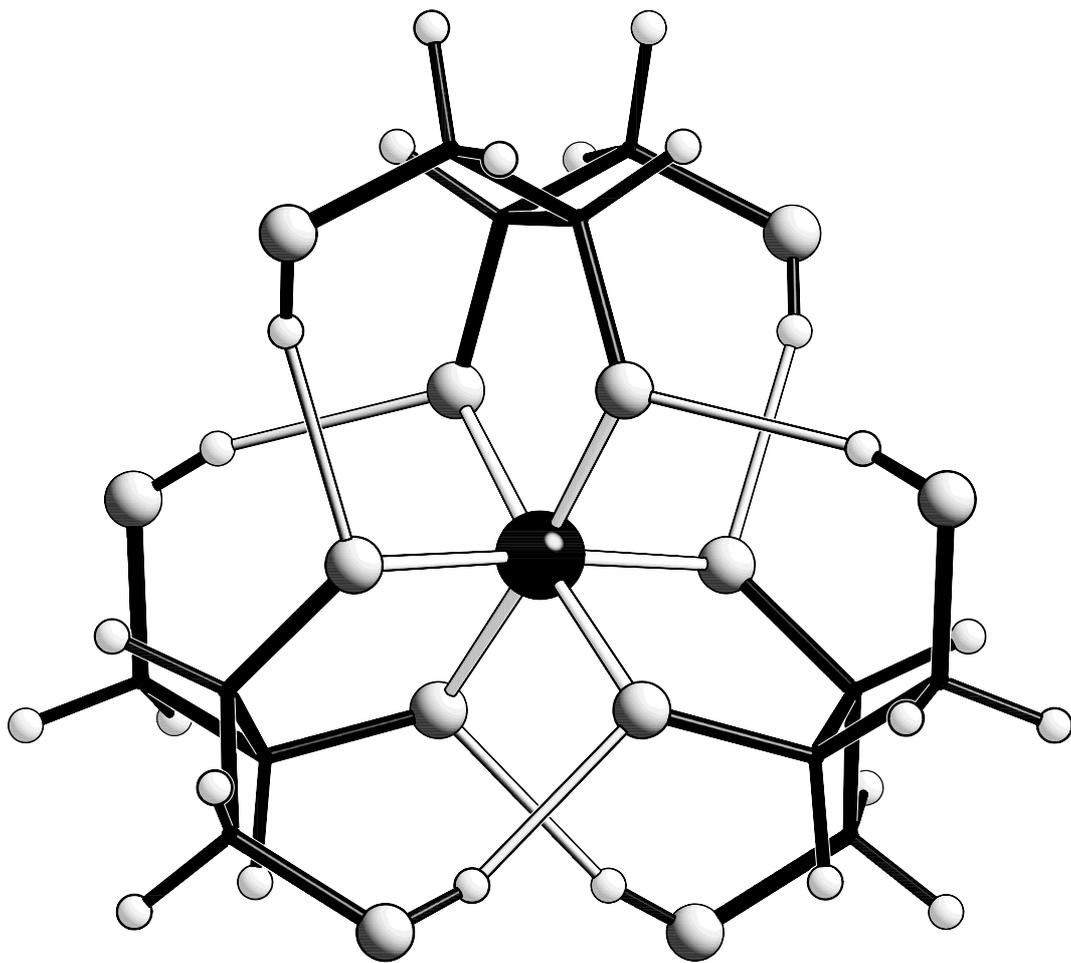


**Polyolato-Komplexe des Siliciums in
Festkörper und Lösung – Modellverbindungen für die
Mobilisierung von Silicium in Organismen**



Martin Vogt

2003

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

**Polyolato-Komplexe des Siliciums in
Festkörper und Lösung – Modellverbindungen für die
Mobilisierung von Silicium in Organismen**

Martin Vogt
aus
München

2003

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 31. Januar 2003



Dissertation eingereicht am: 31. Januar 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Tag der mündlichen Prüfung: 07. März 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis Dezember 2002 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Ἄριστον μὲν ὕδωρ

Pindar

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Die Biochemie des Siliciums	1
1.2 Silicium in wässriger Lösung.....	3
1.3 Zweizählige Sauerstoffchelatligenanden an vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium.....	5
1.4 Deprotonierte Polyole als Liganden.....	7
1.5 Zielsetzung dieser Arbeit.....	9
2 Ergebnisse	10
2.1 Umsetzungen von Chlorphenylsilanen mit Polyolen.....	10
2.1.1 Allgemeines	10
2.1.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-ChxdH}_{-2})]_2$ (1).....	11
2.1.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH}_{-2})]_2$ (2).....	12
2.1.4 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{rac-trans-ChxdH}_{-2})]_2$ (3)	13
2.1.5 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})]_2$ (4).....	15
2.1.6 Die Kristallstruktur von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})$ (5).....	16
2.1.7 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_{-2})]_3$ (6).....	17
2.1.8 Umsetzungen von Trichlor- bzw. Trimethoxyphenylsilan mit 1,2,3-Triolen..	20
2.2 Spirocyclische Kieselsäureester: Vierfach- versus Fünffachkoordination.....	22
2.2.1 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol als Ligand	22
2.2.2 Die Synthese und Struktur von Bis(cyclopentylendioxy)silan (8)	25
2.2.3 Die Synthese und Struktur von Bis(oxolanylendioxy)silan (9).....	33
2.3 Fünf- und sechsfach koordinierte Komplexe des Siliciums in wässriger Lösung.....	44
2.3.1 Das Anion $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$	44
2.3.2 N-Glycoside als Liganden.....	49
2.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_2(\text{D-Mann1,3,4H}_{-3})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (14).....	50
2.3.4 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]$ (15).....	57
2.3.5 Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (17)	60
2.3.6 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18).....	65
2.3.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen in wässriger Lösung.....	69
2.4 Anionische fünffach koordinierte Spirosilicate mit Kohlenhydraten als Liganden.....	72
2.4.1 D-Ribose als Ligand in pentakoordinierten Spirosilicaten – die Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_{-2})_2]$ (19).....	72
2.4.2 Die Synthese und Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf1,2H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (20).....	77

