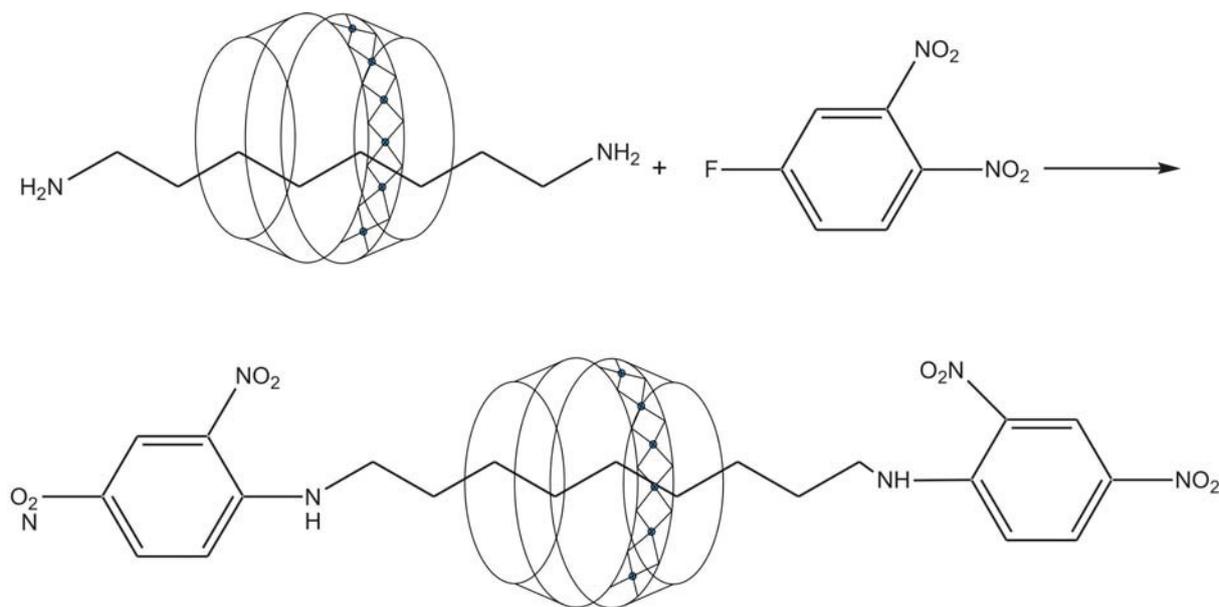
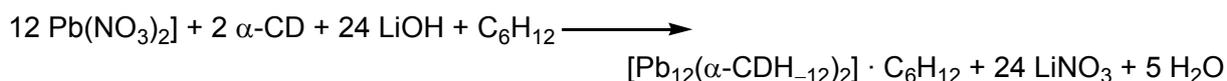


Abbildung 2.33: Schema der Rotaxan-Darstellung: Der Komplex $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird mit 1,8-Diaminooctan und 2,4-Dinitrofluorbenzol versetzt. Die voluminösen Dinitrophenylgruppen halten die eingelagerte aliphatische Verbindung im Innern des Doppeltorus.

Zur Darstellung der Komplexverbindung wird eine Lösung aus α -Cyclodextrin mit Lithiumhydroxid vorgelegt und langsam eine Lösung aus Blei(II)-nitrat zugetropft. Dabei bilden sich kurzzeitig Niederschläge, die sich unter Rühren auflösen. Zur Lösung des Komplexes wird 1,8-Diaminooctan gegeben und mit 2,4-Dinitrofluorbenzol umgesetzt. Durch Kristallisation der Produkte und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung wird untersucht, ob Einlagerung erfolgreich stattgefunden hat. Bei keiner der eingesetzten aliphatischen Verbindungen konnte mittels Röntgenstrukturanalyse eine Einlagerung mit Sicherheit nachgewiesen werden. Einige der Restelektronendichten weisen einen Abstand von durchschnittlich 143 pm auf, was auf eingelagerte aliphatische Verbindungen schließen läßt. Allerdings liegen sie stark unterbesetzt und fehlgeordnet vor, so dass von einer vollständigen Einlagerung nicht ausgegangen werden kann.

2.6.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Gibt man zu einer wässrigen Lösung aus α -Cyclodextrin und Lithiumhydroxid langsam eine Lösung aus Blei(II)-nitrat in Wasser, so bilden sich nach Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan an der Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase innerhalb von drei Tagen farblose Kristalle der Einschlussverbindung **8** (Schema 2.13).



Schema 2.13: Darstellung von **8** durch Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan.

Die Struktur kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $I222$, isotyp zum Wirtsmolekül $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2]$. Bei der Strukturlösung wurden zur anfänglichen Phasenbestimmung die Atomlagen der Verbindung $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2]$ verwendet. Mit Ausnahme der Blei(II)-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert. Im Inneren der Doppeltori befinden sich senkrecht zur Blei(II)-Ebene drei Restelektronendichten im Abstand von ca. 143 pm. Sie zeigen bei einer Verfeinerung als Hexankette hohe Fehlordnung und Unterbesetzung, weshalb die Verbindung unter Verwendung von DFIX-Anweisungen verfeinert wird. Der Abstand zwischen Metall- und Gastverbindung beträgt zwischen 666.7 (Pb1 – C73) und 468.3 (Pb4 – C72) pm.

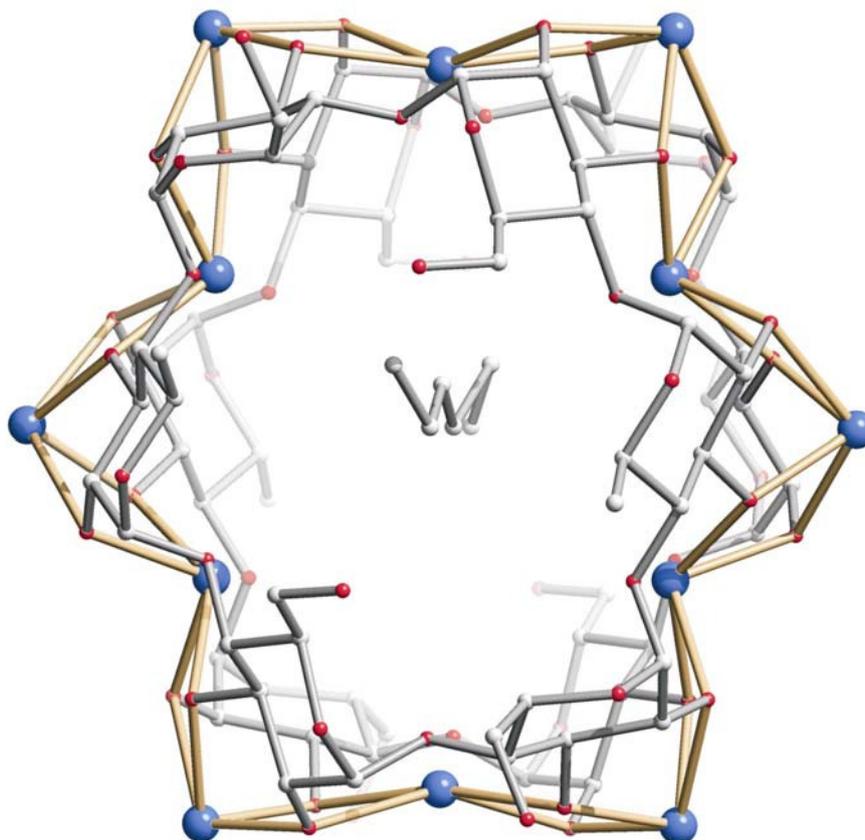


Abbildung 2.34: SCHAKAL-Darstellung von **8** in der Aufsicht. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

3 Diskussion

3.1 Zinn(IV) als Zentralmetall: ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Koordinationschemie von Zinn(IV)-Kationen in Gegenwart sauerstoffhaltiger Chelatliganden in wässriger Lösung ist ein bisher kaum untersuchtes Feld der Komplexchemie. Zur Untersuchung von Komplexspezies in Lösung eignet sich ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie. Während sich die Konzentration der Edukte nur gering auf die chemische Verschiebung auswirkt, zeigt eine Veränderung der Koordinationszahl oder Änderungen der Abstände und Winkel an Zinn(IV) eine Verschiebung des Signals. In der Literatur ist die chemische Verschiebung zahlreicher Zinnorganyle beschrieben, über den Einfluss sauerstoffhaltiger Chelatliganden gibt es jedoch keine Vergleichsdaten.^[70]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals systematisch die Verschiebungsbereiche von Zinn(IV)-Chelatkomplexen in wässriger Lösung bestimmt (Abbildung 3.1).

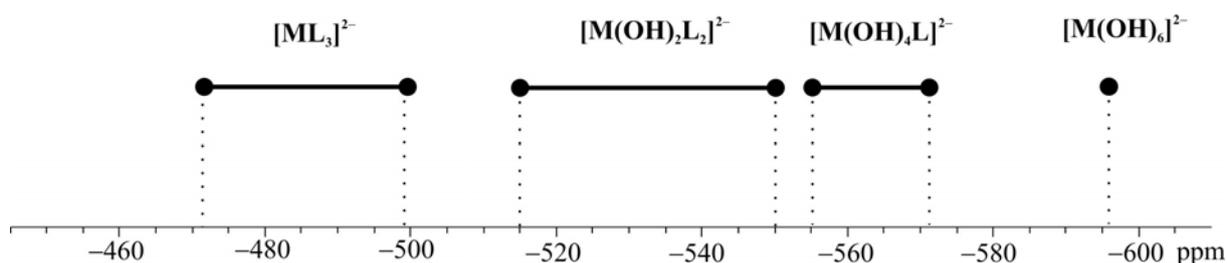


Abbildung 3.1: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungsbereiche sauerstoffhaltiger Zinn(IV)-Chelatkomplexe in wässrig-alkalischer Lösung.

Als Edukt für ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexspezies wurde Kaliumhexahydroxidostannat gewählt. Neben seiner guten Löslichkeit in Wasser bilden sich sechs Basenäquivalente, die der Deprotonierung von drei Cyclodextrin-Liganden dienen. In wässrig-alkalischer Umgebung zeigt es die Tendenz, Hydroxido- und Oxido-Produkte auszubilden. In stark alkalischer Lösung liegt $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ vor, in weniger basischer Lösung bilden sich Spezies der Form $[\text{SnO}_3]^{2-}$. Durch Wahl geeigneter Chelatliganden kann die Bildung von Hydrolyseprodukten unterdrückt werden.

Diole wie 1,2-Ethandiol können die Hydrolyse nicht aufhalten. Es bilden sich nach längerem Stehen schwerlösliche Niederschläge amorpher Hydrolyseprodukte. Die ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt ein Gleichgewicht des Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexes. Diese Beobachtung erklärt, weshalb homoleptische Stannate mit organischen Chelatoren in wässriger Lösung nur schwer zugänglich sind: in wässriger Lösung bilden sich Gleichgewichte energetisch gleichwertiger Komplexspezies.

Erstaunlicherweise führt die Zugabe der dreifachen molaren Cyclodextrin-Menge zu einer Lösung aus Kaliumhexahydroxidostannat zur Bildung eines Signals im Bereich sechsfach koordinierter Tris-Chelatkomplexe. Durch Auswertung aller ^{119}Sn -NMR-Spektren der Umsetzung von Kaliumhexahydroxidostannat mit Diolen, Polyolen und Kohlenhydraten lassen sich drei Tendenzen feststellen:

- (1) Chelatliganden mit aciden Sauerstoffen bilden je nach eingesetzter Stöchiometrie Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe (z. B. Brenzcatechin).
- (2) Chelatliganden mit geringerer Acidität der Sauerstoffatome führen unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie zur Bildung unspezifischer Produktgemische (z. B. 1,2-Ethandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol).
- (3) Cyclodextrine bilden ausschließlich den Tris-Chelatkomplex unter Verdrängung aller Hydroxidoliganden an Zinn(IV), unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie.

Neben Untersuchungen in wässrig alkalischer Lösung wurde auch die Umsetzung unter sauren Bedingungen betrachtet. Die spektroskopische Untersuchung einer Lösung aus Natriumtartrat mit Zinntetrachlorid zeigt die Bildung zahlreicher Zinn-Tartrato-Spezies nebeneinander in Lösung. Nach sechs Monaten bilden sich polymere, mehrkernige Komplexe der Summenformel $\text{Na}_4[\text{Sn}_2(\text{tart})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (4). Die kristallisierte Spezies ist nicht die Hauptspezies in Lösung. Auch bei der Diskussion der analogen Oxalato-Verbindung, Kaliumoxalato-bis[trioxalatostannat(IV)]-tetrahydrat, wird die Bildung von Komplexspezies der Form $[\text{Sn}(\text{ox})_2]$ und $[\text{H}_4\text{Sn}(\text{ox})]$ angenommen.^[52]

^{119}Sn -NMR-Spektroskopie erlaubt anhand von Inkrementen die Bestimmung der Komplexspezies in Lösung. Aufgrund kurzer Messzeiten können auch instabile Komplexspezies vor einsetzender Hydrolyse bestimmt werden. Die Grenze der Methode liegt in der Unterscheidung von *cis-trans*-Isomeren der Komplexspezies in Lösung.

3.2 Zinn(IV)-Cyclodextrin-Komplexe

Versetzt man eine wässrige Lösung aus Kaliumhexahydroxidostannat mit der dreifachen molaren Menge β -Cyclodextrin, fallen auch bei längerem Stehen keine Niederschläge von Zinn(IV)-Hydrolyseprodukten aus. Die Röntgenstrukturanalyse der kristallinen Produkte stimmt mit den spektroskopischen Ergebnissen überein. Drei lediglich zweifach deprotonierte Cyclodextrinat-Liganden umgeben das Zinn(IV)-Zentrum des C_3 -symmetrischen Komplexes.

Die Wahl der Gegenionen hat erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Kristalle gegen Verwitterung: während nach Zugabe von Natrium- und Kaliumhydroxid zur Reaktionslösung Kristalle entstehen, die sehr leicht verwittern, werden diese durch Zugabe von Lithiumhydroxid oder Lithiumfluorid zunehmend stabil und sind auch außerhalb der Mutterlauge mehrere Stunden haltbar. Die Lage der Lithiumionen auf der durch das Komplexzentrum führenden Symmetrieachse ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

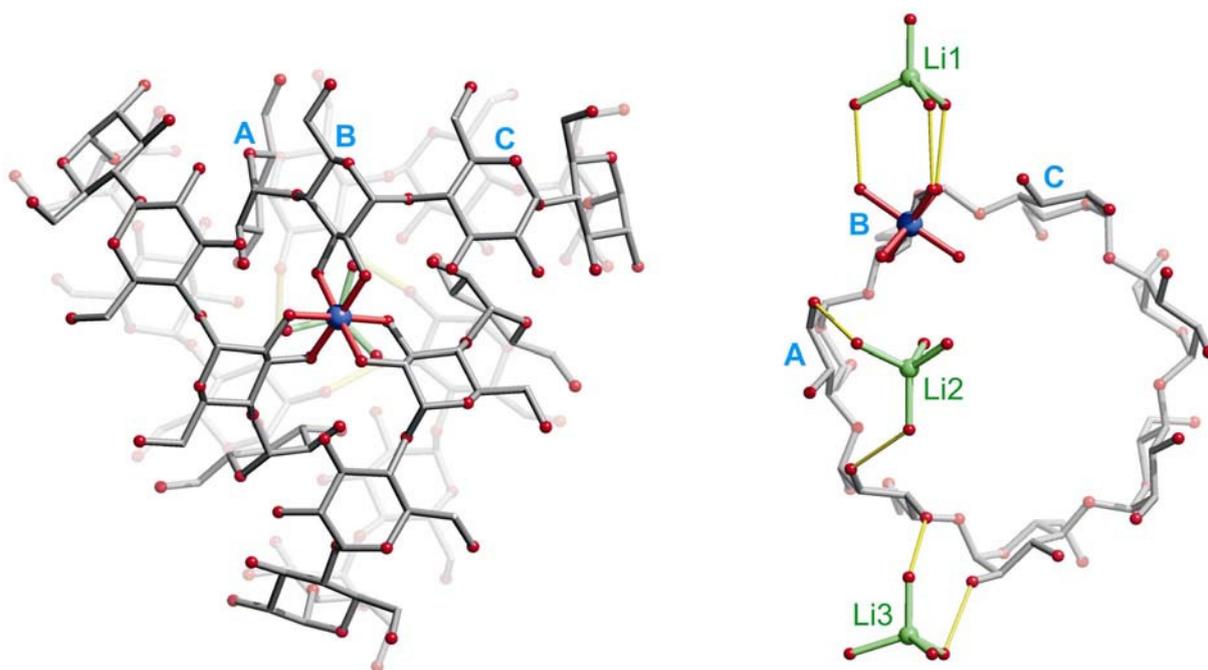


Abbildung 3.2: Das $[M^{IV}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3]^{2-}$ -Motiv sowie drei Li^+ -Gegenionen. Die dreifache Symmetrieachse geht durch das Komplexzentrum und die Lithiumionen. Blick entlang der Symmetrieachse (links), Blick senkrecht zur Symmetrieachse auf einen Cyclodextrin-Ring (rechts). Anhydroglucoseeinheiten durch ABC gekennzeichnet.

Auf molekularer Ebene betrachtet, besteht der Komplex aus drei Komponenten:

- (1) drei β -Cyclodextrin-Einheiten
- (2) drei tetraedrischen Tetraaqualithium-Kationen
- (3) einem vierwertigen Metallzentrum.