2.4.3	Die Synthese und Kristallstruktur von [K(18-krone-6)][PhSi(α -D-Xylf1,2H ₋₂) ₂] · CH ₃ COCH ₃ (21).....	82
2.4.4	Weitere Aldosen und Ketosen als Liganden in pentakoordinierten anionischen Spirosilicaten	86
2.4.5	Die erste Kristallstruktur einer Koordinationsverbindung mit einer Ketose als Ligand: [K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Fruf2,3H ₋₂) ₂] · CH ₃ OH (22)	90
2.5	Weitere ausgewählte Kristallstrukturen	94
2.5.1	Die Kristallstruktur von Anhydroerythritol (23).....	94
2.5.2	Die Kristallstruktur von L-Anhydrothreitol (24).....	95
2.5.3	Die Kristallstruktur von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (25)	97
2.5.4	Die Kristallstruktur von (PhO) ₃ P(AnErytH ₋₂) (26)	99
3	Diskussion	101
3.1	Strukturvorhersage aufgrund der ²⁹ Si-NMR-Verschiebung.....	101
3.2	Dimerisierung und Polymerisation von Spirokieselsäureestern.....	105
3.3	Der Torsionswinkel des koordinierenden Diolats – eine entscheidende Größe.....	109
3.4	λ^4 Si-, λ^5 Si- und λ^6 Si-Koordination des Siliciums durch Kohlenhydrate und ihre Derivate	111
4	Zusammenfassung	117
5	Experimenteller Teil	120
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik.....	120
5.2	Eingesetzte Geräte.....	121
5.3	Edukte, Lösemittel und Reagenzien	121
5.4	Darstellung von Edukten	124
5.4.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydroerythritol (23)	124
5.4.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von L-Anhydrothreitol (24).....	125
5.4.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-Diol (25).....	125
5.4.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von D-Mannarsäuredilacton	126
5.4.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Xylarsäure.....	127
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen	128
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph ₂ Si(<i>cis</i> -ChxdH ₋₂) ₂] ₂ (1).....	128
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph ₂ Si(<i>R,R-trans</i> -ChxdH ₋₂) ₂] ₂ (2)	129
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph ₂ Si(<i>rac-trans</i> -ChxdH ₋₂) ₂] ₂ (3).....	129
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph ₂ Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂) ₂] ₂ (4).....	130
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ph ₂ Si(AnErytH ₋₂) (5).....	130
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph ₂ Si(L-AnThreH ₋₂) ₃] ₃ (6).....	131
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Si(BchxdH ₋₂) ₂ (7)	131
5.5.8	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂) ₂ (8)	131
5.5.8.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von β -[Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂) ₂] ₂ (β - 8 ₂)	132
5.5.8.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α -[Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂) ₂] ₂ (α - 8 ₂)	132

5.5.9	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (9)	132
5.5.9.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\alpha\text{-Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ ($\alpha\text{-9}$)	133
5.5.9.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\beta\text{-Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ ($\beta\text{-9}$)	133
5.5.9.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\gamma\text{-Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ ($\gamma\text{-9}$)	133
5.5.9.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]_2$ (9 ₂)	134
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (10)	134
5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (11)	134
5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (12)	135
5.5.13	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{Cyt}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 21.5 \text{ H}_2\text{O}$ (13)	135
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann}3,4\text{H}_{-2})_2(\text{D-Mann}1,3,4\text{H}_{-2})] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (14)	135
5.5.15	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]$ (15) und $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (16)	136
5.5.16	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (17)	136
5.5.17	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (18)	136
5.5.18	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2]$ (19)	136
5.5.19	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ (20)	137
5.5.20	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (21)	137
5.5.21	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (22)	138
5.5.22	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $(\text{PhO})_3\text{P}(\text{AnErytH}_{-2})$ (26)	138
5.6	Vorbereitung und Aufnahme der Lösungs-NMR-Spektren	138
5.7	Vorbereitung und Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren	139
5.8	Kristallstrukturbestimmung	139
5.9	Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme	140
6	Anhang	144
6.1	Angaben zu den Festkörper-NMR-Experimenten	144
6.2	Angaben zu den Rietveld-Verfeinerungen der Pulverdiffraktogramme	146
6.3	Abbildungen zu den Pulverdiffraktogrammen	147
6.4	Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	150
6.5	Angaben zu den Kristallstrukturen	165
6.6	Abbildungen zu den Kristallstrukturen	167
7	Literatur	194

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 0.1: Nummerierungsschemata des Anhydroerythritols und Cyclopentandiols.....	xv
Abbildung 0.2: Nummerierungsschemata des Cytidins und Uridins.....	xv
Abbildung 2.1: Mögliche Spezies bei der Umsetzung von Dichlororganylsilanen mit Diolen.....	10
Abbildung 2.2: ORTEP-Darstellung des dimeren $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-ChxdH}_{-2})]_2$ (1).....	12
Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH}_{-2})]_2$ (2).....	13
Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des R,R-konfigurierten Enantiomeren von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{rac-trans-ChxdH}_{-2})]_2$ (3).....	14
Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})]_2$ (4).....	16
Abbildung 2.6: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})$ (5).....	17
Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_{-2})]_3$ (6).....	18
Abbildung 2.8: Mögliche Koordinationsmuster dreizähliger 1,2,3-Triolato-Liganden, die sich von Kohlenhydraten und deren Derivaten ableiten.....	20
Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2)_2$ in 7	23
Abbildung 2.10: Molekülstruktur von $\beta\text{-8}_2$ (ORTEP-Darstellung).....	26
Abbildung 2.11: Ausgewählte DSC-Aufheiz- und Abkühlkurve von $\beta\text{-8}_2$	29
Abbildung 2.12: Temperaturabhängige ^{29}Si -Festkörper-MAS-Spektren von $\beta\text{-8}_2$ und der Vergleich mit einer entsprechenden zerriebenen Probe.....	32
Abbildung 2.13: Molekülstruktur von $\alpha\text{-9}$ (ORTEP-Darstellung).....	34
Abbildung 2.14: Molekülstruktur von $\mathbf{9}_2$ (ORTEP-Darstellung).....	37
Abbildung 2.15: Ausgewählte DSC-Aufheiz- und Abkühlkurve von $\mathbf{9}_2$	41
Abbildung 2.16: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme am Phasenübergang von $\mathbf{9}_2$ nach $\beta\text{-9}$	42
Abbildung 2.17: Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens von $\mathbf{9}_2$ und $\beta\text{-9}$	42
Abbildung 2.18: Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von $\mathbf{9}_2$	43
Abbildung 2.19: Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von $\beta\text{-9}$	43
Abbildung 2.20: ^{29}Si -NMR-Spektrum einer wässrigen Anhydroerythritol-haltigen Silicatlösung der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{AnEryt}:\text{NaOH} = 1:2:1$	44
Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$ in 10 ..	45
Abbildung 2.22: SCHAKAL-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination und der Wasserstoffbrückenbindung in 10	46
Abbildung 2.23: Isolierte Stereoisomere des Komplexanions $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$	47
Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des Λ -konfigurierten Komplexanions $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_3]^{2-}$	48
Abbildung 2.25: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{Cyt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ in 13 ..	50