Ein Ethanol-Gast-Molekül, das sich in jedem Cyclodextrin-Ring befindet, kann als Grund für die verringerte Löslichkeit und die hohe Kristallisationsneigung der Verbindung angenommen werden. Das Koordinationszentrum ist aus sechs Diolato-Sauerstoffatomen, eingebettet in einem Wasserstoffbrückenbindungssystem aufgebaut. Anhand von Symmetriebetrachtungen ergeben sich insgesamt 15 Cyclodextrin-Lithium-Ionen Kontakte. Diese werden von drei $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ Ionen ausgebildet, zwei befinden sich innerhalb der Anordnung, und eines an der Außenfläche. Die Wechselwirkung zwischen den verschachtelten Cyclodextrinato-Liganden und den verbindenden Ionen tragen anscheinend zur Stabilität der Metall-Bindung des Zentralions bei.

Während bei allen anderen untersuchten sauerstoffhaltigen Chelatliganden die Mono-, Bis- und Tris-Chelatkomplexe energetisch gleichwertig sind, ist die trimere Cyclodextrin-Anordnung gegenüber dem Mono- und Bis-Chelatkomplex begünstigt: Stabilisierung erfährt das System unter anderem durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Stellt man sich in einem hypothetischen Ansatz die Bildung eines Cyclodextrin-Zinn(IV)-Mono-Chelatkomplexes vor, fehlen im Vergleich zum Trischelatkomplex folgende Stabilisierungsbeiträge: (1) es besteht keine Möglichkeit, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ Tetraeder auszubilden, (2) vier der sechs intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen fallen weg und (3) das dritte Lithiumion kann nicht von drei Cyclodextrinato-Liganden stabilisiert werden.

Cyclodextrine werden aufgrund ihres hydrophoben Innenraums zur Darstellung von Wirt-Gast-Verbindungen eingesetzt. Die hier vorgestellte Cyclodextrin-Verbindung bedient sich der Komplexierung an Hydroxogruppen des Cyclodextrins. Eingelagert in den hydrophoben Innenraum ist ein Ethanol-Molekül, das anscheinend die Löslichkeit verringert und die Kristallisation der Verbindung beschleunigt. Es werden also neben dem hydrophoben Innenraum auch die Hydroxidogruppen des Cyclodextrins zum Aufbau des supramolekularen Komplexes verwendet.

3.3 Komplexierung von Blei(IV) durch Cyclodextrin

Es gibt in der Literatur kein Beispiel für eine erfolgreiche Koordination von Kohlenhydraten an Blei(IV)-Komplexzentren. Die Gründe dafür sind die oxidativen Eigenschaften von Blei(IV)-Verbindungen, sowie eine hohe Hydrolyseneigung. Blei(IV) wird in der organischen Synthese als Reagenz zur Glykolspaltung eingesetzt.^[65] Blei(IV)-Edukte wie Bleitetraacetat bilden in einer wässrig-alkalischen Lösung innerhalb kurzer Zeit Hydrolyseprodukte in Form von Hydroxido- und Oxido-Blei(IV)-Spezies. Oxidation des Liganden und Hydrolyse des Zentralmetalls stehen in Konkurrenz zur Bildung definierter Komplexverbindungen.

Zur Untersuchung des Komplexierungsverhaltens im wässrigen Medium wurde Hexahydroxidoplumbat eingesetzt. Bei einem pH > 11 kommt es in Lösung nicht zur Bildung von Hydrolyseprodukten. Zahlreiche Reaktionen mit Alkoholen, Diolen und Glucopyranosiden führten in keinem Fall zur Bildung definierter Komplexverbindungen. Nach Zugabe der Liganden zu einer Lösung aus Natriumhexahydroxidoplumbat bilden sich bleioxidhaltige Niederschläge unter Braunfärbung der Reaktionslösung. Überraschenderweise bleibt die Bildung von Niederschlägen bei Verwendung von Cyclodextrinen aus.

Die so gewonnenen Verbindungen lassen sich nur schwer zur Kristallisation bringen, da der Komplex entweder in Lösung bleibt oder als amorphes Pulver ausfällt. Die hexagonalen Kristalle verwittern außerhalb der Mutterlauge innerhalb kurzer Zeit. Als Grund dafür können eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Kavität angenommen werden. Die Struktur ist isotyp zu dem beschriebenen Zinn(IV)-Cyclodextrin Komplex.

Nachdem durch Röntgenstrukturanalyse die koordinierende Einheit an Blei(IV) aufgeklärt werden konnte, wurden Versuche mit dem Monosaccharidderivat Methyl- α -D-glucopyranosid durchgeführt. Methyl- α -D-glucopyranosid unterscheidet sich in der Stellung seiner funktionellen Gruppen nicht von Cyclodextrin und bietet somit das gleiche Koordinationsmuster an. Allerdings lässt sich bei Verwendung von Methyl- α -D-glucopyranosid keine Komplexierung beobachten. Offenbar ist neben der Stellung der funktionellen Hydroxy-Gruppen auch der supramolekulare Charakter der Cyclodextrine für die Komplexbildung von Bedeutung. Betrachtet man den Komplex auf der Suche nach supramolekularen Stabilisierungsbeiträgen, fällt die Lage der Gegenionen in der Elementarzelle auf: Sie liegen nicht statistisch verteilt vor, sondern befinden sich gemeinsam mit Blei(IV) auf der dreizähligen Drehachse durch das Komplexzentrum. Durch Variation der Gegenionen und röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Einkristalle wurde der Einfluß der Gegenionen auf die Verwitterung der Kristalle untersucht.

Eingesetzt wurden unterschiedliche Mengen Lithium-, Natrium-, Kalium- und Cäsiumhydroxid. Es zeigt sich, dass auch hier bei einem Überschuss Lithiumhydroxid die Kristalle langsamer verwittern und dadurch bessere Strukturdaten zu erhalten sind, als bei Alkali- und Erdalkalitionen mit größerem Atomradius. Die Strukturlösung der so gewonnenen Ansätze

gibt einen Hinweis auf den zusätzlichen Stabilisierungsbeitrag der Cyclodextrin-Komplexe im Vergleich zu anderen eingesetzten Diolatoliganden und den starken Einfluss der Lithiumionen auf die Haltbarkeit der Kristalle: die auf der dreizähligen Drehachse durch das Komplexzentrum liegenden Lithiumionen bilden über tetraedrisch umgebende Wassermoleküle ein stabilisierendes Wasserstoffbrückenbindungssystem mit den Sauerstoffatomen des Cyclodextrins aus.

Vergleicht man den gebildeten Komplex mit Röntgenstrukturdaten von Natrium-, bzw. isotypen Kaliumhexahydroxidoplumbat,^[51] kann man den Einfluss des Chelatliganden auf das Koordinationspolyeder veranschaulichen (Abbildung 3.3). Während im Edukt $K_2[Pb(OH)_6]$ die Pb-O Abstände bei 215.8 pm betragen, liegen in der Komplexverbindung $[\{Li(H_2O)_4\}_3\{\Lambda-Pb^{IV}(\beta-CDH_2)_3\}]H_{-1} \cdot 25 H_2O$ (4) bei 215.4 bzw. 218.0 pm. Der kleinste Oktaederwinkel $(O-Pb-O)_{min}$ liegt im Edukt bei 88.5° , im Produkt aufgrund der Verzerrung bei 81.41° .

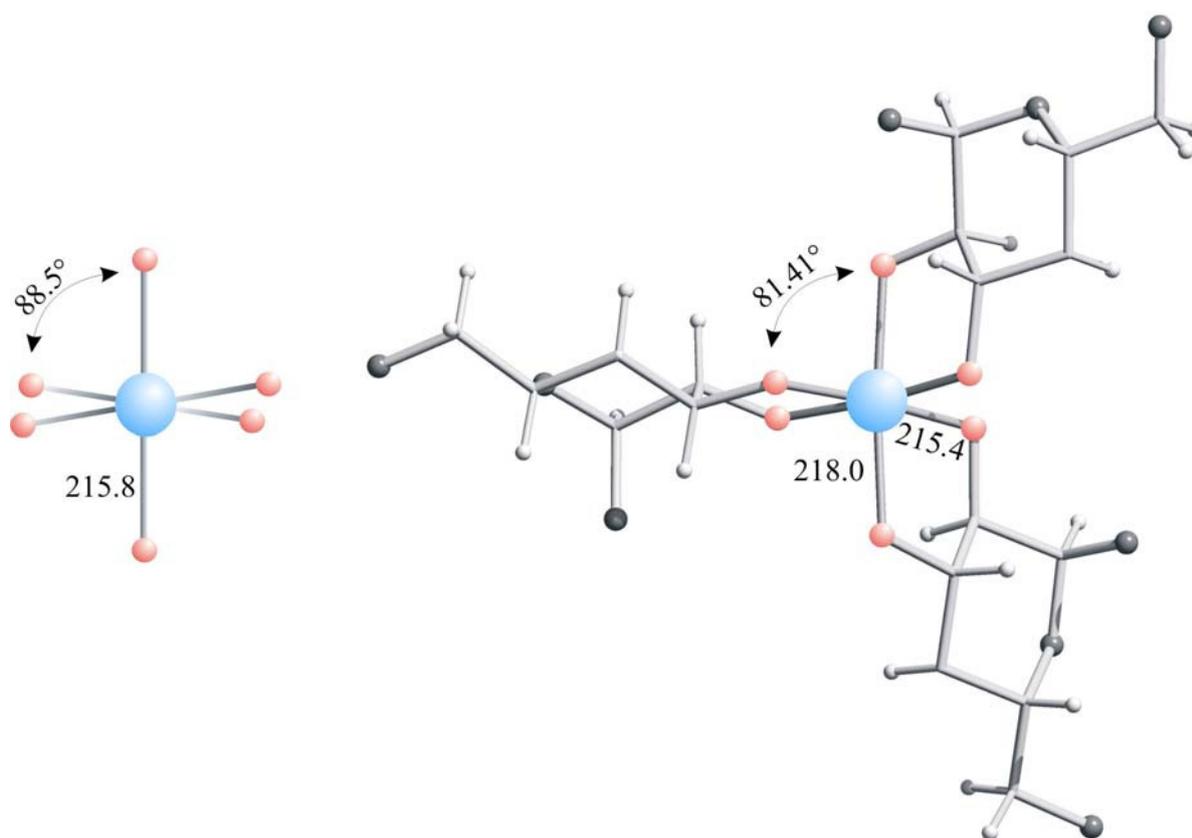


Abbildung 3.3: Vergleich der Koordinationspolyeder. Idealer Oktaeder von $K_2[Pb(OH)_6]$ (links) und Ausschnitt aus $[\{Li(H_2O)_4\}_3\{\Lambda-Pb^{IV}(\beta-CDH_2)_3\}]H_{-1} \cdot 25 H_2O$ (rechts). Abstände in pm. Kovalenzradius Pb^{IV} : 1.97 pm. Atome (in Kugeldarstellung): Blei(IV) (blau), Sauerstoff (rot).

3.4 Vergleich der Komplexzentren Blei(IV), Zinn(IV), Germanium(IV) und Mangan(IV)

Das bei Zinn(IV) und Blei(IV) aufgetretene Baumotiv wurde in früheren Arbeiten von *Benner* mit den homologen Germanium(IV)- und Silicium(IV)-Kationen untersucht.^[39] Während es bei Silicium(IV) keine ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Hinweise für eine erfolgreiche Komplexierung gibt, konnte für Germanium(IV) der Tris-Chelatkomplex kristallin erhalten werden.

Vergleicht man die Elektronegativitäten der eingesetzten Metalle, so stellt man zwischen Ge, Sn und Pb nur geringe Unterschiede fest (nach Pauling: Ge 1.9, Sn 1.9, Pb 1.8). Betrachtet man die Ionenradien der Elemente der 4. Hauptgruppe, nimmt das Zentralatom Blei(IV) mit 92 pm den höchsten Wert ein. Das Zentralion Zinn(IV) weist im Komplex einen Radius von 83 pm auf. Den kleinsten Wert nimmt erwartungsgemäß Germanium(IV) mit 67 pm ein. Germanium (IV) ähnelt im Radius dem Übergangsmetall Mangan(IV) (67 pm), und auch hier tritt das beschriebene Motiv auf (die Radien beziehen sich auf oktaedrisch koordinierte tetravalente Metalle).^[66]

Wie bei Zinn(IV) und Blei(IV) ist bei Mangan(IV) die Neigung der Bildung von Oxido- und Hydroxidoclustern stark ausgeprägt. *Marinov* konnte durch Reaktion von Mangan(II)-nitrat mit β -Cyclodextrin in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(III) als Oxidationsmittel rote Kristalle der Summenformel $[\{Li(H_2O)_4\}_3\{\Lambda-Mn^{IV}(\beta-CDH_{-2})_3\}]H_{-1} \cdot 25 H_2O$ erhalten.^[38] Eine Weiterführung dieser Versuche zeigte, dass je nach Oxidationsstufe des Mangans zwei Cyclodextrin-Komplexspezies vorliegen, die sich ineinander überführen lassen: Mangan(II)-nitrat bildet in Gegenwart von Cyclodextrin durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid dunkelblaue Komplexlösungen aus denen Cyclodextrinat-Komplexe der Summenformel $[Li_6(H_2O)_6Mn_3(OH)_3(\alpha-CDH_{-7.5})_2]^{3-}$ auskristallisieren. Durch Zugabe weiterer Äquivalente Oxidationsmittel bilden sich tiefrote Lösungen des Tris-Chelatkomplexes. Voraussetzung ist ein 3:1-Verhältnis von Cyclodextrin zu Mangan(II). Auch hier kommt die Kristallisation nur durch einen Überschuss Lithiumhydroxid zustande, was erneut den großen stabilisierenden Einfluss der Tetraäqualithiumionen unterstreicht.

Vergleich man die Bindungsstellen der Metallkationen der Oxidationsstufe IV (Ge, Sn, Pb und Mn) an β -Cyclodextrin, so unterscheiden sich neben den Metall-Sauerstoff-Bindungslängen auch die Abstände benachbarter Anhydroglucoseeinheiten. Die Anpassung der Cyclodextrin-Liganden an die Charakteristika der Metalle ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Abstände der Anhydroglucose-Einheiten variieren je nach koordiniertem Metallion. Betrachtet man drei der sieben Cyclodextrin-Anhydroglucose-Einheiten, so ist das Atom O2 der Metallbindungsstelle über eine Wasserstoffbrücke an die O3''-Hydroxy-Funktion der Anhydroglucose-Einheit gebunden. Insgesamt werden alle sechs koordinierenden Sauerstoffatome über neun Wasserstoffbrücken stabilisiert: Sechs davon stammen von intramolekularen Cyclodextrin-Bindungen, drei von peripher gebundenen hydratisierten Gegenionen.

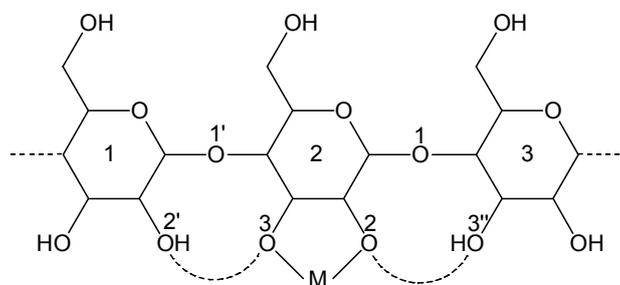


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus der Bindungsstelle zwischen Metallzentrum und Diolatoligand. Zwischen Diolatoligand und den Hydroxyfunktionen benachbarter Anhydroglucoseeinheiten bilden sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus. Mittlere O–O und M–O Abstände (in pm): O2'... O3: Mn 283.6, Ge 282.2, Sn 274.0, Pb 273.8; O3''... O2. Mn 275.9, Ge 280.4, Sn 277.7, Pb 276.4; M–O2: Mn 196.7, Ge 193.6, Sn 208.7, Pb 217.4; M–O3: Mn 189.4, Ge 189.2, Sn 204.3, Pb 214.4.

Das Baumotiv lässt sich auf Metallkationen unterschiedlicher Größe anwenden. Eine Untergrenze im Radius ist bei Silicium zu erkennen. Die bisherige Obergrenze ist bei Blei(IV) angesiedelt. Versuche, das Baumotiv mit vierwertigen Metallkationen wie Titan anzuwenden, führten zur Bildung von Oxid- oder Hydroxidniederschlägen. Neben der Kationengröße spielt anscheinend auch die Löslichkeit der Hydroxidniederschläge eine Rolle. Weitere Versuche werden zeigen, ob auch andere Metalle zum Aufbau dieses Komplexmusters geeignet sind.