Abbildung 2.26: ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum fein zerriebener Kristalle von $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_2(\text{D-Mann1,3,4H}_{-3})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (14).....	52
Abbildung 2.27: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_2(\text{D-Mann1,3,4H}_{-3})]^{3-}$ in 14	53
Abbildung 2.28: SCHAKAL-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination in 14	54
Abbildung 2.29: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 14	55
Abbildung 2.30: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]^{2-}$ in 15	58
Abbildung 2.31: SCHAKAL-Darstellung der Cäsium-Ionen-Koordination in 15	59
Abbildung 2.32: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 15	60
Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ in 17	61
Abbildung 2.34: SCHAKAL-Darstellung der Rubidium-Ionen-Koordination in 17	63
Abbildung 2.35: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 17	64
Abbildung 2.36: ORTEP-Darstellung des Λ -konfigurierten Komplexanions $[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3]^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 18	66
Abbildung 2.37: SCHAKAL-Darstellung der Cäsium-Ionen-Koordination in 18	67
Abbildung 2.38: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 18	68
Abbildung 2.39: ^{29}Si -NMR-Spektren wässriger Silicatlösungen der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{D-Mannitol} = 1:2:3$ bzw. $\text{SiO}_2:\text{KOH}:\text{Cytidin} = 1:2:3$	69
Abbildung 2.40: $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum einer methanolischen Lösung mit der Stöchiometrie $\text{D-Rib}:\text{TMOS}:\text{NaOMe}$ von 2:1:1	73
Abbildung 2.41: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum einer methanolischen Lösung mit der Stöchiometrie $\text{D-Rib}:\text{TMOS}:\text{NaOMe}$ von 2:1:1	73
Abbildung 2.42: ORTEP-Darstellung des C_2 -symmetrischen Komplexanions $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_{-2})_2]^-$ in 19	76
Abbildung 2.43: Schematische Darstellung der Komplexanionen $[\text{Si}(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_{-2})_2\text{X}]^-$	77
Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen C_2 -symmetrischen Komplexanionen $[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf1,2H}_{-2})_2]^-$ in 20 ...	79
Abbildung 2.45: Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 20	81
Abbildung 2.46: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Komplexanionen $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf1,2H}_{-2})_2]^-$ in 21	83
Abbildung 2.47: Darstellung der über gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Einheit der beiden symmetrieunabhängigen Komplexanionen $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf1,2H}_{-2})_2]^-$ in 21	85

Abbildung 2.48: Schematische Darstellung der β -D-Lyxofuranose.....	86
Abbildung 2.49: ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Lösung der Stöchiometrie D-Mannose:TMOPhS:[K(18-krone-6)]OMe von 2:1:1	87
Abbildung 2.50: ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Lösung der Stöchiometrie D-Allose:TMOPhS:[K(18-krone-6)](OMe) von 2:1:1	88
Abbildung 2.51: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H}_{-2})_2]^-$ in 22	91
Abbildung 2.52: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 22	92
Abbildung 2.53: ORTEP-Darstellung der beiden symmetrieunabhängigen Anhydroerythritol-Moleküle in 23	95
Abbildung 2.54: ORTEP-Darstellung der drei symmetrieunabhängigen Anhydroerythritol-Moleküle in 24	96
Abbildung 2.55: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 24	97
Abbildung 2.56: ORTEP-Darstellung der drei symmetrieunabhängigen 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol-Moleküle in 25	98
Abbildung 2.57: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhO})_3\text{P}(\text{AnErytH}_{-2})$ (26)	100
Abbildung 3.1: Chemische Verschiebungen (^{29}Si) der in dieser Arbeit vorgestellten, durch 1,2-Diole koordinierten Siliciumverbindungen	104
Abbildung 3.2: Möglichkeiten, die verzerrte tetraedrische Koordination in Spirokieselsäureestern zu umgehen	105
Abbildung 3.3: Diagramm der relativen Energien des Dimeren $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiF}_2$, aufgetragen gegen den F-Si-F Winkel θ	107
Abbildung 3.4: Vergleich der <i>Newman</i> -Projektion des Anions $[\Delta\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ in 15 mit der eines denkbaren Anions $[\Delta\text{-Si}(\text{Eryt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ und des in Lösung nachgewiesenen Anions $[\Delta\text{-Si}(\text{AnEryt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$	110
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Strukturmuster von $[\Delta\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$, $[\Delta\text{-Cr}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]^{3-}$, $[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3]^{2-}$ und $[\text{Cr}_2(\text{XyltH}_{-5})_2]^{4-}$	113
Abbildung 6.1: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $\alpha\text{-8}_2$	147
Abbildung 6.2: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $\beta\text{-8}_2$	147
Abbildung 6.3: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $\alpha\text{-9}$	148
Abbildung 6.4: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $\beta\text{-9}$	148

Abbildung 6.5:	Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung von $\mathbf{9}_2$	149
Abbildung 6.6:	Die Kristallstruktur von 1 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	167
Abbildung 6.7:	Die Kristallstruktur von 2 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	168
Abbildung 6.8:	Die Kristallstruktur von 3 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	169
Abbildung 6.9:	Die Kristallstruktur von 4 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	170
Abbildung 6.10:	Die Kristallstruktur von 5 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	171
Abbildung 6.11:	Die Kristallstruktur von 6 mit Blickrichtung entlang $[101]$	172
Abbildung 6.12:	Die Kristallstruktur von 7 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	173
Abbildung 6.13:	Die Kristallstruktur von α - 8 ₂ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	174
Abbildung 6.14:	Die Kristallstruktur von β - 8 ₂ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	175
Abbildung 6.15:	Die Kristallstruktur von α - 9 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	176
Abbildung 6.16:	Die Kristallstruktur von β - 9 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	177
Abbildung 6.17:	Die Kristallstruktur von γ - 9 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	178
Abbildung 6.18:	Die Kristallstruktur von $\mathbf{9}_2$ mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	179
Abbildung 6.19:	Die Kristallstruktur von 10 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	180
Abbildung 6.20:	Die Kristallstruktur von 13 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	181
Abbildung 6.21:	Die Kristallstruktur von 14 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	182
Abbildung 6.22:	Die Kristallstruktur von 15 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	183
Abbildung 6.23:	Die Kristallstruktur von 16 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	184
Abbildung 6.24:	Die Kristallstruktur von 17 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	185
Abbildung 6.25:	Die Kristallstruktur von 18 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	186
Abbildung 6.26:	Die Kristallstruktur von 19 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	187
Abbildung 6.27:	Die Kristallstruktur von 20 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	188
Abbildung 6.28:	Die Kristallstruktur von 21 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	189
Abbildung 6.29:	Die Kristallstruktur von 22 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	190
Abbildung 6.30:	Die Kristallstruktur von 23 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	191
Abbildung 6.31:	Die Kristallstruktur von 24 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	191
Abbildung 6.32:	Die Kristallstruktur von 25 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	192
Abbildung 6.33:	Die Kristallstruktur von 26 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von 1 , 2 und 3	19
Tabelle 2.2:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von 4 , 5 und 6	20
Tabelle 2.3:	Faltungsparameter der Cyclohexanringe in 7	23
Tabelle 2.4:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von Si(C ₁₂ H ₂₀ O ₂) ₂ (7).....	24
Tabelle 2.5:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von 8	25
Tabelle 2.6:	Abstände (Å) und Torsionswinkel (°) in den Dimeren α - 8 ₂ und β - 8 ₂	27
Tabelle 2.7:	Faltungsamplitude Q (Å) und Phasenwinkel φ (°) der Chelatfünf- und Cyclopentanringe in den Dimeren α - 8 ₂ und β - 8 ₂	27
Tabelle 2.8:	Verschiebung der Signale in ^{29}Si -NMR-Spektren (δ) von 8 und 8 ₂	31
Tabelle 2.9:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von 9	33
Tabelle 2.10:	Abstände (Å) und Winkel (°) in α - 9 , β - 9 und γ - 9	35
Tabelle 2.11:	Vergleich der Faltungsamplitude Q (Å) und Phasenwinkel φ (°) der Oxolanringe von α - 9 , β - 9 und γ - 9	35
Tabelle 2.12:	Abstände (Å) und Torsionswinkel (°) in 9 ₂	38
Tabelle 2.13:	Faltungsamplitude Q (Å) und Phasenwinkel φ (°) der Chelatfünf- und Oxolanringe im Dimer 9 ₂	38
Tabelle 2.14:	Chemische Verschiebung der Signale in ^{29}Si -NMR-Spektren (δ) von 9 und 9 ₂	39
Tabelle 2.15:	Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) am Silicium-Atom in Na[Si(AnErytH ₋₂) ₂ (OH)] (10).....	45
Tabelle 2.16:	Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindung in Na[Si(AnErytH ₋₂) ₂ (OH)] (10).....	46
Tabelle 2.17:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von Nucleosid- haltigen Alkalisilicatlösungen	49
Tabelle 2.18:	Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) einer D-Mannitol- haltigen Alkalisilicatlösung.....	51
Tabelle 2.19:	Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in Na ₃ [Λ -Si(D-Mann3,4H ₋₂) ₂ (D-Mann1,3,4H ₋₃)] · 12 H ₂ O (14).....	53
Tabelle 2.20:	Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in Na ₃ [Λ -Si(D-Mann3,4H ₋₂) ₂ (D-Mann1,3,4H ₋₃)] · 12 H ₂ O (14).....	56
Tabelle 2.21:	Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindung in Cs ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] (15).....	60
Tabelle 2.22:	Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in Rb ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O (17).....	61
Tabelle 2.23:	Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in Rb ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O (17).....	64