3.5 Blei(II)-Einlagerungs-Verbindungen

Die Einlagerung von Gastmolekülen in Blei(II)-Cyclodextrinat-Tori wurde im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht. Im Zentrum stand die Frage, ob sich die literaturbekannte Einlagerungschemie der Cyclodextrine auf Cyclodextrin-Blei(II)-Doppeltori übertragen lässt und sie sich für den Aufbau von Rotaxanen eignen. Die Koordination von Metallkationen an Hydroxygruppen des Cyclodextrins wurde bisher nicht in Zusammenhang mit einer Untersuchung der Einlagerungschemie gebracht.^[67] Durch den durch zwei Cyclodextrinat-Liganden aufgebauten Doppeltorus bietet sich ein doppelt so großer Innenraum für eine Wirt-Gast-Komplexbildung wie bei freien Cyclodextrinen. Die Einlagerungseigenschaften sollten sich also im Vergleich zu nicht-metallierten Cyclodextrin verbessern

Angelehnt an die Arbeiten von *Harada et al.*^[32] wurde der Aufbau von Polyrotaxansystemen mit Blei(II)-Doppeltori untersucht. Das größte Problem der Rotaxan-Synthese sind die geringen Ausbeuten, sowie die Isolierung des Produkts aus der Reaktionsmischung. Diese Einschränkungen in der Synthese liegen auch bei der untersuchten metallierten Cyclodextrin-Spezies vor. Es wurde versucht, eine homogene Mischung aus Diaminoalkan, Dinitrofluorbenzol, Cyclodextrin und Blei(II)-nitrat zur Kristallisation zu bringen. Dabei bilden sich entweder unlösliche Niederschläge oder „leere“, lediglich mit Wasser gefüllte α -Cyclodextrin-Pb₁₂-Doppeltori. Es ist wahrscheinlich, dass sich durch erfolgreiche Einlagerung und Umsetzung mit Dinitrofluorbenzol die Löslichkeit der Komplexverbindung so weit verringert, dass das Produkt ausfällt und nicht in kristalliner Form erhalten werden kann. Um die Auswahl möglicher Gastverbindungen zu vergrößern, wurde versucht, die Synthese in organischen Lösungsmitteln durchzuführen. In DMSO, Acetonitril und DMF konnte jedoch die Kristallisation des Pb₁₂-Cyclodextrin-Komplexes nicht realisiert werden.

Versuche, durch homogenes Mischen einer Gastverbindung (z. B. Diaminohexan) in die Reaktionslösung, kristalline Komplexe zu erhalten, führten zur Bildung schwerlöslicher Niederschläge des Cyclodextrin-Gast-Addukts, ohne dass der Blei(II)-Doppeltorus in kristalliner Form erhalten werden konnte. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts kann zur Charakterisierung der Verbindung nicht die NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Offenbar erfordert erfolgreiche Einlagerung in Cyclodextrinato-Doppeltori eine hohe Konzentration der Gastverbindung. Diese kann durch Übersichten der Reaktionslösung mit unpolaren Gastverbindungen erreicht werden. An der Grenzfläche zwischen polarer Wirtverbindung und unpolarem Gastmolekül bietet der Cyclodextrin-Doppeltorus mit seinem unpolaren Innenraum eine hydrophobe Tasche an, in der sich die organische Gastverbindung einlagert.

Die Wirt-Gast-Komplexe zeigen eine geringere Löslichkeit, wodurch es zur Kristallisation an der Phasengrenzfläche kommt. Nach dieser Methode konnte Benzonitril in Blei(II)- α -Cyclodextrin-Doppeltori eingelagert werden. Die Ausrichtung der Gastverbindung innerhalb des Cyclodextrin-Komplexes erfolgt, wie bei den von *Linde* eingelagerten Aromaten, orthogonal zur Bleiebene. Aromatische Gastmoleküle werden in Cyclodextrin in der Regel senkrecht zur Molekülebene eingelagert.^[68–69] Die Gäste sind entlang der Längsachse der Pb_{12} -Ringe ausgerichtet, wodurch eine stärkere Verzerrung der Tori zu beobachten ist. Eine Orientierung in der Bleiebene, wie sie bei Blei(II)- β -Cyclodextrin-Metalloccen-Verbindungen gezeigt werden konnte, ist aufgrund des kleineren Volumens des Pb_{12} -Ringes nicht möglich. Die Doppeltori bilden über Alkalikationen ein dreidimensionales Netzwerk aus.

Vor diesem Hintergrund zeigt sich eine weitere Möglichkeit auf, den Aufbau von Rotaxanen zu untersuchen: durch Sättigung eines unpolaren Lösungsmittels mit einer Gastkomponente wie z. B. den Diaminoalkanen, kann dieses zum Hineindiffundieren in den Doppeltorus gebracht und mit 2,4-Dinitrofluorbenzol zu einem Rotaxan aufgebaut werden.

Als Schwierigkeit der Umsetzung zeichnet sich ab, dass der Cyclodextrin-Wirt-Gast-Komplex ausfällt, noch bevor sich der Pb_{12} -Doppeltorus gebildet hat.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Koordinationschemie von Zinn(IV) und Blei(IV) in Gegenwart sauerstoffhaltiger Chelatliganden unter wässrigen Bedingungen untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß vierwertige Metalle in wässriger Lösung durch Koordination an α - und β - Cyclodextrin stabile Komplexverbindungen bilden. Die Bildung von Oxido- und Hydroxidospezies in wässrig-alkalischer Lösung findet in Gegenwart der dreifachen molaren Cyclodextrinmenge nicht statt. Es entstehen supramolekulare Komplexe, in denen die Zentralatome Zinn(IV) und Blei(IV) von Cyclodextrin-Liganden oktaedrisch umgeben sind. Die Komplexe sind gegenüber Dissoziation und oxidativer Zersetzung stabiler als Chelat-Komplexe, die keinen supramolekularen Beitrag zur Stabilisierung leisten.

Durch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen konnten Verschiebungsbereiche für Mono-, Bis- und Tris-Zinn(IV)-Chelatkomplexe bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, daß sich in Lösung Gleichgewichte zwischen Mono-, Bis- und Trischelatkomplexen und Hydrolyseprodukten bilden. Zinn(IV)-Diolatokomplexe zeigen aufgrund ihrer zahlreichen Komplexspezies in Lösung eine geringe Kristallisationsneigung. Die Umsetzung mit Cyclodextrinen führt hingegen ausschließlich zu Tris-Chelatkomplexen, die auch kristallin erhalten werden konnten.

Die Produkte der Umsetzung von α - und β -Cyclodextrin mit Kaliumhexahydroxidostannat konnten mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Verbindungen bestehen aus drei α - oder β -Cyclodextrineinheiten, drei tetraedrischen Tetraaqualithium-Kationen und einem vierwertigen Metallzentrum. Die allgemeine Summenformel lautet $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-M}^{\text{IV}}(\text{CDH}_2)_3\}]\text{H}_{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Zinn(IV)-Cyclodextrin-Komplex wird durch Wasserstoffbrücken stabilisiert.

Die wässrige Koordinationschemie von Blei(IV) wurde ebenfalls intensiv untersucht. Chelatliganden wie Oxalat, Catecholat oder Glykoside in Hexahydroxidoplumbat-haltigen Lösungen führen unmittelbar nach Zugabe zu dunklen Niederschlägen von Bleidioxid. Ausschließlich mit Cyclodextrinen konnten definierte Komplexverbindungen gebildet werden, die isotyp zu den beschriebenen Zinn(IV)-Verbindungen kristallisieren. Damit wurde der erste Blei(IV)-Kohlenhydrat Komplex dargestellt und beschrieben.

Die Einlagerung in Cyclodextrinat-Doppeltori wurde in Hinblick auf die Bildung von Rotaxanen untersucht. Dazu wird die Reaktionslösung mit der Gastverbindung überschichtet und Kristalle an der Phasengrenzfläche isoliert. Es konnte eine zuverlässige Methode zur Einlagerung von aliphatischen Gastverbindungen in metallierte Doppeltori gefunden werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche wurden unter aeroben Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Reaktionsmedium diente bei allen Komplextierungsversuchen Wasser. Einige der Versuche wurden unter Schutzgas durchgeführt um eine Absorption von Kohlendioxid aus der Luft zu vermeiden. Ebenso erfolgte die Aufbewahrung von hydrolyseempfindlichen Edukten unter Schutzgas. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von 10^{-3} mbar. Als Schutzgas diente Stickstoff aus der Hausleitung (Reinheit 99.999 %) ohne weitere Reinigung.

Zur Kristallisation der beschriebenen Komplexverbindungen wurden unpolare Lösungsmittel in die Reaktionslösung bei Raumtemperatur oder unter Kühlung eindiffundiert. Blei(II)-Cyclodextrinato-Doppeltori werden durch Eindiffusion einer Diethylether-Ethanol-Mischung (1:1) innerhalb von 3–4 Tagen bei Raumtemperatur erhalten. Der untere Teil des Kristallisationspilzes wird unter Schutzgas mit Reaktionslösung befüllt, der obere Teil wird mit 5 ml Fällungsmittel versetzt. Zinn(IV)- und Blei(IV)-Cyclodextrinat-Komplexe werden im H-Rohr unter Eindiffusion von Ethanol oder Methanol innerhalb von 3–7 Tagen zur Kristallisation gebracht. Dazu werden 3 mL Reaktionslösung mit Fällungsmittel gesättigt und in die eine Hälfte des H-Rohrs gefüllt. Die andere Hälfte wird mit reinem Fällungsmittel befüllt und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Zinn(IV)- und Blei(IV)-Cyclodextrin-Komplexverbindungen verwittern an der Luft oder im Stickstoffstrom selbst unter Kühlen innerhalb kürzester Zeit. Zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung wurden daher die Kristalle in MARK-Röhrchen (Durchmesser 0.2 mm) präpariert, der obere Teil der Kapillare abgeschnitten und mit Klebstoff luftdicht verschlossen. Um zu verhindern, dass der Kristall während der Messung seine Position verändert, wurde er durch Einführen einer weiteren Kapillare befestigt. Sehr häufig kommt es trotz dieser Maßnahmen zur Verwitterung bzw. Verschieben des Kristalls während der Messung.

5.2 Verwendete Geräte

- Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente: (1) IPDS (*Stoe*) Diffraktometer mit Flächendetektor und Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*). Strahlungsquelle: Sealed-tube-Anode, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm. (2) Kappa-CCD (*Enraf-Nonius*) Diffraktometer mit Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*). Strahlungsquelle: Drehanode, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm.
- Kristallauswahl: MZ6-Mikroskop (*Leica*) mit Polarisations-einrichtung.
- NMR-Spektroskopie: GSX 270 (*Jeol*), EX 400 (*Jeol*), Eclipse 400 (*Jeol*).

5.3 Edukte, Lösemittel und Reagenzien

Die in dieser Arbeit verwendeten Edukte wurden entweder über den Handel bezogen (Tabelle 5.1) oder nach Kapitel 5.4 hergestellt.

Tabelle 5.1: Verwendete Edukte.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Benzonitril	> 99 %	Fluka
Blei(II)nitrat	> 99 %	Fluka
Blei(IV)oxid	> 99 % puriss.	Riedel-de Haen
Bleitetraacetat	> 95 %	Fluka
Brenzcatechin	> 99 %	Aldrich
Chloroform	> 99.5 % purum	Fluka
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	99 %	Fluka
1,3-Cyclohexandiol	> 99.5 % puriss.	Fluka
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	> 98 % purum	Aldrich
α -Cyclodextrin	98 %	Wacker
β -Cyclodextrin	98 %	Wacker
γ -Cyclodextrin	98 %	Wacker
1,8-Diaminooctan	> 98 %	Acros
Diethylether	> 99.5 % puriss.	Fluka
2,4-Dinitrofluorbenzol	98 %	ABCR
Diphenylzinddichlorid	> 96 %	Aldrich
Essigsäure (konz.)	99.8 %	Riedel de Haen
Erythritol	> 99.0 % puriss.	Fluka
Ethanol	> 99.9 % absol.	Merck

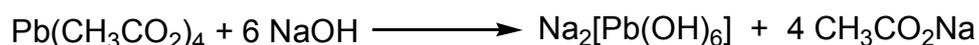
1,2-Ethandiol	> 99.5 % puriss.	Fluka
Glykolsäure	> 99.0 purum	Fluka
Hexan	> 95 %	Fluka
Ionenaustauscher Amberlite	k.A.	Fluka
Kalilauge (2 M)	purum	Fluka
Kalilauge (6 M)	purum	Fluka
Kaliumhexahydroxidostannat	> 97 % purum	Fluka
Kaliumhydroxid	> 86 % p.a.	Fluka
konz. Natronlauge	≥ 98 %	Fluka
L-(+)-Weinsäure	> 99.5 % puriss.	Fluka
Lithiumfluorid	99.0 %	Riedel de Haen
Lithiumhydroxid	> 99 %	Fluka
Methyl- α -D-Glucopyranosid	99.0 %	Fluka
Methanol	> 99.9 % puriss.	Fluka
DL-Mandelsäure	> 99 % puriss.	Fluka
DL-Milchsäure	90 % purum	Fluka
Natriumhydroxid	> 98 %	Fluka
Natronlauge (2 M)	Maßlösung	Grüssing
Natronlauge (konz.)	> 99 %	Fluka
Natriumtartrat-Dihydrat	> 99 %	Fluka
Phenylzintrichlorid	> 98 %	ABCR
Pyridin	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
Salzsäure (2 M)	Maßlösung	Merck
Toluol	> 99.5 % puriss.	Fluka
Zinn(IV)-chlorid	> 99 %	Fluka

5.4 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Ausgangsstoffe

5.4.1 Darstellung von Natriumhexahydroxidoplumbat aus Bleitetraacetat

Edukte: Bleitetraacetat, Chloroform, Diethylether, Essigsäure (konz.), Methanol, Natronlauge (konz.), Natronlauge (2 M).

Reaktionsschema:



Durchführung: Unter Rühren werden 5 g (11.28 mmol) Bleitetraacetat in 20 mL Chloroform gelöst, mit 0.1 mL Essigsäure (konz.) versetzt und filtriert. In einem 100 mL Teflon-Rundkolben werden 20 mL Natronlauge (konz.) vorgelegt und langsam mit dem in Chloroform gelösten Bleitetraacetat versetzt. An der Eintropfstelle entsteht braunes PbO_2 , welches sich unter Rühren löst. Die Lösung wird für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung unter Bildung von Na_2PbO_3 gelb verfärbt. Zur Reinigung wird das Produkt mit der Nutsche abgesaugt und mit 100 mL Natronlauge (2 M) und anschließend 150 mL alkalischem Methanol (1% NaOH in Methanol) gewaschen. Der Niederschlag wird mit Diethylether getrocknet und luftdicht aufbewahrt.

Analytik:

ICP

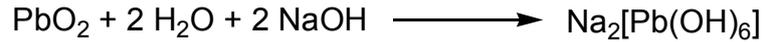
Gefunden: Pb: 0.565 mg/g Na: 0.131 mg/g

Theorie: Pb: 0.583 mg/g Na: 0.129 mg/g

5.4.2 Darstellung von Natriumhexahydroxidoplumbat aus Bleidioxid

Edukte: Bleidioxid, Natriumhydroxid, Natronlauge (2 M), Natronlauge (konz.), Wasser.

Reaktionsschema:



Durchführung: In einen 100 mL Rundkolben aus Teflon gibt man 1.75 g (7.31 mmol) Bleidioxid, 2 g Natriumhydroxid sowie 20 mL Natronlauge (konz.). Die Suspension wird für 4 h auf 130 °C erhitzt und nach 2 h mit 3 g Natriumhydroxid versetzt. Nach weiteren 2 h schlägt die Farbe unter Na_2PbO_3 -Bildung von schwarz nach gelb um. Nach Zugabe von 10 mL H_2O lässt man über Nacht stehen. Dabei geht gelbes Na_2PbO_3 in farbloses $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ über.

Sollte das Salz gelblich gefärbt sein, löst man es in kleinen Anteilen unter Rühren in 200 mL Natronlauge (2 M). Man filtriert von einem geringen Rückstand ab, gibt in das Filtrat 5 g Natriumhydroxid und schüttelt bis alles gelöst ist. Nach dem Erkalten lässt man noch 1–2 h stehen, filtriert die weißen Kristalle ab, wäscht und trocknet das Produkt im Vakuum.

Analytik:

ICP

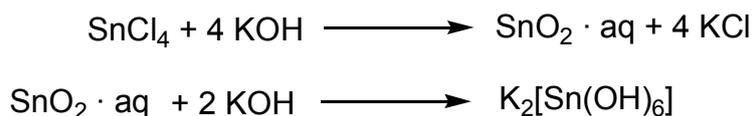
Gefunden: Pb: 0.565 mg/g Na: 0.131 mg/g

Theorie: Pb: 0.583 mg/g Na: 0.129 mg/g

5.4.3 Darstellung von Kaliumhexahydroxidostannat

Edukte: Zinn(IV)-chlorid, Kalilauge (2 M), Kalilauge (6 M), Wasser, Ethanol, Diethylether.

Reaktionsschema:



Durchführung: Unter Schutzgas werden in einem Schlenkdreihalskolben mit seitlich aufgesetztem Tropftrichter 2.16 g (8.28 mmol) Zinn(IV)-chlorid in 22 mL entgastem Wasser vorgelegt. Die Lösung wird durch Zugabe von Kalilauge (2 M) über den Tropftrichter neutralisiert. Es bildet sich weißes $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$. Nach Erreichen des Umschlagpunktes wird der Niederschlag abzentrifugiert und mit entgastem Wasser chloridfrei gewaschen. Anschließend wird er mit Wasser aufgeschlämmt und langsam in einen Teflonkolben mit 50 mL Kalilauge (6 M) getropft. Die Lösung wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht zur Kristallisation stehen gelassen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und zweimal mit Kalilauge (2 M), dreimal mit Ethanol und zweimal mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum für 24 h erhält man Kaliumhexahydroxidostannat als weißes Pulver, das unter Schutzgas aufbewahrt wird.

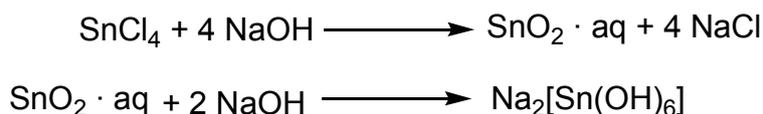
Analytik:

^{119}Sn (H_2O , 101 MHz): -591.9 ppm (Lit^[70]: -590 ppm)

5.4.4 Darstellung von Natriumhexahydroxidostannat

Edukte: Ethanol, Zinn(IV)-chlorid, Natronlauge (2 M), Natronlauge (konz.), Wasser.