Tabelle 2.24: Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in Cs ₂ [Si(XyltH ₋₂) ₃] · 2 H ₂ O (18).....	65
Tabelle 2.25: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in Cs ₂ [Si(XyltH ₋₂) ₃] · 2 H ₂ O (18).....	67
Tabelle 2.26: Anteil der Q-, P- und H-Spezies in bezüglich Silicium 1.0 M Lösungen der Stöchiometrie SiO ₂ :NaOH:Polyol = 1:2:3	70
Tabelle 2.27: Anteil der Q-, P- und H-Spezies in bezüglich Silicium 0.5 M Lösungen der Stöchiometrie SiO ₂ :NaOH: Polyol = 1:2:3	70
Tabelle 2.28: Verschiebungen (δ) der Signale in den ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektren methanolischer Lösungen von D-Ribose mit Tetramethoxysilan und entsprechender Base	74
Tabelle 2.29: Verschiebungen (δ) der Signale in den ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektren methanolischer Lösungen von D-Ribose mit Trimethoxyphenylsilan und entsprechender Base	75
Tabelle 2.30: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in [K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Ribf1,2H ₋₂) ₂] (19).....	76
Tabelle 2.31: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in [K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Ribf1,2H ₋₂) ₂] (19).....	77
Tabelle 2.32: Verschiebungen (δ) der Signale in den ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektren einer methanolischen Lösung der Kristalle von [K(18-krone-6)][PhSi(β-D-Araf1,2H ₋₂) ₂] · 2 CH ₃ OH (20)	78
Tabelle 2.33: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in [K(18-krone-6)][PhSi(β-D-Araf1,2H ₋₂) ₂] · 2 CH ₃ OH (20)	79
Tabelle 2.34: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in [K(18-krone-6)][PhSi(β-D-Araf1,2H ₋₂) ₂] · 2 CH ₃ OH (20)	81
Tabelle 2.35: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) der beiden symmetrieunabhängigen Komplexanionen in [K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Xylf1,2H ₋₂) ₂] · CH ₃ COCH ₃ (21)	84
Tabelle 2.36: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in [K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Xylf1,2H ₋₂) ₂] · CH ₃ COCH ₃ (21)	84
Tabelle 2.37: Verschiebungen (δ) der Signale der Hauptspezies in den ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektren einer methanolischen Lösung der Kristalle von [K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Xylf1,2H ₋₂) ₂] · CH ₃ COCH ₃ (21)	86
Tabelle 2.38: Verschiebungen (δ) der Signale der Hauptspezies in den ¹³ C-NMR- Spektren methanolischer Lösungen der Stöchiometrie D-Mannose (I), D-Allose (II) bzw. D-Fructose(III):TMOPhS:[K(18-krone-6)]OMe von 2:1:1	89
Tabelle 2.39: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in [K(18-krone-6)][PhSi(β-D-Fruf2,3H ₋₂) ₂] · CH ₃ OH (22)	91

Tabelle 2.40: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in [K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Fru β 2,3H $_{-2}$) $_2$] · CH $_3$ OH (22)	93
Tabelle 2.41: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in Anhydroerythritol (23)	95
Tabelle 2.42: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in L-Anhydrothreitol (24)	96
Tabelle 2.43: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (25)	99
Tabelle 2.44: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in (PhO) $_3$ P(AnErytH $_{-2}$) (26) .	100
Tabelle 3.1: Ausgewählte 29 Si-NMR-Verschiebungen (δ) tetra-, penta- und hexakoordinierter (spiro-)Kieselsäureester und Silicat-Ionen.....	103
Tabelle 3.2: Ausgewählte 29 Si-NMR-Verschiebungen (δ) Phenyl-substituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane und spirocyclischer pentakoordinierter Silicate mit SiO $_4$ C-Gerüst	104
Tabelle 5.1: Verwendete Edukte	121
Tabelle 5.2: Verwendete Lösemittel	123
Tabelle 5.3: Mit WYRIET verfeinerbare Parameter	141
Tabelle 6.1: Angaben zur Messung der 29 Si-(CP)-Festkörper-MAS-Spektren von α - 8 $_2$, β - 8 $_2$, α - 9 , β - 9 und γ - 9	144
Tabelle 6.2: Angaben zur Messung der 29 Si-(CP)-Festkörper-MAS-Spektren von 9 $_2$, 10 , 11 und 12	144
Tabelle 6.3: Angaben zur Messung der 29 Si-(CP)-Festkörper-MAS-Spektren von 14 , 15/16 , 17 und 18	144
Tabelle 6.4: Berechnete Verschiebungen und Halbwertsbreiten aus der Lorentz-Verfeinerung des 13 C-MAS-NMR-Spektrums fein zerriebener Kristalle von Na $_3$ [Λ -Si(D-Mann3,4H $_{-2}$) $_2$ (D-Mann1,3,4H $_{-3}$)] · 12 H $_2$ O (14).....	145
Tabelle 6.5: Angaben zur Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von α - 8 $_2$ und β - 8 $_2$	146
Tabelle 6.6: Angaben zur Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von α - 9 , β - 9 und 9 $_2$	146
Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Ph $_2$ Si(<i>cis</i> -ChxdH $_{-2}$)] $_2$ (1) und [Ph $_2$ Si(<i>R,R-trans</i> -ChxdH $_{-2}$)] $_2$ (2)	150
Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Ph $_2$ Si(<i>rac-trans</i> -ChxdH $_{-2}$)] $_2$ (3) und [Ph $_2$ Si(<i>cis</i> -CptdH $_{-2}$)] $_2$ (4).....	151
Tabelle 6.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Ph $_2$ Si(AnErytH $_{-2}$) (5) und [Ph $_2$ Si(L-AnThreH $_{-2}$)] $_3$ (6)	152
Tabelle 6.10: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Si(BchxdH $_{-2}$) $_2$ (7) und α -[Si(<i>cis</i> -CptdH $_{-2}$)] $_2$ (α - 8 $_2$)	153