Reaktionsschema:



Durchführung: Unter Schutzgas werden in einem Schlenkdreihalskolben mit seitlich aufgesetztem Tropftrichter 2.16 g (8.28 mmol) Zinn(IV)-chlorid in 22 mL entgastem Wasser vorgelegt. Die Lösung wird durch Zugabe von Natronlauge (2 M) über den Tropftrichter neutralisiert wobei sich weißes $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$ bildet. Nach Erreichen des Umschlagpunktes wird der Niederschlag abzentrifugiert und mit entgastem Wasser chloridfrei gewaschen. Anschließend wird er mit etwas Wasser aufgeschlämmt und langsam in einen Teflonkolben mit 50 mL Natronlauge (konz.) getropft. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluss gekocht und über Nacht zur Kristallisation stehen gelassen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und zweimal mit Natronlauge (2 M), dreimal mit Ethanol und zweimal mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man Natriumhexahydroxidostannat als weißes Pulver, das unter Schutzgas aufbewahrt wird.

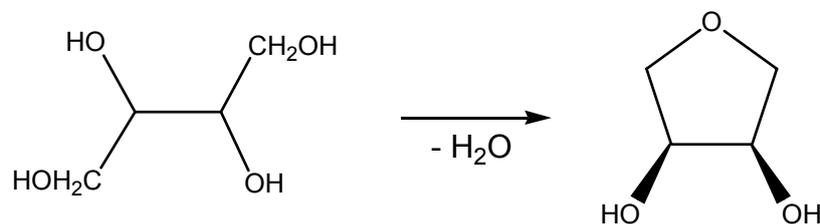
Analytik:

^{119}Sn (H_2O , 101 MHz): -591.0 (Lit^[70]: -590 ppm)

Elementaranalyse: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ (266.8 g/mol)

Gefunden	Sn 44.1 %	Na 17.5 %
Theoretisch	Sn 44.5 %	Na 17.2 %

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2-Anhydroerythritol



Literatur: F.H. Otey, C.L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1673

Edukte: Erythritol, Ionenaustauscher Amberlite IR-120, Molekularsieb (3 Å).

Durchführung: In einem 250 mL Rundkolben werden 60.0 g (49.0 mmol) Erythritol und 6.0 g Ionenaustauscher Amberlite IR-120 auf 140 °C erhitzt. Die entstandene Schmelze wird weiter auf 150 °C erhitzt und das Produkt anschließend abdestilliert (Sdp. 95 °C/ 0.02 mbar). Das erhaltene Öl wird im evakuierten Exsikkator 2 Tage über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Aufbewahrung des hygroskopischen Produkts erfolgt im Schlenkkolben unter Schutzgas.

Analytik:

¹H-NMR (399.8 MHz, [D₄] Methanol, 25 °C): δ = 4.23 (dd, ²J = 8.4 Hz, ³J = 3.2 Hz, 2 H; H11, H41), 4.48 (dd, ²J = 8.4 Hz, ³J 4.8 Hz, 2H; H12, H42), 4.77 (s, 2H; OH), 5.29 (s, 2H; H2, H3) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, [D₄] Methanol, 25 °C): δ = 70.93 (2 C; C2,C3), 71.81 (2C; C1, C4) ppm.

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Darstellung von $[\{K_2\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**1**)

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, α -Cyclodextrin, Wasser, Methanol.

Reaktionsschema:



Durchführung: Zu einer Lösung aus 0.06 g (0.22 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 6 mL Wasser wird eine Lösung aus 0.64 g (0.66 mmol) α -Cyclodextrin in 6 mL Wasser gegeben. Die Lösung wird für 60 Min. bei RT gerührt und zu je 3 mL auf H-Rohre verteilt. Diese werden mit je 2 mL Methanol gesättigt. Nach Eindiffusion von Methanol bei 12 °C entstehen innerhalb von einer Woche farblose, hexagonale Kristalle von **1**, die sich außerhalb der Mutterlauge zersetzen.

Analytik:

^{119}Sn -NMR: (H_2O , 23 °C): $\delta = -499.28$ ppm.

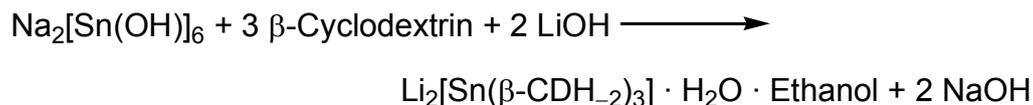
Röntgenstrukturanalyse

5.5.2 Darstellung von



Edukte: Natriumhexahydroxidostannat, β -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Wasser, Ethanol.

Reaktionsschema:



Durchführung: Zu einer Lösung aus 0.12 g (0.44 mmol) Natriumhexahydroxidostannat in 24 mL Wasser wird 1.49 g (1.32 mmol) β -Cyclodextrin und 0.06 g (1.32 mmol) Lithiumhydroxid gegeben. Nach 60 Min. rühren wird die Lösung mit 12 mL Ethanol gesättigt. Bei 12 °C und langsamen eindiffundieren von Ethanol bilden sich farblose, hexagonale Kristalle von **2**, die sich außerhalb der Mutterlauge zersetzen.

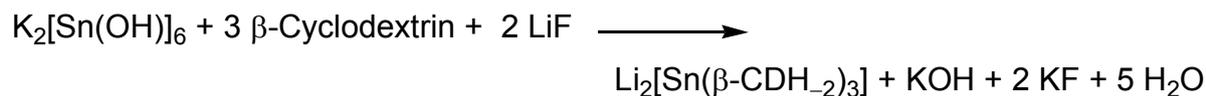
Analytik:

^{119}Sn -NMR (H_2O , 23 °C): $\delta = -493.3$ ppm.

5.5.3 Darstellung von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH}_2)_3\}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, β -Cyclodextrin, Lithiumfluorid, Wasser, Ethanol.

Reaktionsschema:



Durchführung: Zu einer Lösung aus 0.06 g (0.22 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 10 mL Wasser wird 0.74 g (0.66 mmol) β -Cyclodextrin und 0.05 g (1.98 mmol) Lithiumfluorid gegeben. Die Lösung wird 60 Min. bei Raumtemperatur gerührt und mit 12 mL Ethanol gesättigt. Bei 12 °C und langsamen eindiffundieren von Ethanol bilden sich farblose, hexagonale Kristalle, die sich außerhalb der Mutterlauge zersetzen.

Analytik:

$\delta^{119}\text{Sn-NMR}$ (H_2O , 23 °C): $\delta = -493.13$.

5.5.4 Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_3] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Edukte: Zinntetrachlorid, Natriumtartrat-Dihydrat, Wasser, Ethanol.

Reaktionsschema:



Durchführung:

In einen 100 mL Rundkolben werden 6.78 g (29 mmol) Natriumtartrat-Dihydrat in 75 mL entgastem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wird 2.16 g (8.28 mmol) Zinntetrachlorid zugegeben. Die Lösung wird für 60 Min. auf 70 °C erhitzt und mit 100 mL Ethanol gesättigt. Der Niederschlag wird abgesaugt und zuerst mit kaltem Wasser, dann Ethanol und schließlich Diethylether zweimal gewaschen. Das weiße Produkt wird in 20 mL Wasser bei 80 °C gelöst und mit 30 mL Ethanol versetzt. Die Reaktionslösung wird zur Kristallisation in H-Rohre überführt. Durch langsames Eindiffundieren von Ethanol bei RT bilden sich innerhalb von 6 Monaten farblose Kristalle von **3**.

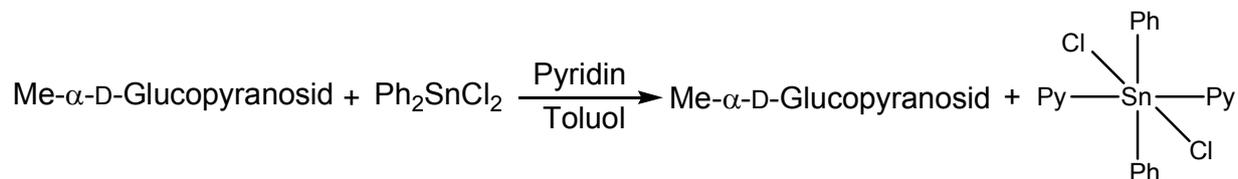
Analytik:

Röntgenstrukturanalyse

5.5.5 Darstellung von $[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2(\text{py})_2]$ (4)

Edukte: Pyridin, Toluol, Diphenylzinndichlorid, Methyl- α -D-glucopyranosid.

Reaktionsschema:



Durchführung:

In einem 15 mL Schlenkkolben werden unter Schutzgas 0.18 g (0.96 mmol) Methyl- α -D-glucopyranosid in 10 mL Toluol vorgelegt. Zu der Suspension werden 0.2 mL Pyridin getropft. 0.33 g (0.96 mmol) Diphenylzinndichlorid werden in 10 mL Toluol gelöst und in die Reaktionsmischung getropft. Die Lösung wird für 3 h auf 80 °C erhitzt. Beim Erkalten der Lösung bilden sich farblose Nadeln von 4.

Analytik:

Röntgenstrukturanalyse

5.5.6 Darstellung von $\text{Na}_2[\Lambda\text{-Pb}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (5)

Edukte: Natriumhexahydroxidoplumbat, α -Cyclodextrin, Wasser, Methanol.

Reaktionsschema:



Durchführung:

In einem 50 mL Schlenkkolben werden 0.14 g (0.22 mmol) Natriumhexahydroxidoplumbat in 10 mL Wasser gelöst. 0.64 g (0.66 mmol) α -Cyclodextrin werden in 10 mL Wasser gelöst und langsam zu der Reaktionslösung getropft. Die klare Lösung wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 5 mL Methanol gesättigt. Bei 12 °C entstehen innerhalb einer Woche farblose Kristalle von **5**.

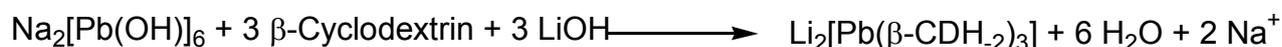
Analytik:

Röntgenstrukturanalyse

5.5.7 Darstellung von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_2)_3\}]\text{H}_{-1} \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$ (6)

Edukte: Natriumhexahydroxidoplumbat, β -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Wasser.

Reaktionsschema:



Durchführung: 1.32 g (1.16 mmol) β -Cyclodextrin und 0.06 g (1.32 mmol) Lithiumhydroxid Monohydrat werden in 10 mL Wasser gelöst. Unter Rühren wird 0.08 g (0.22 mmol) Natriumhexahydroxidostannat zugegeben. Die Lösung wird für 60 Min. gerührt und mit Ethanol gesättigt. In die Lösung wird bei 12 °C Ethanol eindiffundiert. Innerhalb einer Woche bilden sich farblose hexagonale Kristalle von **6**.

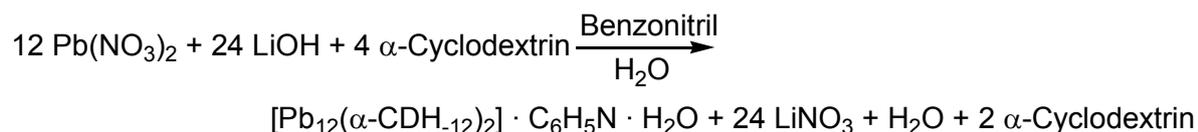
Analytik:

Röntgenstrukturanalyse

5.5.8 Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Benzonitril}$ (7)

Edukte: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Wasser, Benzonitril.

Reaktionsschema:



0.64 g (0.66 mmol) α -Cyclodextrin und 0.33 g (8 mmol) Lithiumhydroxid werden in 12 mL Wasser gelöst. 0.66 g (2 mmol) Blei(II)-nitrat werden in 8 mL Wasser gelöst und langsam zu der Reaktionslösung getropft. An der Eintropfstelle entsteht eine Trübung, woraufhin mit dem Eintropfen gewartet wird, bis sich die Lösung wieder aufklart. Die klare, farblose Reaktionslösung wird in einen Kristallisationspilz überführt und mit Benzonitril überschichtet. Innerhalb von drei Tagen bilden sich farblose Kristalle von 7.

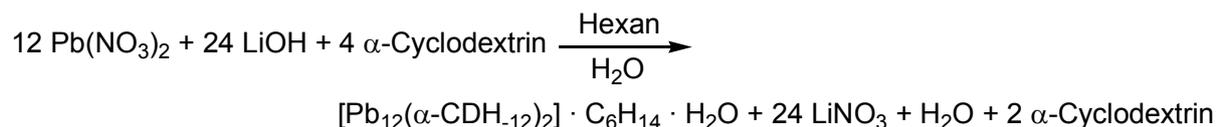
Analytik:

Röntgenstrukturanalyse

5.5.9 Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Hexan}$ (**8**)

Edukte: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Hexan.

Reaktionsschema:



0.64 g (0.66 mmol) α -Cyclodextrin und 0.33 g (8 mmol) Lithiumhydroxid werden in 12 mL Wasser gelöst. 0.66 g (2 mmol) Blei(II)-nitrat werden in 8 mL Wasser gelöst und langsam zu der Reaktionslösung getropft. An der Eintropfstelle entsteht eine Trübung, woraufhin mit dem Eintropfen gewartet wird, bis sich die Lösung wieder aufklart. Die klare, farblose Reaktionslösung wird in einen Kristallisationspilz überführt und mit Hexan überschichtet. Innerhalb von drei Tagen bilden sich farblose Kristalle von **8**.

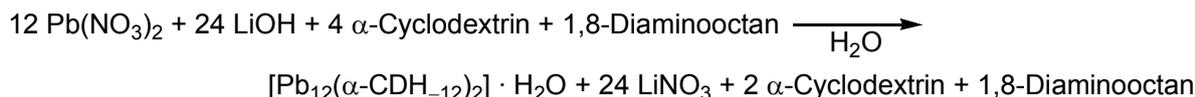
Analytik:

Röntgenstrukturanalyse

5.5.10 Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 1,8\text{-Diaminooctan}$

Edukte: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, 1,8-Diaminooctan, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Reaktionsschema:

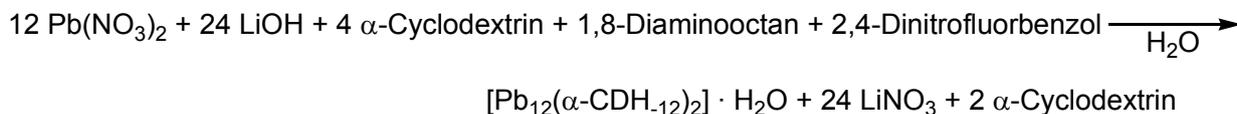


0.64 g (0.66 mmol) α -Cyclodextrin und 0.33 g (8.0 mmol) Lithiumhydroxid werden in 12 mL Wasser gelöst. 0.66 g (2.0 mmol) Blei(II)-nitrat wird in 8 mL Wasser gelöst und langsam zu der Reaktionslösung getropft. An der Eintropfstelle entsteht eine Trübung, woraufhin mit dem Eintropfen gewartet wird bis die Lösung wieder aufklart. In die klare, farblose Reaktionslösung wird 0.1 g (0.66 mmol) Diaminooctan gegeben und in einen Kristallisationspilz überführt, über den eine Ethanol/Diethylether-Mischung eindiffundiert wird. Der Kristallisationspilz wird evakuiert. Innerhalb von drei Tagen bilden sich an der Glaswand farblose Kristalle.

5.5.11 Einlagerung von 1,8-Diaminooctan und Zugabe von 2,4-Dinitrofluorbenzol

Edukte: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, 1,8-Diaminooctan, 2,4-Dinitrofluorbenzol, Wasser, Ethanol, Diethylether

Reaktionsschema:



0.64 g (0.66 mmol) α -Cyclodextrin und 0.33 g (8.0 mmol) Lithiumhydroxid werden in 12 mL Wasser gerührt. 0.66 g (2.0 mmol) Blei(II)-nitrat werden in 8 mL Wasser gelöst und langsam zu der Reaktionslösung getropft. An der Eintropfstelle entsteht eine Trübung, woraufhin mit dem Eintropfen gewartet wird, bis die Lösung wieder aufklart. In die klare, farblose Reaktionslösung wird 0.2 mL (0.7 mmol) 1,8-Diaminooctan und 0.26 g (1.4 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol. Die Lösung verfärbt sich gelb und wird für 3 h gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und der klare Überstand zur Kristallisation gebracht.

5.6 ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen

5.6.1 Brenzcatechin

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, Brenzcatechin, α -Cyclodextrin, Kaliumhydroxid, Wasser.

Durchführung:

(a) 1:1-Stöchiometrie: 0.86 g (3.0 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat werden in 50 mL Wasser bei RT gelöst und 0.33 g (3.0 mmol) Brenzcatechin zugegeben. Es entsteht eine klare, farblose Lösung. Der pH-Wert sinkt von 11.0 auf 9.5. Durch Zugabe von 0.2 g Kaliumhydroxid wird der pH-Wert auf 13.0 eingestellt, es tritt eine intensive Braunfärbung der Reaktionslösung auf. Nach 5 Min. Rühren bei RT wird die Lösung mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie analysiert.

(b) 1:2-Stöchiometrie: Zu dieser Lösung werden weitere 0.33 g (3.0 mmol) Brenzcatechin gegeben, worauf sich die Braunfärbung der Lösung weiter intensiviert. Nach 5 Min. Rühren bei RT wird die Reaktionslösung mittels ^{119}Sn -NMR analysiert.