Tabelle 6.11: Angaben zu den Strukturbestimmungen von β -[Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂) ₂] ₂ (β-8₂) und α -Si(AnErytH ₋₂) ₂ (α-9).....	154
Tabelle 6.12: Angaben zu den Strukturbestimmungen von β -Si(AnErytH ₋₂) ₂ (β-9) und γ -Si(AnErytH ₋₂) ₂ (γ-9)	155
Tabelle 6.13: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Si(AnErytH ₋₂) ₂] ₂ (9₂) und Na[Si(AnErytH ₋₂) ₂ (OH)] (10).....	156
Tabelle 6.14: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Cs ₂ [Λ -Si(Cyt2,3H ₋₂) ₃] · 21.5 H ₂ O (13) und Na ₃ [Λ -Si(D-Mann3,4H ₋₂) ₂ (D-Mann1,3,4H ₋₂)] · 12 H ₂ O (14).....	157
Tabelle 6.15: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Cs ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] (15) und Cs ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O (16).....	158
Tabelle 6.16: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Rb ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O (17) und Cs ₂ [Si(XyltH ₋₂) ₃] · 2 H ₂ O (18).....	159
Tabelle 6.17: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [K(18-krone-6)][PhSi(α -D-Ribf1,2H ₋₂) ₂] (19) und [K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Araf1,2H ₋₂) ₂] · 2 CH ₃ OH (20).....	160
Tabelle 6.18: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [K(18-krone-6)][PhSi(α -D-Xylf1,2H ₋₂) ₂] · CH ₃ COCH ₃ (21) und [K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Fruf2,3H ₋₂) ₂] · CH ₃ OH (22)	161
Tabelle 6.19: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Anhydroerythritol (23) und L-Anhydrothreitol (24)	162
Tabelle 6.20: Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (25) und (PhO) ₃ P(AnErytH ₋₂) (26).....	163
Tabelle 6.21: Übersicht über die Archivierungskürzel der im Archiv des Arbeitskreises Prof. Dr. P. Klüfers und die CCDC-Nummern der bislang bei der Cambridge Crystallographic Database hinterlegten Strukturen.....	164
Tabelle 6.22: Na-O-Abstände (Å) in Na[Si(AnErytH ₋₂) ₂ (OH)] (10).....	165
Tabelle 6.23: Na-O-Abstände (Å) in Na ₃ [Λ -Si(D-Mann3,4H ₋₂) ₂ (D-Mann1,3,4H ₋₃)] · 12 H ₂ O (14)	165
Tabelle 6.24: Cs-O-Abstände (Å) in Cs ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] (15)	165
Tabelle 6.25: Rb-O-Abstände (Å) in Rb ₂ [Λ -Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O (17)	165
Tabelle 6.26: Cs-O-Abstände (Å) in Cs ₂ [Si(XyltH ₋₂) ₃] · 2 H ₂ O (18)	166

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-ChxdH}_{-2})]_2$
- 2 $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH}_{-2})]_2$
- 3 $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{rac-trans-ChxdH}_{-2})]_2$
- 4 $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})]_2$
- 5 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})$
- 6 $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_{-2})]_3$
- 7 $\text{Si}(\text{BchxdH}_{-2})_2$
- 8 $\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2$
- α -8₂ $\alpha\text{-}[\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})]_2$
- β -8₂ $\beta\text{-}[\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})]_2$
- α -9 $\alpha\text{-Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$
- β -9 $\beta\text{-Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$
- γ -9 $\gamma\text{-Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$
- 9₂ $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})]_2$
- 10 $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$
- 11 $\text{K}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$
- 12 $\text{Cs}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$
- 13 $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{Cyt}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 21.5 \text{ H}_2\text{O}$
- 14 $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann}3,4\text{H}_{-2})_2(\text{D-Mann}1,3,4\text{H}_{-2})] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
- 15 $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]$
- 16 $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 17 $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 18 $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 19 $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2]$
- 20 $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$
- 21 $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$
- 22 $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
- 23 1,4-Anhydroerythritol
- 24 1,4-Anhydro-L-threitol
- 25 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-Diol
- 26 $(\text{PhO})_3\text{P}(\text{AnErytH}_{-2})$

Abkürzungen und Akronyme¹

absol.	absolutiert
AnEryt	Anhydroerythritol
AnThre	Anhydrothreitol
Bchxd	1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol
cat	Catecholato
Chxd	1,2-Cyclohexandiol
CIF	<i>crystallographic information file</i>
CIS	<i>coordination induced shift</i>
COLOC	<i>coupling correlation via long-range coupling</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
CP	<i>cross polarisation</i>
Cptd	1,2-Cyclopentandiol
Cyt	Cytidin
DEPT	<i>distortionsless enhancement by polarisation transfer</i>
\bar{d}_{MX}	mittlerer Abstand eines Zentralatoms M zu den Ligandenatomen X in einem Koordinationspolyeder. () Mittelwert der Standardabweichungen der einzelnen Abstände eines Zentralatoms M zu den Ligandenatomen X; \pm Standardabweichung des gemittelten Abstands eines Zentralatoms M zu den Ligandenatomen X (Angaben bezogen auf letzte Dezimalstelle). ²
DFT	<i>density functional theory</i>
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
H	hexakoordinierte [SiO ₆]-Einheit ³ (λ^6Si)
HETCOR	<i>heteronuclear correlation</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
ICP-AES	<i>inductively coupled plasma Auger electron spectroscopy</i>
Mann	Mannitol

¹ Grundlage für den Gebrauch von Abkürzungen in der Kohlenhydratchemie sind die Empfehlungen in *Eur. J. Biochem.* **1980**, 126, 433–437.

² Auf diese Weise lässt sich die Güte der aus den Beugungsdaten bestimmten einzelnen Werte im Gegensatz zu deren Streuung um den angegebenen Mittelwert ablesen.

³ In Anlehnung an: S. D. Kinrade, J. W. Del Nil, A. S. Schach, T. A. Sloan, K. L. Wilson, C. T. G. Knight, *Science* **1999**, 285, 1542–1545.