(c) 1:3-Stöchiometrie: Zu dieser Lösung werden weitere 0.33 g (3.0 mmol) Brenzcatechin gegeben. Nach 5 Min. Rühren bei RT wird die Reaktionslösung mittels ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR analysiert.

(d) Cyclodextrin-Zugabe: Zur Reaktionslösung werden 2.91 g (3.0 mmol) α -Cyclodextrin bei RT gegeben und 10 Min. gerührt. Es resultiert eine tiefbraune, klare Lösung, die mittels ^{119}Sn -NMR analysiert wird.

Analytik:

(a) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -593.69, -554.63, -515.23, -475.09$ ppm.

(b) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -515.23, -475.09, -473.84$ ppm.

(c) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -515.34, -474.04$ ppm.

^{13}C -NMR (H_2O , 68 MHz): $\delta = 112.88, 113.34, 113.80, 117.03, 148.75, 149.34, 149.54$ ppm.

Masse: $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_4)_3]$: 482.7 g/mol (Theorie: 482 g/mol).

(d) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -515.23, -489.79$ ppm.

5.6.2 1,2-Ethandiol

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, 1,2-Ethandiol, Wasser.

Durchführung:

Zu einer Lösung aus 1.49 g (5.0 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 30 mL Wasser wird **(a)** 0.31 g (5.0 mmol) und **(b)** 0.93 g (15.0 mmol) 1,2-Ethandiol gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen.

Analytik:

- (a)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -592.83, -559.09, -527.36$ ppm.
 ^{13}C -NMR (H_2O 68 MHz): $\delta = 60.38, 61.96$ ppm.
- (b)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -559.09, -527.36, -495.62$ ppm.
 ^{13}C -NMR (H_2O , 68 MHz): $\delta = 60.38, 60.49, 61.96$ ppm.

5.6.3 Anhydroerythrit

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, Anhydroerythrit, Wasser.

Durchführung:

Zu 1.49 g (5.0 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat werden 10 mL Anhydroerythrit (Überschuss) gegeben Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen.

Analytik:

- (a)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -442.39$ ppm.
 ^{13}C -NMR (H_2O , 68 MHz): $\delta = 60.38, 61.96$ ppm.

5.6.4 *cis*-1,2-Cyclopentandiol

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Wasser.

Durchführung:

Zu einer Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 5 mL Wasser wird **(a)** 0.05 g (0.5 mmol), **(b)** 0.10 g (1.0 mmol) und **(c)** 0.153 g (1.5 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol gegeben. Die Reaktionslösung wird für 60 Min. bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen.

Analytik:

(a) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -593.78, -550.03, -474.49$ ppm.

^{13}C -NMR (H_2O , 68 MHz): $\delta = 17.96$ (C3), 18.90 (C3'), 28.67 (C2), 31.90 (C2'), 73.16 (C1), 71.82 (C1') ppm.

(b) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -593.78, -550.03$ ppm.

(c) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -593.78, -550.03, -508.51$ ppm.

5.6.5 *trans*-1,2-Cyclohexandiol

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, Wasser.

Durchführung:

Zu einer Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 3 mL Wasser wird (a) 0.06 g (0.5 mmol), (b) 0.12 g (1.0 mmol) und (c) 0.17 g (1.5 mmol) *trans*-1,2-Cyclohexandiol gegeben. Die Lösung wird für 3 h auf 80 °C erhitzt und eine NMR-Probe entnommen. Anschließend wird ein Überschuss *trans*-1,2-Cyclohexandiol zugegeben (d).

Analytik:

- (a) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -571.59, -593.50$ ppm.
 ^{13}C -NMR (H_2O 68 MHz): $\delta = 23.20$ (C3), 24.33 (C3'), 31.85 (C2), 32.36 (C2'), 74.71 (C1), 75.24 (C1') ppm.
- (b) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -571.64, -593.55$ ppm.
- (c) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -571.64, -593.55$ ppm.
- (d) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -571.14, -552.45$ ppm.

5.6.6 Methyl- α -D-glucopyranosid

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, Methyl- α -D-glucopyranosid, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 3 mL Wasser wird (a) 0.09 g (0.5 mmol) und (b) 0.29 g (1.5 mmol) Methyl- α -D-glucopyranosid gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen. Die Lösung werden anschließend mit 0.46 g (0.5 mmol) α -Cyclodextrin versetzt und erneut eine NMR-Probe entnommen (c).

Analytik:

- (a) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -593.74, -564.75, -564.06$ ppm.
- (b) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -563.67, -540.29, -538.19$ ppm.
- (c) ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -499.31$ ppm.

5.6.7 Cyclodextrine

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, α -, β - und γ -Cyclodextrin, Wasser.

Durchführung: Zu je einer Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 5 mL Wasser wird **(a)** 1.46 g (1.5 mmol) α -Cyclodextrin, **(b)** 1.70 g (1.5 mmol) β -Cyclodextrin und **(c)** 1.94 g (1.5 mmol) γ -Cyclodextrin gegeben. Die Reaktionslösung wird für 60 Min. bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen.

Analytik:

- (a)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -499.28$ ppm.
- (b)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -493.13$ ppm.
- (c)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -479.90$ ppm.

5.6.8 Methyl- α -D-mannopyranosid

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, Methyl- α -D-mannopyranosid, β -Cyclodextrin, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 3 mL Wasser wird **(a)** 0.09 g (0.5 mmol) und **(b)** 0.29 g (1.5 mmol) Methyl- α -D-mannopyranosid gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 0.56 g (0.5 mmol) β -Cyclodextrin versetzt und erneut eine NMR-Probe entnommen **(c)**.

Analytik:

- (a)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -593.62, -568.67, -560.42$ ppm.
- (b)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -560.41$ ppm.
- (c)** ^{119}Sn -NMR (H_2O , 101 MHz): $\delta = -493.3$ ppm.

5.6.9 1,3-Cyclohexandiol

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, 1,3-Cyclohexandiol, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 0.42 g (1.43 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat in 3 mL Wasser werden 0.5 g (4.3 mmol) 1,3-Cyclohexandiol gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und eine NMR-Probe entnommen.

Analytik:

^{13}C -NMR (H_2O , 68 MHz): $\delta = 18.72$ (C5), 20.43 (C5'), 32.70 (C6/C4), 33.67 (C6'/C4'), 40.53 (C2), 43.37 (C2'), 67.06 (C1/C3), 68.78 (C1'/C3') ppm.

5.6.10 Titration von $\text{K}_2[\text{Sn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3]$ mit Salzsäure

Edukte: Kaliumhexahydroxidostannat, α -Cyclodextrin, HCl (2 M), Wasser.

Durchführung: 0.29 g (1 mmol) Kaliumhexahydroxidostannat werden in 30 mL Wasser bei 23.5 °C vorgelegt und mit 2.9 g (3 mmol) α -Cyclodextrin versetzt. Als Titrator wird HCl (2 M) eingesetzt, dessen Verbrauchsverlauf in der Tabelle aufgeführt ist.

Analytik:

pH-Wert	V mL HCl	^{119}Sn -NMR (H_2O , 23 °C): $\delta =$	Beobachtung
10.56		-499.3	klare, farblose Lösung
10.00	0.55	-499.3	klare, farblose Lösung
9.0	0.15	-499.3	klare, farblose Lösung
7.85	0.25	-499.3	leicht trübe Suspension
7.03	0.5	-499.3	weißer Niederschlag
5.77	0.9	-475.1	weißer Niederschlag

5.7 Umsetzungen mit Hydroxycarbonsäuren

5.7.1 Umsetzung von L-(+)-Weinsäure mit Zinntetrachlorid

Edukte: L-(+)-Weinsäure, Zinntetrachlorid, Wasser, Ethanol.

Durchführung: 4.43 g (29.5 mmol) L-(+)-Weinsäure werden bei RT in 10 mL Wasser gelöst. Dabei entsteht eine klare, farblose Lösung. Anschließend erfolgt tropfenweise die Zugabe von 1 mL (8.5 mmol) SnCl₄. Die farblose, klare Reaktionslösung wird auf 70 °C erwärmt und mit 10 mL Ethanol versetzt. Nach 60 Min. Rühren bei 70 °C werden $\frac{2}{3}$ des Lösemittelgemisches am Rotationsverdampfer destilliert. Das resultierende bräunliche, viskose Öl wird ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.

Analytik:

¹¹⁹Sn-NMR (H₂O, 101 MHz): $\delta = -674.30, -641.72, -627.0, -580.33, -558.13$ ppm.

5.7.2 Umsetzung von SnCl₄ mit D/L-Milchsäure

Edukte: D/L-Milchsäure, Zinntetrachlorid, Wasser, Ethanol.

Durchführung: Zu 5.31 g (59 mmol) D/L-Milchsäure werden bei RT 2 mL (17 mmol) SnCl₄ zuge tropft, woraufhin eine gelb-braune, klare Lösung entsteht. Nach 2 Min. Rührzeit entsteht eine hochviskose Lösung, die durch Zugabe von 6 mL Wasser wieder rührbar wird. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 15 Min. auf 70 °C erwärmt. Die klare Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt, wobei ein braunes Öl entsteht, das ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Analytik:

¹¹⁹Sn-NMR (H₂O, 101 MHz): $\delta = -671.65, -638.18, -588.60, -572.57, -475.07$ ppm.

5.7.3 Umsetzung von SnCl₄ mit Glykolsäure

Edukte: Zinntetrachlorid, Glykolsäure, Wasser, Ethanol.

Durchführung: 4.49 g (59 mmol) Glykolsäure werden bei RT in 6 mL Wasser gelöst. Der farblosen, klaren Lösung werden 2 mL (17 mmol) SnCl₄ zugegeben und anschließend auf 70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 6 mL Ethanol zugegeben und 15 Min. gerührt. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer eingengt, woraufhin ein klares, braunes Öl entsteht, welches ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Analytik:

¹¹⁹Sn-NMR (H₂O, 101 MHz): $\delta = -669.95, -635.17, -622.14, -576.49, -560.34$ ppm.

5.8 Vorbereitung und Aufnahmen der NMR-Spektren

Zur Messung der ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden aus den Reaktionslösungen eventuelle Niederschläge durch Filtration entfernt. Die Pulszahl beträgt je nach Konzentration 5000 bzw. 10000. Die Spektren wurden in einem Bereich von 0 bis -1000 ppm gemessen.

5.9 Kristallstrukturbestimmungen

Polarisationsoptisch geprüfte Kristalle wurden mit Lithelen® an einem Glasröhrchen befestigt und mit einem STOE-IPDS Flächendetektor oder NONIUS Kappa CCD vermessen.

Mit Ausnahme von **1** wurden alle Kristalle bei ca. -73 °C unter Stickstoffkühlung vermessen. Die Strukturlösung erfolgte entweder durch die Patterson-Methode (SHELXS-97^[71]) oder direkte Methoden (SHELXS-97^[71] bzw. SIR-97^[72]). Die Strukturverfeinerungen erfolgten mit Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97^[73]). Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$. Die Berechnung der Abstände und Winkel wurden mit PLATON^[74] durchgeführt. Zur graphischen Darstellung der Moleküle und Kristallstrukturen wurden die Programme ORTEP^[75] und SCHAKAL^[76] durchgeführt.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind in den entsprechenden Tabellen im Anhang nachzulesen. Die angegebenen R-Werte und S-Werte sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

mit der Wichtung:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP}$$

wobei P :

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, daß die Varianz von $w(F_c^2 / F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Die in den hinterlegten CIFs angegebenen U_{ij} - und U_{iso} -Werte sind definiert über die isotropen bzw. anisotropen Schwingungstensoren der allgemeinen Form $T = -(\ln(f) - \ln(f_o))$ (f : Atomformfaktor, f_o : Atomformfaktor, der sich auf ruhende Atome bezieht) mit:

$$T_{\text{aniso}} = -2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right) \quad \text{bzw.} \quad T_{\text{iso}} = 8\pi^2 U_{\text{iso}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum \sum U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

Der Wassergehalt der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurde röntgenographisch ermittelt.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Übersicht über die Archivierungskürzel der im Arbeitskreis Klüfers hinterlegten Datensätze der Kristallstrukturen.

	Verbindung	Archivierungskürzel
1	$[\{K_2\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$	jn378
2	$[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$	jn504
3	$\text{Na}_4[\text{Sn}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_3] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	jn454
4	$[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2\text{Py}_2]$	i126
5	$\text{Na}_2[\text{Pb}(\alpha\text{-CDH}_{-2})_3]$	i073
6	$[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_{-2})_3\}] \text{H}_{-1} \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$	kn033
7	$[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	kn280
8	$[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$	kn307

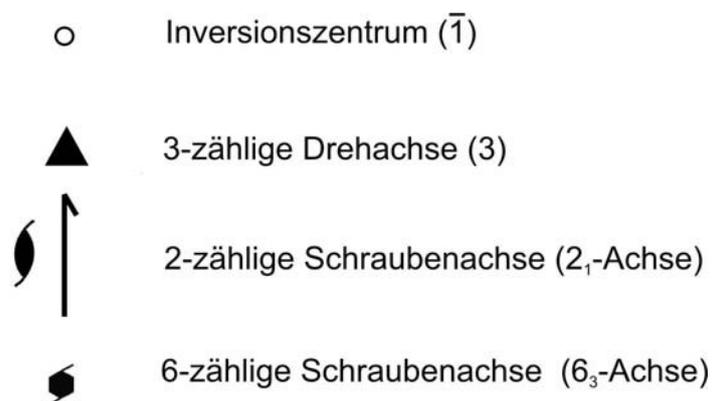


Abbildung 6.1: Symmetriesymbole, die zur Darstellung der Elementarzellen verwendet wurden.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von $[\text{K}_2\{\Lambda\text{-Sn}(\alpha\text{-CDH-}_2)_3\}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**1**) und $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Sn}(\beta\text{-CDH-}_2)_3\}] \cdot 34 \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{MeOH}$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{109}\text{H}_{198}\text{K}_2\text{O}_{102}\text{Sn}$	$\text{C}_{126}\text{H}_{228}\text{Li}_3\text{O}_{117}\text{Sn}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	3298.46	3754.621
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3$	$P6_3$
<i>a</i> /Å	30.2516(4)	21.1929(2)
<i>c</i> /Å	13.8447(2)	26.7008(3)
<i>V</i> /Å ³	10972.6(3)	10385.69(18)
<i>Z</i>	2	2
μ / mm ⁻¹	0.216	0.222
Kristallgröße/mm	0.18 × 0.12 × 0.09	0.14 × 0.09 × 0.07
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	2.25	2.250
θ -Bereich/°	3.17-26.01	3.19-22.79
Reflexe für Metrik	281967	410131
Absorptionskorrektur	keine	keine
Reflexe gemessen	84625	109912
unabh. Reflexe	14103	9359
R_{int}	0.1690	0.1233
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1001	0.0419
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9032	8395
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1951, 0	0.1821, 0
Verfeinerung	[a]	[a]
Flack-Parameter		-0.03(3)
Parameter	570	781
<i>restraints</i>	1	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.1287	0.0813
$R_w(F^2)$	0.3604	0.2393
<i>S</i>	1.287	1.193
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/Å ³	1.252	2.687
min. Restdichte/Å ³	-1.128	-0.548

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3)_3]$ (**3**) und $[\text{SnCl}_2\text{Ph}_2\text{Py}_2]$ (**4**)

	3	4
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Na}_4\text{O}_{52}\text{Sn}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1799.08	502.023
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8.05610(10)	13.2774(16)
$b/\text{Å}$	16.8436(3)	16.6941(13)
$c/\text{Å}$	10.0625(2)	9.4086(11)
$\beta/^\circ$	91.5594(8)	88.695(14)
$V/\text{Å}^3$	1364.91(4)	2084.9(4)
Z	1	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.63542(8)	1.5994(3)
μ/mm^{-1}	2.749	1.491
Kristallgröße/mm	$0.06 \times 0.05 \times 0.04$	–
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α	MoK_α
Aufnahmeleistung/kW	2.250	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	3.15–27.48	1.96–25.89
Reflexe für Metrik	3228	5000
Absorptionskorrektur	Keine	Keine
Reflexe gemessen	24071	14407
unabh. Reflexe	6231	3921
R_{int}	0.1568	0.1064
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0888	0.0783
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5918	2611
x, y (Wichtung)	0.1000, 0	0.0729, 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	0.04(3)	–
Parameter	377	245
restraints	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0597	0.0482
$R_w(F^2)$	0.1614	0.1241
S	1.152	0.906
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ Å^3	1.913	1.646
min. Restdichte/ Å^3	–1.292	–2.408

[a] [b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten von $[\text{Na}_2\{\Lambda\text{-Pb}(\alpha\text{-CDH}_2)_3\}] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (5) $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3\{\Lambda\text{-Pb}(\beta\text{-CDH}_2)_3\}] \cdot 34 \text{ H}_2\text{O} \cdot 5 \text{ MeOH}$ (6)

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{210}\text{Na}_2\text{O}_{108}\text{Pb}$	$\text{C}_{126}\text{H}_{228}\text{Li}_3\text{O}_{117}\text{Sn}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	3489.9	3754.621
Kristallsystem	trigonal	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3	<i>P</i> 6 ₃
<i>a</i> /Å	20.0352(9)	21.1929(2)
<i>c</i> /Å	38.7104(18)	26.7008(3)
<i>V</i> /Å ³	13456.9(11)	10385.69(18)
<i>Z</i>	3	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.29196(11)	1.20065(2)
μ /mm ⁻¹	1.048	0.222
Kristallgröße/mm	0.5 × 0.5 × 0.5	0.14 × 0.09 × 0.07
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK _α	MoK _α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.250
θ -Bereich/°	1.58–22.36	3.19–22.79
Reflexe für Metrik	5000	410131
Absorptionskorrektur	Keine	Keine
Reflexe gemessen	64390	109912
unabh. Reflexe	21980	9359
<i>R</i> _{int}	0.0849	0.1233
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0810	0.0419
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	19249	8395
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1918, 0	0.1821, 0
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Flack-Parameter	0.098(7)	-0.03(3)
Parameter	867	781
<i>restraints</i>	1	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0910	0.0813
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.2587	0.2393
<i>S</i>	1.119	1.193
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.001
max. Restdichte/Å ³	5.254 ^[b]	2.687
min. Restdichte/Å ³	-0.973	-0.548

^[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde berechnet. Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert.