MAS	<i>magic angle spinning</i>
MS	<i>mass spectroscopy</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
Nuc	Nucleosid
P	pentakoordinierte [SiO ₅]-Einheit ³ ($\lambda^5 Si$)
py	Pyridin
Q ^s	Verknüpfung der [SiO ₄]-Tetraeder: ein einzelner [SiO ₄]-Tetraeder lässt sich durch die Anzahl <i>s</i> weiterer [SiO ₄]-Tetraeder, mit denen er über gemeinsame Sauerstoff-Atome verknüpft ist, charakterisieren. ⁴
σ_{109}	Standardabweichung aller 109°-Winkel in einem Koordinationstetraeder ⁵
σ_{90}	Standardabweichung aller 90°-Winkel in einem Koordinationsoktaeder ⁵
Smp	Schmelzpunkt
SP	<i>square-pyramidal</i> ⁶
TBP	<i>trigonal-bipyramidal</i> ⁶
Thre	Threitol
TMOS	Tetramethoxysilan
TMOPhS	Trimethoxyphenylsilan
Xylt	Xylitol

⁴ In Anlehnung an: F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, Berlin, **1985**, 96–99.

⁵ Streng genommen sind die Definitionen der Standardabweichung über $\sigma = [\sum(\varphi_i - 109.5^\circ)^2/n]^{1/2}$ bzw. $\sigma = [\sum(\varphi_i - 90^\circ)^2/n]^{1/2}$ nicht korrekt, denn weder sind alle Tetraederwinkel noch die Oktaederwinkel voneinander unabhängig. Der Wert bietet aber dennoch ein einfaches anschauliches Maß für die Verzerrung der Koordinationspolyeder.

⁶ In Anlehnung an: R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 119–235.

Nummerierungskonvention der Atome

Die Nummerierung der Kohlenstoff-Atome der Kohlenhydrate und ihrer Derivate erfolgt gemäß den Vorgaben der IUPAC. Wasserstoff-Atome werden entsprechend der Kohlenstoff-Atome nummeriert und erhalten bei Zweideutigkeit je nachdem, ob sie in der *Haworth*-Projektion unter- oder oberhalb der Ringebene liegen, entsprechend dem α - und β -Anomeren eine 1 bzw. 2 nachgestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse ist das Nummerierungsschema des Cyclopentandiols in den NMR-Spektren und Röntgenstrukturen dem des Anhydroerythritols angepasst (Abbildung 0.1).

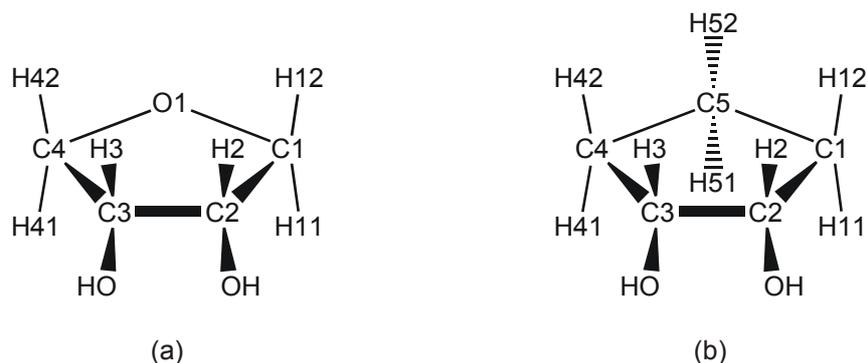


Abbildung 0.1: Nummerierungsschemata des Anhydroerythritols (a) und Cyclopentandiols (b).

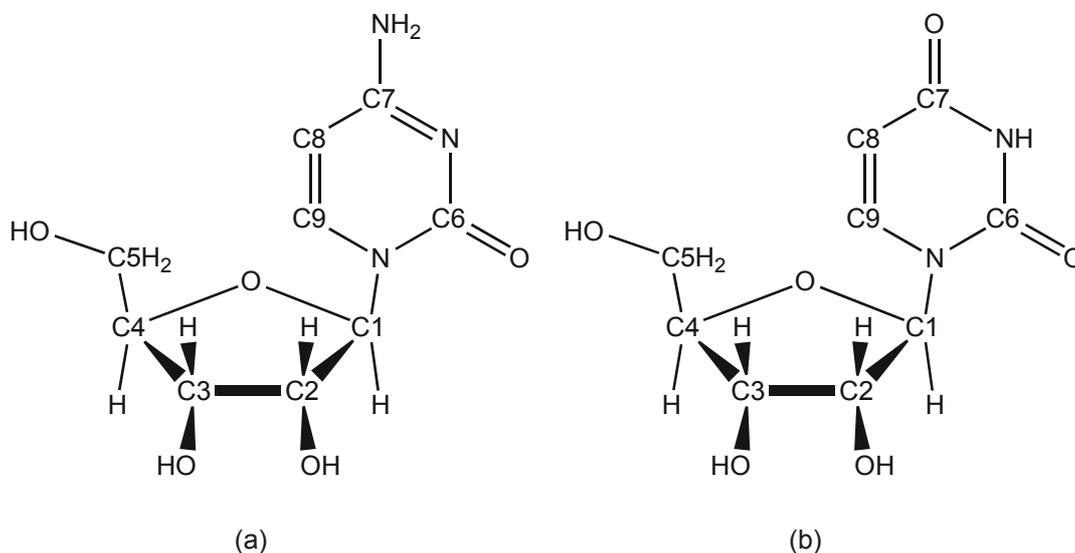


Abbildung 0.2: Nummerierungsschemata des Cytidins (a) und Uridins (b).

1 Einleitung

1.1 Die Biochemie des Siliciums

Silicium und Sauerstoff sind die häufigsten Elemente der Erdkruste. Die Kombination beider birgt ein großes Potential an Anwendungsmöglichkeiten – vom Fensterglas bis hin zu High-Tech-Materialien. Jedoch erfordern sowohl die geologische Bildung als auch die industrielle Herstellung und Verarbeitung von Silicaten extreme Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und/oder pH-Wert. Die belebte Natur hingegen hat Wege gefunden, unter den milden physiologischen Bedingungen Silicium zu transportieren und kontrolliert zu Silicaten zu kondensieren.

Vor etwa zwei Jahrzehnten wurden erste umfassende Schriften veröffentlicht, die sich den biologischen Aspekten der Silicium-Chemie widmen.^[1] Seit dieser Zeit wurde in mehreren Untersuchungen gezeigt, dass Silicium für das gesunde Wachstum diverser Pflanzen notwendig ist.^[2] Ausreichender Siliciumgehalt im Boden kann bei Getreide^[3] und Reis,^[4] den weltweiten Grundnahrungsmitteln, den Ertrag beträchtlich erhöhen. Halme und Blätter werden durch Silicateinlagerungen mechanisch gekräftigt und widerstehen somit leichter Krankheiten und Parasiten, wie zum Beispiel Pilzen,^[5] sowie Umwelteinflüssen wie Wind und Wetter. Der durchschnittliche Siliciumgehalt in Pflanzen beträgt 0.15 Gewichtsprozent. Dieser erstreckt sich jedoch von Fall zu Fall über einen großen Bereich: die Asche von Süßgräsern enthält 30–60 %, die der Schachtelhalme bis zu 90 % Siliciumdioxid.^[6] Erst kürzlich wurde vorgeschlagen, Silicium als „quasi-essentielles Element“ zu bezeichnen, da es die Kriterien der Lebensnotwendigkeit für eine kleine Zahl Pflanzen erfüllt.^[7] Doch auf welche Art und Weise und an welchen Stellen im Organismus wirkt Silicium? Einigkeit herrscht mittlerweile in der Meinung, dass das in Form von Kieselsäure oder kolloidal im Boden mobilisierte Silicium von den Wurzeln aufgenommen und als amorphes Silicat in Zellwänden abgelagert wird. Der diesem Vorgang zugrunde liegende chemische Prozess ist auf molekularer Ebene jedoch nach wie vor unbekannt.

Allerdings sind nicht nur Pflanzen auf Silicium angewiesen. Anfang der 70er Jahre wurde zeitgleich und unabhängig voneinander die Auswirkung eines Siliciummangels auf die Ernährung von Hühnern^[8] und Ratten^[9] untersucht. Beide wiesen starke Missbildungen bei Wachstum und Knochenaufbau auf, wenn kein Silicium zur Verfügung stand. Die Analyse der Knochen zeigte eine Reduzierung der knochenbildenden Collagenmatrix,^[10] jedoch wurde keine direkte Beteiligung an der Biosynthese des Collagens nachgewiesen. Spätere Untersuchungen belegten, dass in dem Enzym Prolyl-Hydroxylase, welches an der Hydroxylierung des Prolins im Protocollagen beteiligt ist, Aluminium Eisen verdrängen kann, die Zugabe von Silicium diesen Prozess jedoch unterdrückt.^[11] In Versuchen an Fischen konnte ebenso nachgewiesen werden, dass Silicium die Bioverfügbarkeit und somit die Toxizität von Aluminium verringert.^[12] Fische, die in mit toxischen Mengen

Aluminium versetztem Wasser schwammen, starben innerhalb von 48 Stunden. Wurde diesem Wasser jedoch Silicium zugesetzt, blieben alle Fische am Leben und die in den Kiemen angereicherte Aluminiummenge war um eine Zehnerpotenz geringer. Es wird daher vermutet, dass Kieselsäure mit verschiedenen Aluminiumspezies Hydroxoalumosilicate bildet, wodurch die toxische freie Aluminiumkonzentration verringert wird.^[13] Später konnte diese verminderte Aluminium-Aufnahme auch an Ratten bestätigt werden.^[14] So haben sich in letzter Zeit auch die Anzeichen verdichtet, dass selbst beim Menschen Silicium zu den essentiellen Elementen gezählt werden muss.^[15]

All diese Beobachtungen fordern eine direkte biochemische Funktion für Silicium. Jedoch sind bislang Koordinationsstellen zum Beispiel an Proteinen oder Enzymen unbekannt. Dennoch sind so einfache Organismen wie Diatomeen (Kieselalgen) in der Lage, Silicat in großem Maßstab zu transportieren, anzureichern und gezielt abzuscheiden. Dabei ergeben sich hierarchisch aufgebaute Materialien mit komplexen Formen, von Spiralen bis zu Gerüststrukturen unter scheinbarer Missachtung jeglicher starren Geometrie.^[16] Die Strukturen synthetischer geordneter Netzwerke, wie zum Beispiel der Zeolithe, sind auf eine Größenordnung von einigen Nanometern beschränkt, Biomineralien strukturieren sich hingegen von der Nanometer- bis zur Mikrometer-Skala. In Modellversuchen erreichte man ähnliche Formen und Strukturen wie die der Diatomeen, indem die Muster selbstorganisierender organischer Aggregate, wie zum Beispiel von Micellen, Bläschen und Schäumen, ausgenutzt werden.^[16]

Ein weiterer Aspekt aktueller Forschung an der Biomineralisation des Siliciums konzentriert sich auf Proteine, die mit Silicat assoziiert in Pflanzen vorkommen. Vor zehn Jahren gelang es das erste Mal, c-DNA, die die Codierung für solche Proteine enthält, zu klonen und zu charakterisieren;^[17] inzwischen ist eine ganze Familie derartiger Gene bekannt.^[18] Jüngst zeigten Untersuchungen an dem marinen Schwamm *Tethya aurantia*, dass die in ihm enthaltenen Kieselsäureskelettnadeln ein axiales, zentrales Proteinfilament enthalten, das vollständig von Kieselsäure umhüllt ist.^[19] Die Sequenzierung ergab für solche Proteinfilamente in regelmäßiger Anordnung Hydroxygruppen-reiche Regionen.^[20] Schon länger wurde vermutet, dass solch gleichmäßige Anordnungen von Hydroxygruppen Silicatspezies anziehen und orientieren können.^[21] Diese isolierten Silicateine (*silica proteins*) katalysieren dabei die Bildung von Kieselsäure aus den entsprechenden Kieselsäureestern.^[22] Für die Silicatein-induzierte Hydrolyse von Tetraethoxysilan wird ein Mechanismus unter Beteiligung einer Serin- sowie einer Histidin-Gruppe angenommen.^[23] Es ist jedoch noch eine offene Frage, ob die *in vitro* beobachtete katalytische Aktivität irgendeine physiologische Bedeutung für den Silifizierungsprozess *in vivo* hat. Im Falle der Abscheidung amorpher Polykieselsäure in Pflanzen werden auch Polysaccharide als organische Template diskutiert.^[24] Bereits in früheren Arbeiten des Arbeitskreises wurde gezeigt, dass α -Cyclodextrin als organische Matrix für die strukturdirigierende Kondensation von Kieselsäure dienen kann.^[25] Der Aufbau der Kristallbausteine vermittelt

einen Eindruck, auf welche Weise eine durch Wasserstoffbrückenbindungen gestützte ausgedehnte Silicat-Polyol-Grenzfläche auf atomarer Ebene strukturiert sein könnte. ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen an Schachtelhalmen zeigten die typische Verteilung der Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Spezies, wie sie für amorphe Silicate typisch sind, ohne jegliche Hinweise auf fünf- oder sechsfach koordiniertes Silicium.^[26] Mit großer Vorsicht ist ein NMR-Befund zu werten, dass kurzzeitig beobachtbare Silicatspezies in der Frischwasser-Diatomee *Naviculla pelliculosa* sechsfach koordiniert unter Beteiligung mindestens eines Stickstoffdonors vorliegen.^[27] In Anbetracht all dieser Untersuchungen sollte zwischen Templat und einem die Kondensation beschleunigenden Katalysator unterschieden werden. Weiter gilt es nach wie vor, die Natur der Transportspezies – freie Kieselsäure oder organische Konjugate – aufzuklären.