^[b] Maximale Restelextronendichten befindet sich an Blei(IV).

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})] \cdot \text{Benzonitril}$ (**7**) und $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})] \cdot \text{Hexan}$ (**8**).

	7	8
Summenformel	$\text{C}_{86}\text{H}_{126}\text{NO}_{70}\text{Pb}_{12}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{61}\text{O}_{66}\text{Pb}_{12}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	4780.16	4540.7
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>I</i> 222	<i>I</i> 222
<i>a</i> /Å	17.1600(5)	17.1662(4)
<i>b</i> /Å	17.7811(6)	17.7224(4)
<i>c</i> /Å	20.8122(5)	20.7171(3)
<i>V</i> /Å ³	6350.3(3)	6302.7(2)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	2.50003(12)	2.39265(8)
μ /mm ⁻¹	15.941	16.053
Kristallgröße/mm	0.18 × 0.16 × 0.14	0.06 × 0.05 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	'KappaCCD'	'KappaCCD'
Strahlung	MoK _α	MoK _α
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/°	1.51–27.47	3.17–27.48
Reflexe für Metrik	16127	24820
Absorptionskorrektur	Keine	Keine
Reflexe gemessen	7245	7201
unabh. Reflexe	7245	7201
<i>R</i> _{int}	0.0000	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0666	0.0383
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5866	6523
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0867, 0	0.1000, 0
Verfeinerung	[a]	[a]
Flack-Parameter	0.001(18)	0.03(2)
Parameter	192	177
<i>restraints</i>	5	2
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0537	0.0609
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1602	0.2113
<i>S</i>	1.198	1.663
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/Å ³	3.511	6.899
min. Restdichte/Å ³	-2.183	-2.463

[a] Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die die Koordinaten der Blei(II)- und α -Cyclodextrinatome von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{-12})]$. Mit Ausnahme der Pb-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert.

6.2 Ausgewählte NMR-Spektren

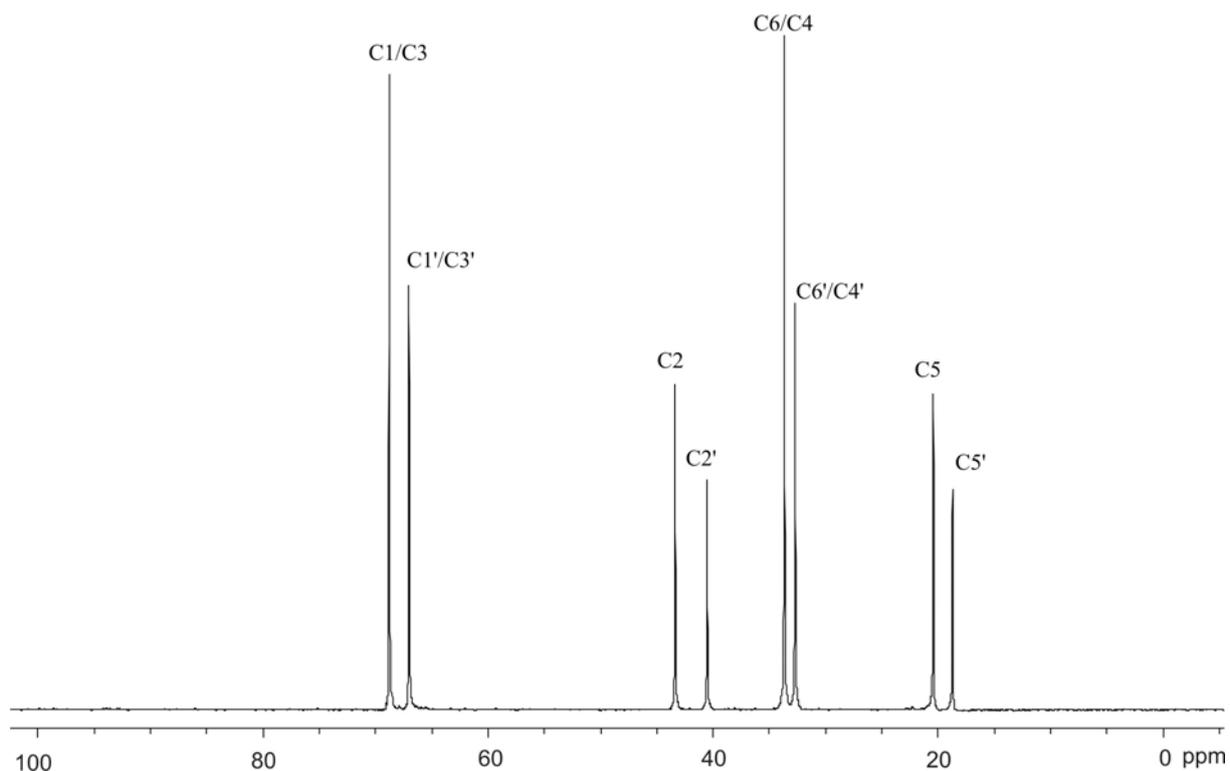


Abbildung 6.2: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von 1,3-Cyclohexandiol mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1. $\delta = 18.72$ ($\text{C5}'$), 20.43 (C5), 32.7 ($\text{C6}', \text{C4}'$), 33.67 ($\text{C6}, \text{C4}$), 40.53 ($\text{C2}'$), 43.37 (C2), 67.03 ($\text{C1}', \text{C3}'$), 68.78 ($\text{C1}, \text{C3}$) ppm.

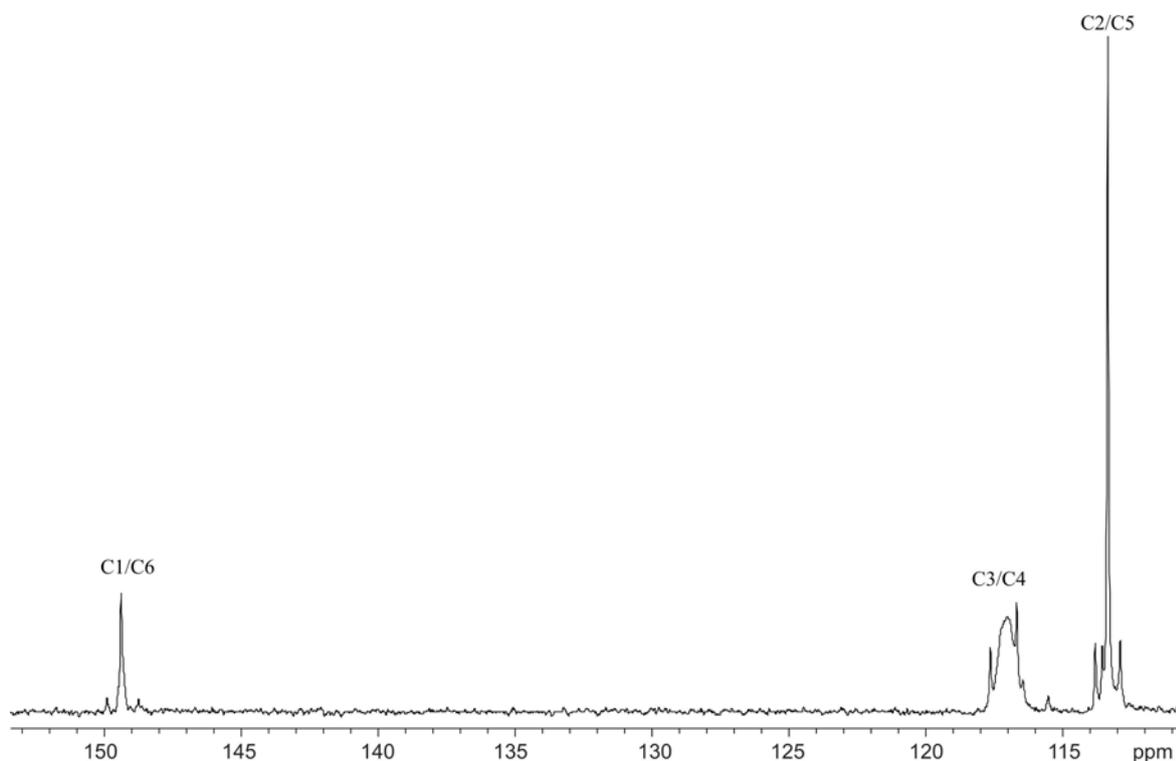


Abbildung 6.3: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Brenzkatechin mit Kaliumhexahydroxidostannat im Verhältnis 3:1. $\delta = 112.88$ (*), 113.34 (C2), 113.80 (*), 116.67 (*), 117.03 ($\text{C3}/\text{C4}$), 117.63 (*), 148.75 (*), 149.34 ($\text{C1}/\text{C6}$), 149.54 (*) ppm. *: Zinn-Satelliten.

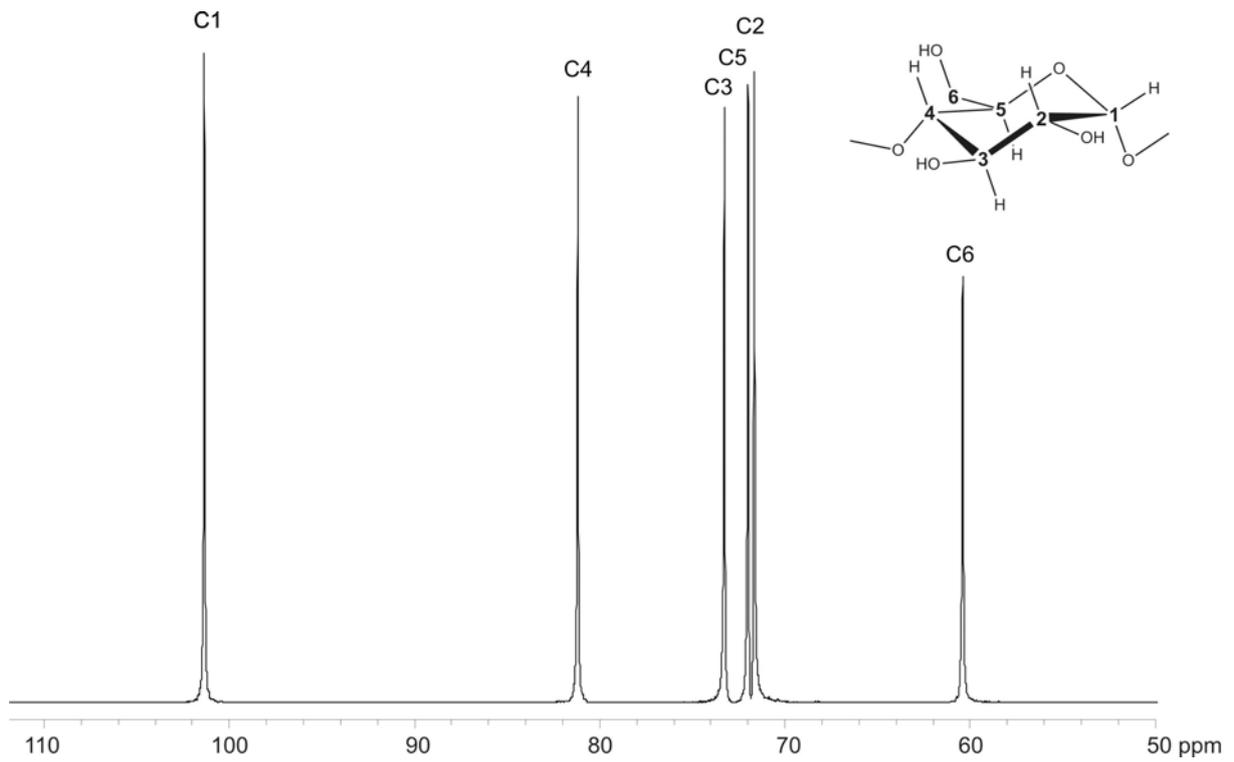


Abbildung 6.4: ^{13}C -NMR der Umsetzung von α -Cyclodextrin bei pH 11. Eduktspektrum $\delta = 60.39$ (C6), 71.66 (C2), 71.98 (5), 73.27 (C3), 81.18 (C4), 101.36 (C1).

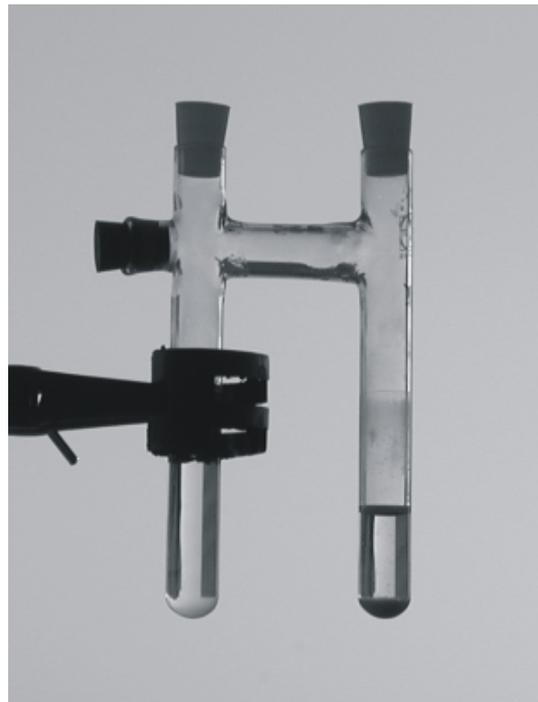


Abbildung 6.5: Kristallisationspilz (links) und H-Rohr (rechts).

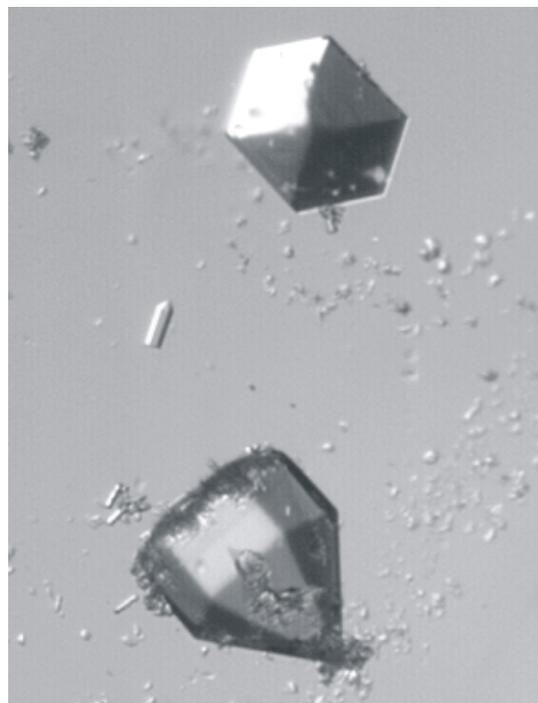
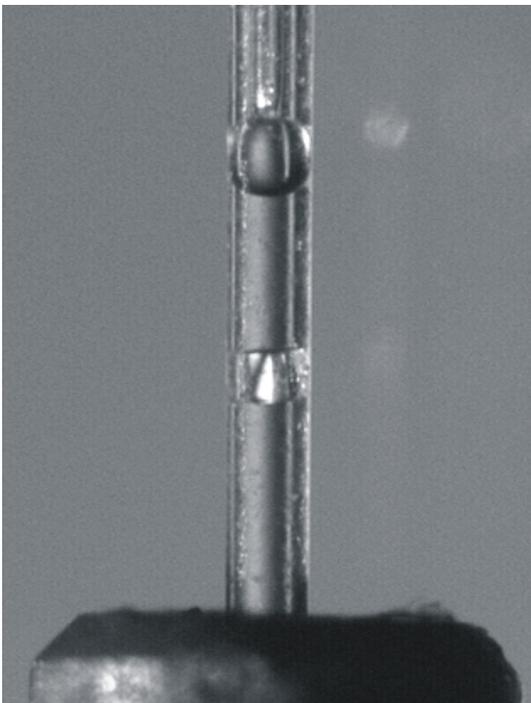


Abbildung 6.6 Glaskapillare auf Messingpin vor der Messung mit eingesetztem Kristall und Glasstopfen (links), Vergrößerung der eingesetzten Kristalle (rechts).

6.3 Abbildung der Kristallstrukturen

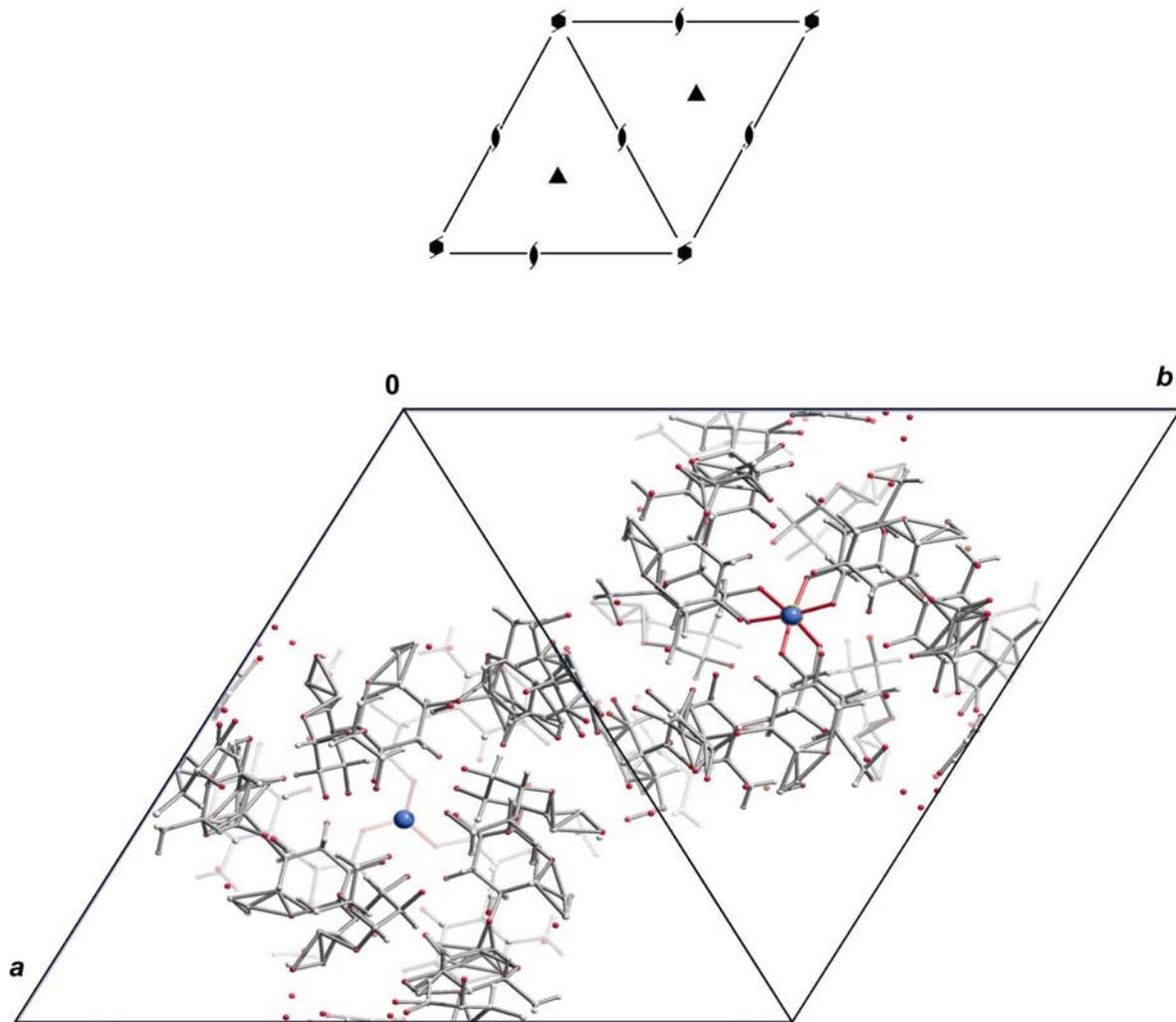


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **1** in der Raumgruppe $P6_3$ mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3$. Atome in Kugeldarstellung: Kalium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß). Zinnatome sind durch Kalium-Ionen verdeckt.

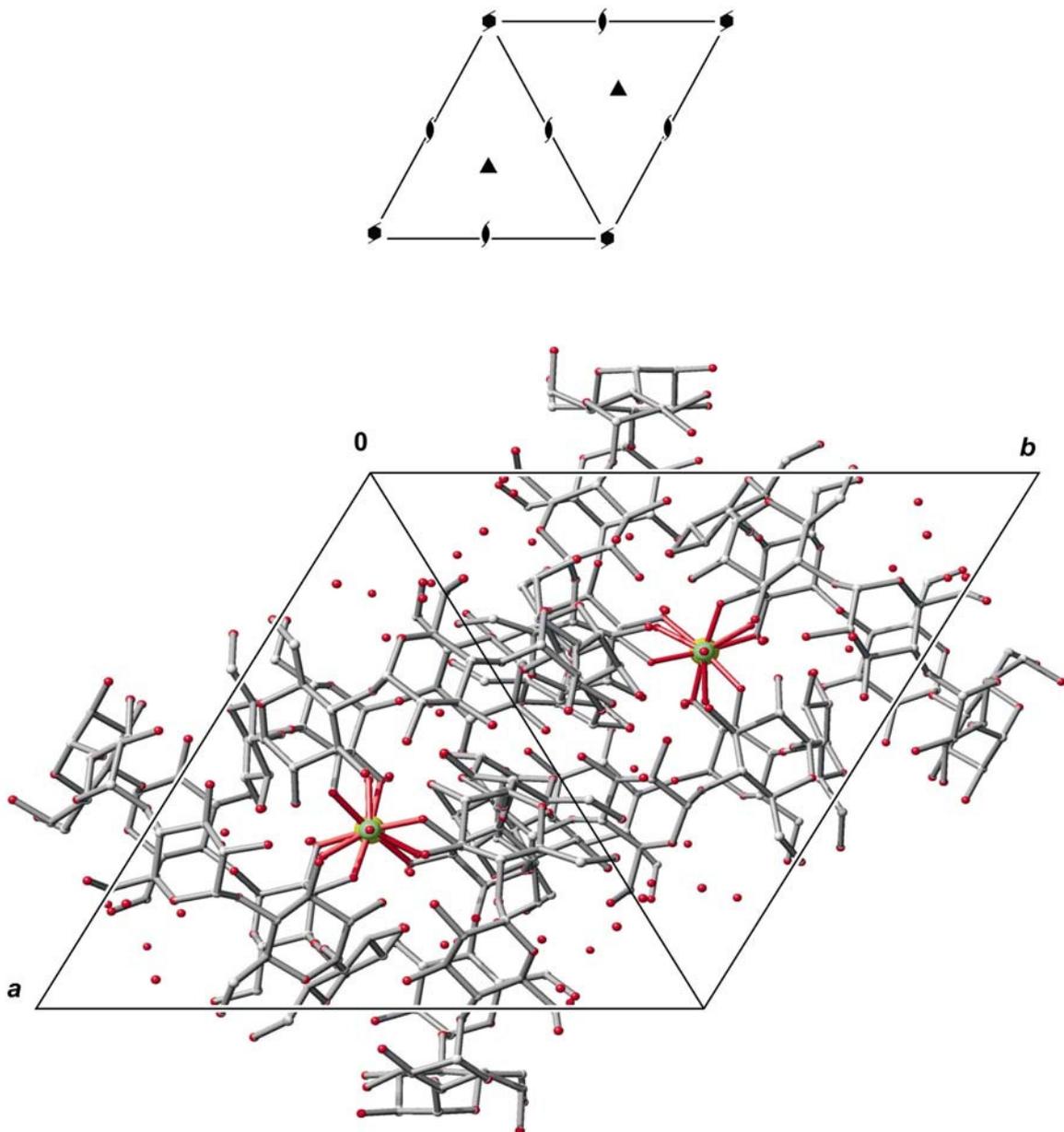


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **2** in der Raumgruppe $P6_3$ mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3$. Atome in Kugeldarstellung: Zinn (gelb), Lithium (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

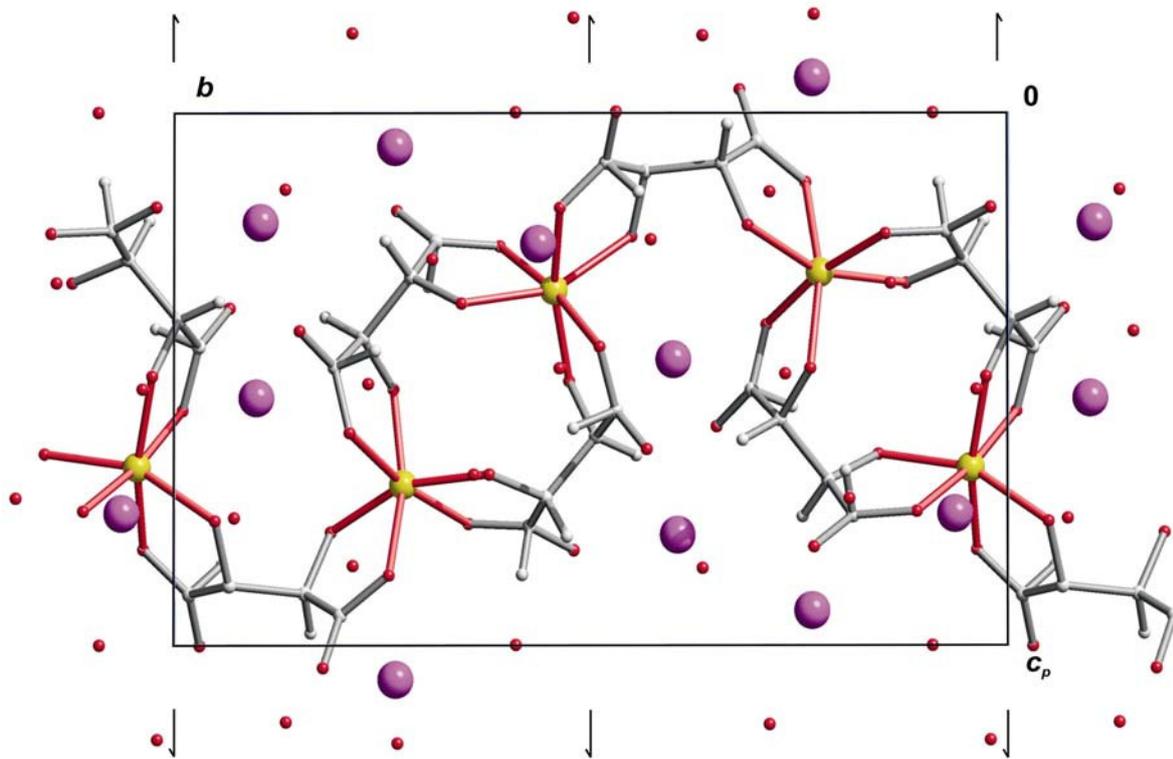


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Eingezeichnet sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

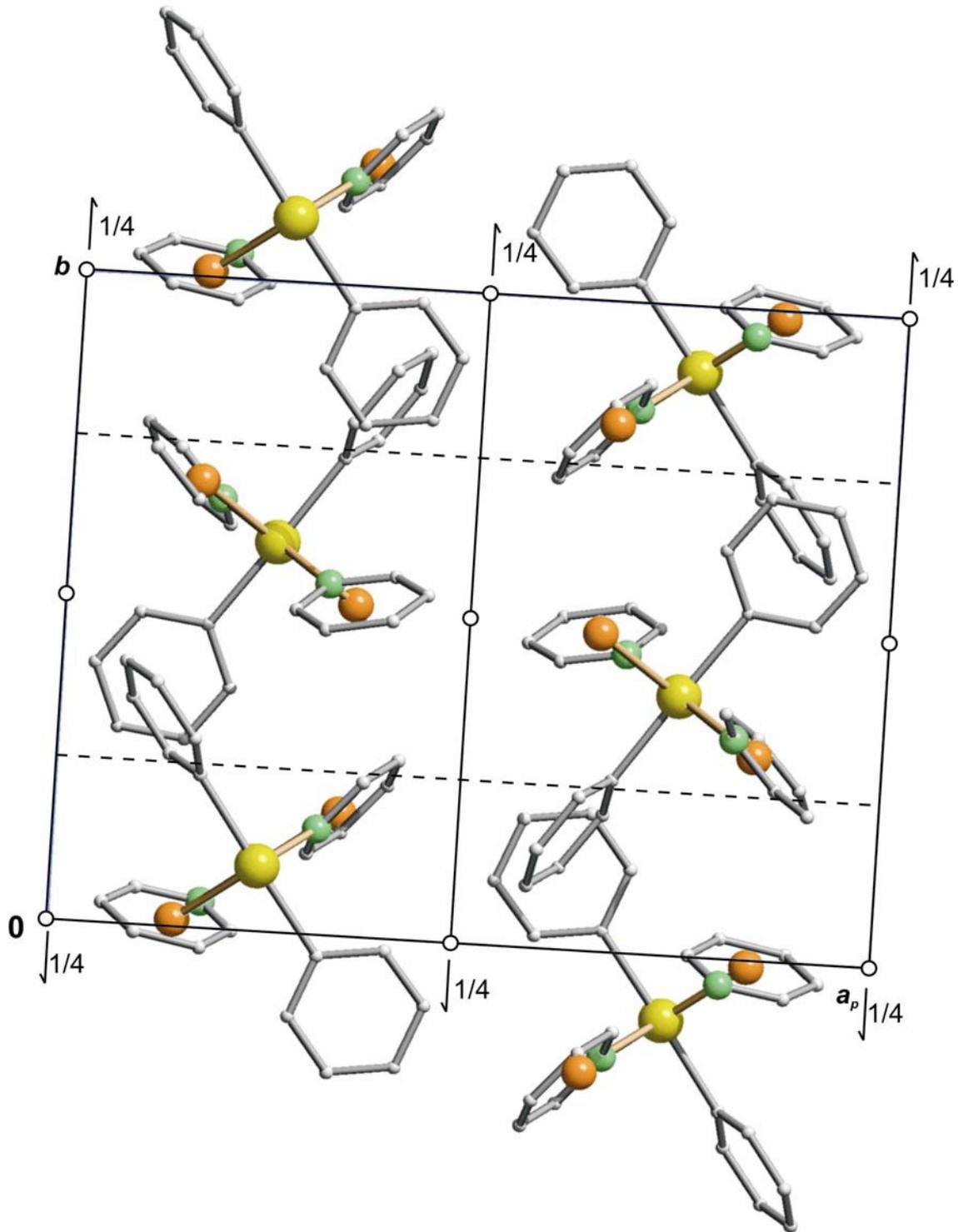


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Eingezeichnet sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (gelb), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Chlor (orange), Stickstoff (grün), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

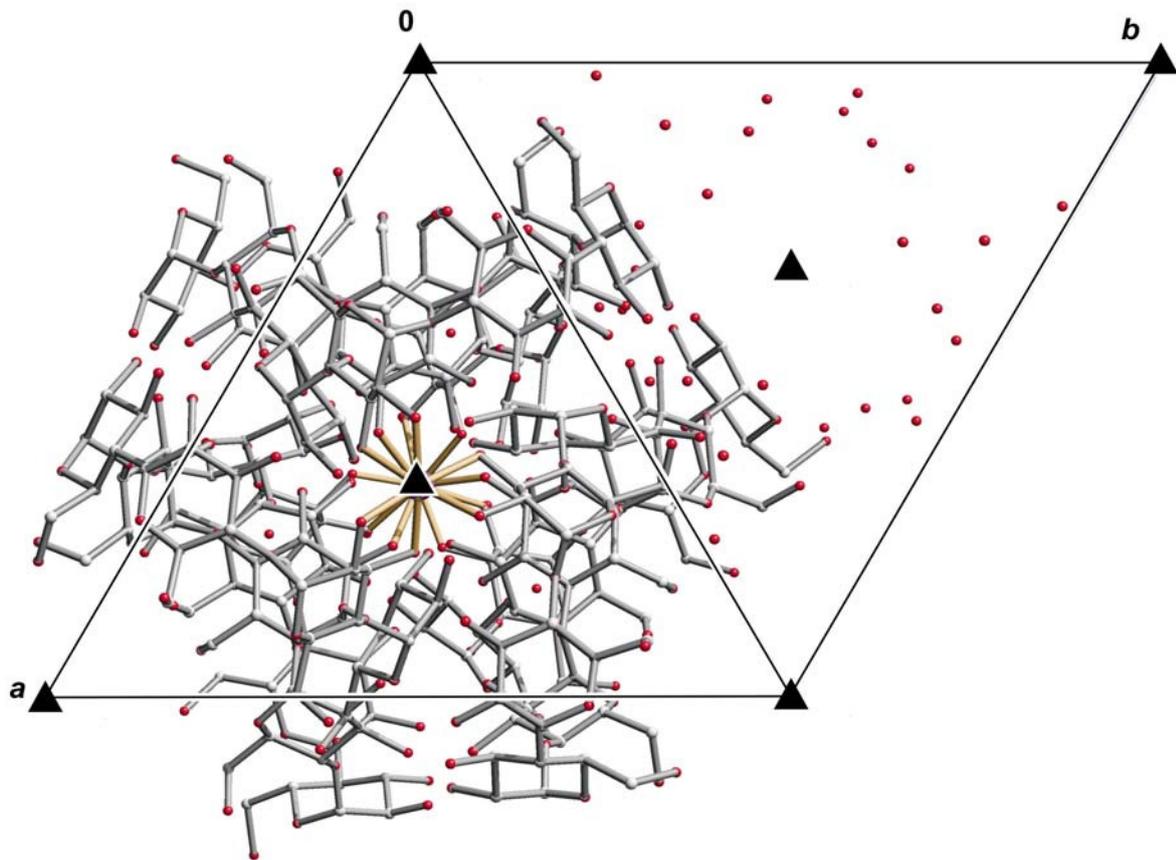


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Eingezeichnet sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P3$. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet. Die Bleiatome liegen auf den dreizähligen Drehachsen der Elementarzelle und werden durch die Symmetrieelemente verdeckt.

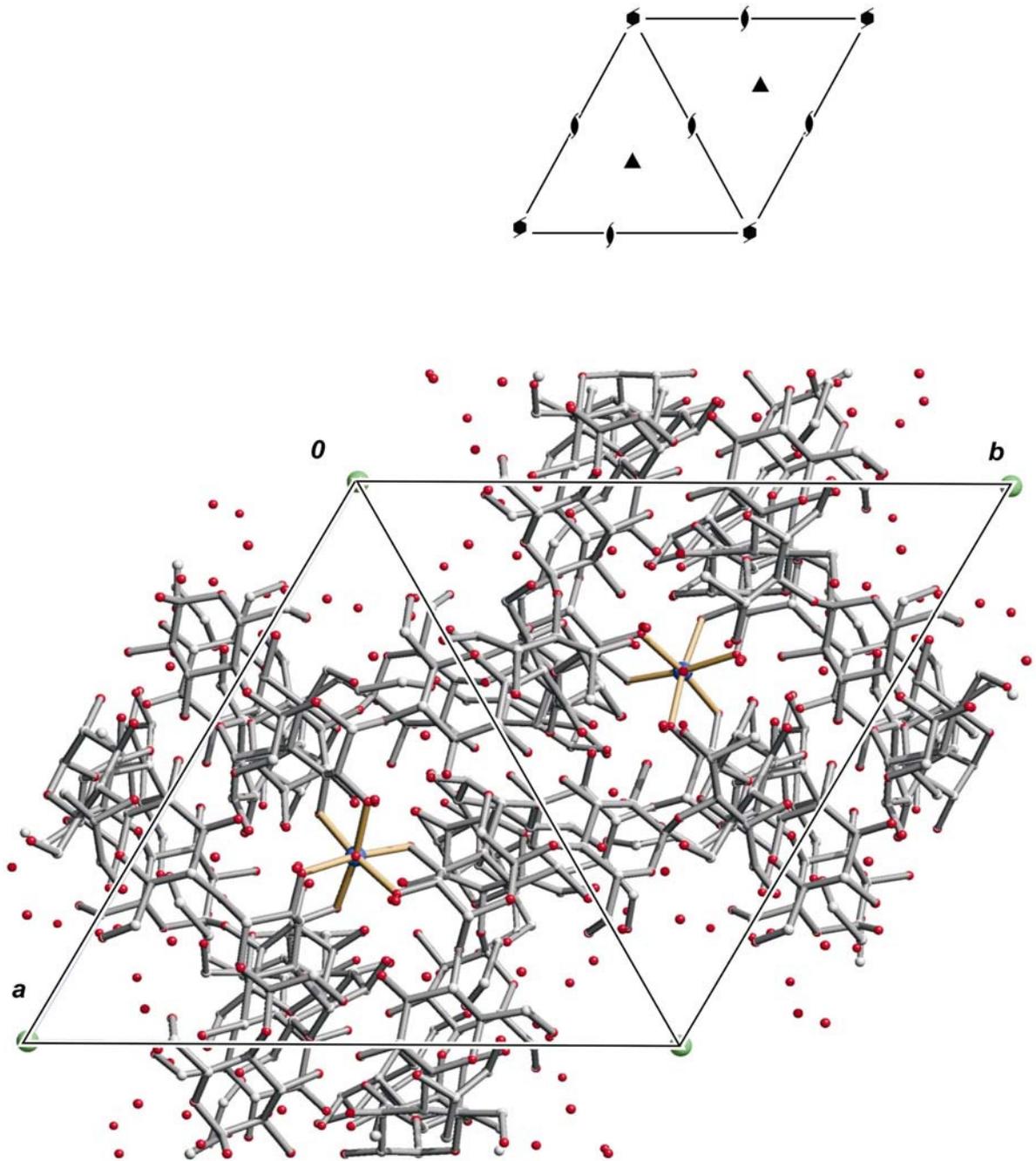


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **6** in der Raumgruppe $P6_3$ mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3$. Atome in Kugeldarstellung: Blei (blau), Lithium (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

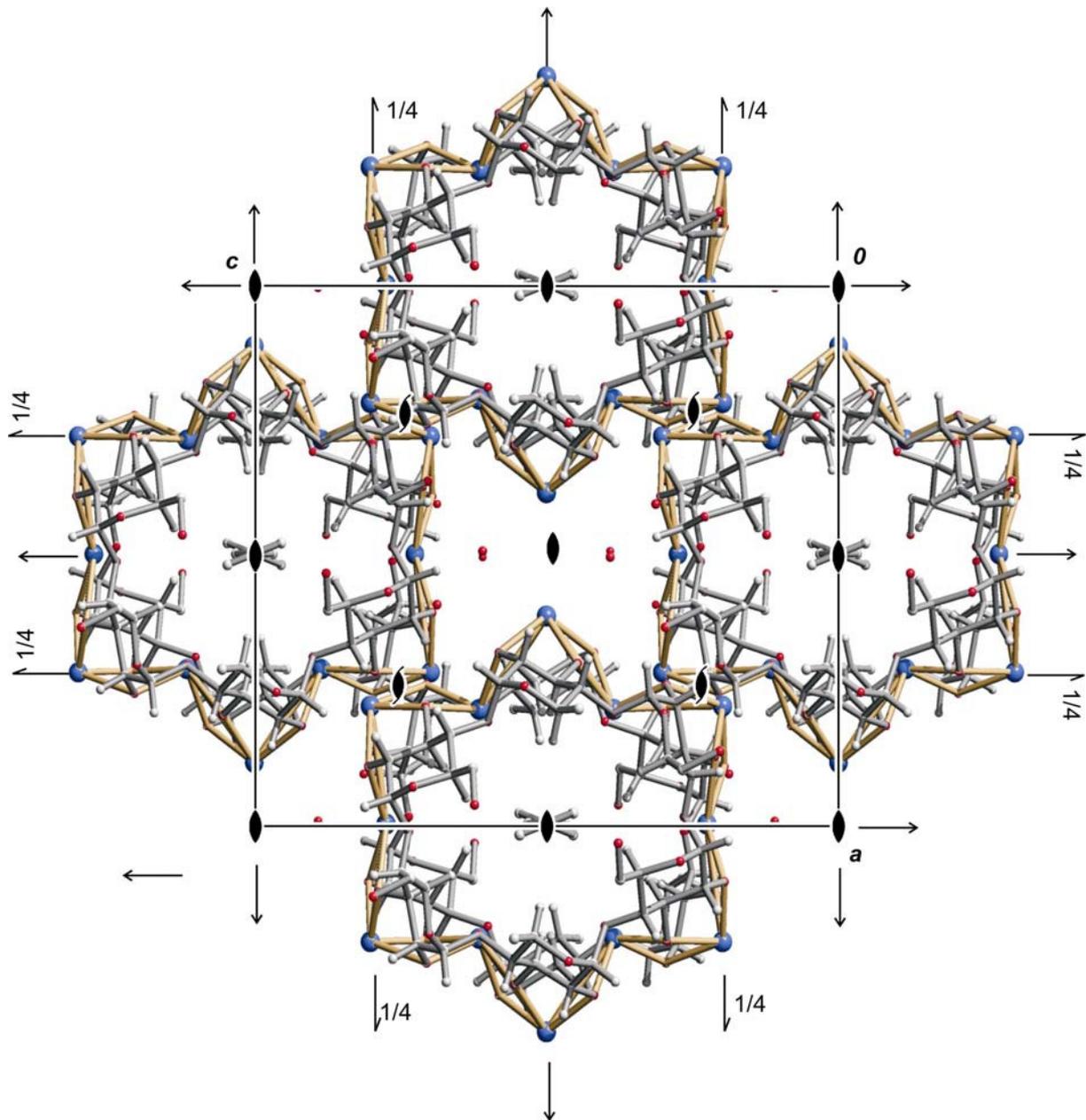


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **8** in der Raumgruppe $I222$ mit Projektion entlang $[0\bar{1}0]$. Die oben stehende Darstellung zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $I222$. Atome in Kugeldarstellung: Blei (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

7 Literatur

- [1] *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg. J. Altwood), 3, 41–57, Pergamon, New York, **1996**.
- [2] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743–1753.
- [3] *Green Chemistry* (Hrsg. P. Tundo, P. Anastas), Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [4] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–241.
- [5] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4356–4358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4210–4212.
- [6] 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.
- [7] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 661–668.
- [8] A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1119–1121.
- [9] S. Herdin, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59, 134–139.
- [10] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 6, 1285–1289.
- [11] K. Benner, P. Klüfers, J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1507–1521.
- [12] X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6326–6346.
- [13] K. Benner, P. Klüfers, J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1507–1521.
- [14] P. Klüfers, J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 19–22.
- [15] P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1496–1498.
- [16] P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Cryst., Sect C*, **1998**, 54, 583–586.
- [17] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher *Angew. Chem.* **1997**, 109, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 743–745.
- [18] A. Villiers, *Comp. Rend. Acad. Sci.* **1891**, 112, 536.
- [19] F. Schardinger, *Zentr. Bakteriол. Parasitenkd. II* **1911**, 29, 188.
- [20] K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1325–1357.
- [21] J. Nishijo, S. Moriyama, S. Shiota, *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, 51, 1253–1257.
- [22] I. Sanemasa, J-S. Wu, K. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 371–375.
- [23] I. Sanemasa, J-S. Wu, K. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 365–369.
- [24] *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg. J. Altwood), 9, 279–305, Pergamon, New York, **1996**.
- [25] W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1973**, 31, 37–46.
- [26] W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343–361.
- [27] W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1708–1715.
- [28] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828.
- [29] S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1959–1976.
- [30] H. Onagi, C. J. Easton, S. Lincoln, *Org. Lett.* **2001**, Vol. 3, No.7, 1041–1044.

- [31] C. J. Easton, S. Lincoln, A. Meyer, H Onagi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, *1*, 2501–2506.
- [32] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Chem. Commun.* **1997**, *15*, 1413–1414.
- [33] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608.
- [34] J. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854.
- [35] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927.
- [36] R. Linde, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2003**.
- [37] T. Hoffmann, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2005**.
- [38] D. Marinov, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2001**.
- [39] K. Benner, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, **1999**.
- [40] A. Geißelmann, P. Klüfers, C. Kropfgans, P. Mayer, H. Piotrowski, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 946–949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 924–92.
- [41] A. Geißelmann, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, **1998**.
- [42] S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 643–663.
- [43] C. W. Holzapfel, J. M. Koekemoer, C. F. Marais, *S. Afr. Chem.* **1982**, *35*, 80–88.
- [44] W. D. Honnick, J. J. Zuckermann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 501.
- [45] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 175–241.
- [46] A. Rosenheim, W. Loewenstamm, L. Singer, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1833.
- [47] G. A. Miller, E. O. Schlemper, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 677.
- [48] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Baskar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 1–52.
- [49] R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *J. Ind. Chem. Soc.* **1966**, *43*, 727–733.
- [50] E. N. Vasanta, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, *Ind. J. Chem.* **1982**, *21A*, 983–984.
- [51] H. Jacobs, R. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1863–1866.
- [52] G. J. Kruger, E. L. J. Breet, R. van Eldrick; *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 151–157.
- [53] A.K. Dey, *Proc. Natll. Acad. Sci. India*, **1949**, *A18*, 121.
- [54] La H., *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2002**.
- [55] *Römpp Chemie-Lexikon* (Herausg. J. Falbe, M. Regitz), 9. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [56] G. Fortunato, A. Ritter, D. Fabian, *Analyst* **2005**, *130*, 898–906.
- [57] B. Martel, J. M. Morcellet, D. Ruffin, L. Ducoroy, M. Weltrowski, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2002**, *44*, 443–446.
- [58] M. Sawamura and Y. Ito, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 857.
- [59] J. E. H. Buston, T. D. W. Claridge, S. J. Heyes, M. A. Leech, M. G. Moloney, K. Prout, M. Stevenson, *Dalton Trans.* **2005**, 3195–323.
- [60] R. N. Sylva, P. L. Brown, *Dalton Trans.* **1980**, 1577–1582.
- [61] R. Hani, R.A. Geanangel, *Coordination Chemistry Reviews*, **1982**, *44*, 229–246.
- [62] M. Vincendon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, *3–4*, 129–134.
- [63] M. Vogt, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2003**.

- [64] C. Vogler, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [65] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [66] R. D. Shannon, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 2, (Ed.: R. B. King), Wiley, Chichester, **1994**, 929–942.
- [67] J. Szejtli, *Starch/Stärke*, **1990**, 42, 444–447.
- [68] M. Noltemeyer, W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1998**, 54, 789–805.
- [69] K. Harata, K. Kawano, K. Fukunaga, Y. Ohtani, *Chem. Pharm. Bull.*, **1983**, 31, 1428–1430.
- [70] B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. on NMR Spectroscopy*. **1985**, 16, 73–186.
- [71] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 “*A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data*”, Universität Göttingen **1997**.
- [72] Cascarano et al., SIR97, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1996**, C79.
- [73] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 “*A Program for Crystal Structure Determination*”, Universität Göttingen **1997-2** version.
- [74] A. L. Spek, PLATON, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, C34, 46, 1995 version.
- [75] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III: “*A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*”, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee **1996**; L. J. Farrugia, Windows version, Universität Glasgow.
- [76] E. Keller, SCHAKAL, “*A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*”, Universität Freiburg (Breisgau) **1995**.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, für wertvolle Anregungen und Diskussionen, sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Prof. Dr. A. Harada danke ich für den Forschungsaufenthalt in seiner Arbeitsgruppe an der Universität Osaka im Sommer 2003.

Vielen Dank!

Den Gründungsmitgliedern des „Alumni-Vereins der Fakultät für Chemie und Pharmazie e.V.“ Constance Vogler, Oliver Labisch, Christian Cappello, Florian Kopp, Ingo Schwab und Sven Herdin.

Den Mitarbeiter des Lehrstuhls: Christine Neumann, Lida Holowatyj-den Toom, Sandra Albrecht und Xaver Kästele für ihre freundliche Unterstützung und das sehr gute Arbeitsklima.

Meinen Kollegen für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit: Richard Betz, Philipp Grimminger, Anna Zangel, Eike Kaps, Phillipp Lorenz, Gernot Kramer, Martin Vogt, Martin Ossberger, Matthias Hinrichs und Kathrin Gilg.

Meine Forschungspraktikanten: Simon Kinzel, Renate Gleixner, Gerhard Kuhn, Andreas Esterbauer und Christian Münch für ihre tatkräftige Mitarbeit an meiner Dissertation.

Meinen Freunden Christian Cappello, Kerstin Eckart, Daniel Thies, Joachim Manning, Elvis Vella, Dominik Breiter und Antonia Hingerle für ihre Unterstützung.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit: Priv. Doz. Dr. Hans Christian Böttcher, Richard Betz, Prof. Dr. Jörg Ihringer und Constance Vogler.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie: meinen Eltern, meinen Schwestern Lisa und Anna und meiner Freundin Tini für ihre liebevolle Unterstützung während der Promotion und meinem Studium.

CURRICULUM VITAE

Zur Person		Johannes M. Ihringer geboren am 2. April 1976 in München
Schulausbildung	1982 – 1983 1983 – 1986 1986 – 1995	Murray-Hill-School , New Jersey, USA Grundschule Winkelwiese , Tübingen Geschwister-Scholl-Schule , Tübingen LK Mathematik und Geographie
Zivildienst	08.1995 – 10.1996	Naturschutzzentrum Mettnau , Radolfzell am Bodensee
Hochschulstudium	11.1996 – 05.1999 06.1999 – 11.1999 11.1999 – 04.2002 05.2000 – 11.2000 06.2002 – 12.2002 01.2003 – 09.2006 06.2003 – 07.2003	Ludwig-Maximilians-Universität , München Studium der Chemie, Grundstudium, Vordiplom Imperial College , Department of Chemistry, London Forschungspraktikum, <i>Dr. T. Welton</i> , „Synthesis of Ionic Liquids“ Ludwig-Maximilians-Universität , München Studium der Chemie, Hauptstudium mit Wahlfach Patentrecht University of California Los Angeles UCLA , Los Angeles, USA ANDERSON-BUSINESS-SCHOOL “International Finance”, “Money and Banking” DEPARTMENT OF CHEMISTRY Forschungspraktikum, <i>Prof. Dr. F. Stoddart</i> , „Rotaxan Synthesis“ Diplomarbeit Institut für Bioorganische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, München „Cyclodextrin-Wirt-Gast-Komplexe“ Abschluss: Diplom Chemiker Dissertation Thema: „Synthese neuartiger Cyclodextrin-Metall-Komplexe“ Arbeitskreis <i>Prof. Dr. P. Klüfers</i> University of Osaka , Toyonaka-Campus, Osaka, Japan Forschungsgruppe <i>Prof. Dr. A. Harada</i> .
Berufserfahrung	01.2003 – 09.2006 seit 10.2006	Institut für Bioorganische Chemie Wissenschaftlicher Mitarbeiter Wacker Chemie AG General Trainee Programm (GTP)

CURRICULUM VITAE

- Publikationen
und
Posterbeiträge**
- 2003 II International 21. Century COE-Symposium, Hyogo, Japan
- 2003 M. Horn, J. Ihringer, P. T. Glink. and J. F. Stoddart,
Chem. Eur. J., 2003, 9, 4046–4054
- 2004 XII International Cyclodextrin Symposium, Montpellier, Frankreich
- 2005 XI Carbohydrate Bioengineering Meeting, Barcelona, Spanien
- 2006 XIII International Cyclodextrin Symposium, Turin, Italien
- 2006 First European Chemistry Congress, Budapest, Ungarn
- 2006 K. Benner, J. Ihringer, P. Klüfers, D. Marinov: Cyclodextrin Bucket-
Wheels: An Oligosaccharide Assembly Accommodates Metal(IV)
Centres. *Angew. Chem.* 2006, 118, 5959–5954;
Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 5818–5822.