1.2 Silicium in wässriger Lösung

Durch die industrielle und geochemische Bedeutung der Silicate entwickelte sich in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts eine Fülle unterschiedlicher Analysetechniken zur Untersuchung der Chemie des Siliciums in Lösung. Frühere Arbeiten bestimmten makroskopische Eigenschaften wie Trübung bzw. Lichtstreuungskoeffizienten,^[28] Viskosität,^[28c, 29] Gelbildungszeiten,^[28c, 29] Gefrierpunktserniedrigung,^[29] Leitfähigkeit^[30] und pH-Wert.^[30] Diese Methoden erbrachten zwar in den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts den Großteil der Daten,^[31] aber nur wenig Information über die molekulare Struktur und die Dynamik wässriger Silicatspezies. In dieser Zeit entwickelten sich auch chemische Analysemethoden, unter anderem die Reaktion mit Ammoniumheptamolybdat zum Nachweis von Silicat bis zu Konzentrationen kleiner als 1 ppm.^[32] Die Trennung und Charakterisierung von niedermolekularen Silicat-Oligomeren begann mit der Papierchromatographie.^[33] Heutzutage macht man sich die Ionenchromatographie zunutze, um Silicium quantitativ im ppb-Bereich zu bestimmen.^[34] Die ersten strukturellen Informationen über Silicatspezies in Lösung wurden durch Trimethylsilylierung, Isolierung und Charakterisierung der Organosilylderivate erhalten.^[35] Dadurch gelang auch der Nachweis, dass in Lösung viele niedermolekulare Spezies nebeneinander vorliegen. Diese Technik basiert ebenso wie deren im Lauf der Zeit entwickelte Varianten auf der Reaktion von Trimethylsilan oder Trimethylchlorsilan mit Kieselsäuren zu geschützten Siloxanen.^[36] Niedermolekulare Derivate mit bis zu acht Silicium-Atomen konnten über Gas- oder Dünnschichtchromatographie getrennt und meist über Massenspektrometrie nachgewiesen werden.^[37] Problem der chemischen Methoden ist allerdings, dass sie einen vorausgehenden ansäuernden Schritt benötigen. Die frühere Annahme, Silicat-Ionen blieben in neutralen oder alkalischen Lösungen beim schnellen Ansäuern unbeeinflusst, wurde durch mehrere Untersuchungen widerlegt.^[38] Über potentiometrische Studien wurden die pK_s -Werte für die freie Kieselsäure und oligomere Silicatspezies bestimmt.^[39] Kleinwinkelröntgenstreuung ermöglichte die Bestimmung der

Größe kolloidaler Partikel,^[40] ICP-AES und verwandte Methoden sind schlagkräftige Verfahren, um rasch den Silicatgehalt bis in den ppb-Bereich zu bestimmen. Jedoch gewinnt man mit ihnen keine Erkenntnisse über die Spezies in Lösung. Im Gegensatz hierzu greifen Schwingungs- und NMR-spektroskopische Methoden nicht in die Verteilung der Silicatspezies ein und können im Prinzip verwendet werden, um strukturelle Informationen über Silicat-Ionen zu gewinnen.

Erste Raman-Untersuchungen wässriger Silicatlösungen belegten, dass Silicium als Orthokieselsäure durch vier Sauerstoff-Atome koordiniert ist und vermeintliche Spezies wie $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ und SiO_3^{2-} nicht nachweisbar sind.^[41] Im Laufe weiterer Arbeiten zeigte sich, dass in schwach alkalischen Lösungen der Anteil des Monomeren relativ gering ist, sich Gleichgewichte zwischen den Silicatspezies rasch einstellen und unabhängig von der Geschichte der Probe sind.^[42] Die IR-Spektren offenbarten überlagerte breite Absorptionsbanden und wurden primär eingesetzt, um die monomere von polymeren Spezies zu unterscheiden.^[43] Kürzlich wurden durch Korrelation von IR-Spektren mit ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen Teilen der Banden bestimmte Silicatgruppierungen zugeordnet.^[44] Die ersten ^{29}Si -NMR-Spektren erschienen 1973 und zeigten vier diskrete Signalgruppen, die darauf hinwiesen, dass theoretisch die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eine Möglichkeit bietet, verschiedene Silicatspezies zu identifizieren.^[45] Nachfolgende Arbeiten eröffneten mit zunehmender Feldstärke und immer höherer Probenreinheit die Möglichkeit, sehr hochaufgelöste Spektren von konzentrierten alkalischen^[46] und sauren^[47] Silicatlösungen zu erhalten. Zu Beginn der 80er Jahre stand fest, dass eine Silicatlösung viele verschiedene Silicatspezies im dynamischen Gleichgewicht enthält, auch wenn man keine Möglichkeit besaß, die NMR-Signale verlässlich einzelnen Anionen zuzuordnen. Dies wurde vor allem dadurch erschwert, dass ^{29}Si ein seltenes Isotop ist (4.7 %) und damit die Spektren keine Kopplungen aufweisen, die eine Zuordnung erlauben. Außerdem findet ein schneller Protonenaustausch statt, der die Möglichkeit nimmt, anhand der ^1H - ^{29}Si -Kopplung Aussagen zu treffen. Darüber hinaus enthalten Silicatlösungen häufig ähnliche Silicat-Ionen im dynamischen Gleichgewicht, die zu nah beieinander liegenden bzw. überlappenden Signalen führen. Eindeutige Zuordnungen kamen durch den Einsatz hoher magnetischer Feldstärken, die Verwendung ^{29}Si -angereicherter Proben und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie zustande, so dass heute die chemischen Verschiebungen von 26 Silicat-Ionen bekannt sind.^[48, 49]

Durch die Kombination der Ergebnisse aus chemischen, physikalischen und spektroskopischen Analysen wurde ein recht detailliertes Bild über Silicium in wässriger Lösung gewonnen. Bereits 1979 war *Iler* in der Lage, einen Großteil des heute bekannten Wissens zusammenzufassen,^[50] eine neuere Übersicht ergänzt dieses um die Erkenntnisse aus der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.^[51] Die freie Kieselsäure ist bei neutralem pH-Wert protoniert und die Gleichgewichtskonzentration der Orthokieselsäure beträgt weniger als 2 mmol L^{-1} ; oberhalb dieser Konzentration erfolgt Kondensation zu Oligo- und

Polykieselsäuren.^[51] Silicium ist hierbei im Allgemeinen vierfach durch Sauerstoff in mehr oder weniger tetraedrischer Umgebung koordiniert. Bei pH-Werten größer 10 steigt die Löslichkeit des Siliciumdioxids drastisch.

Als hydrolysestabile Verbindungen mit Polyolatoliganden waren bis vor kurzem lediglich Verbindungen mit Brenzkatechin, Tropolon und 3-Hydroxypyridin-4-on sowie mit deren Derivaten bekannt.^[52] Trotz der Oxophilie des Siliciums wurden Kohlenhydrat-Komplexe bisher als Transportformen für Silicium kaum in Betracht gezogen. Vielmehr stritt *Birchall* jegliche Bedeutung von Kieselsäureestern mit Kohlenhydraten ab, da sie nach seiner Auffassung unbeständig gegen Hydrolyse seien.^[13] Es gelang jedoch kürzlich, die Stabilität der Si-O-C-Bindung für hypervalente Kieselsäureester mit Polyolen zu belegen.^[53-55] Gegenwärtig sind zwei Struktur motive – *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Einheiten^[54, 55] und *cis*-Diolfunktionen an furanoiden Ringen^[53] – bekannt, die die Bildung hydrolysestabiler Silicate unterstützen. Erstere finden sich in vielen Zuckeralkoholen, letztere in den Furanoseformen der Aldosen und Ketosen. Silicium ist in diesen Lösungen zu hohem Anteil fünf- und sechsfach koordiniert, wenn die Lösungen bezüglich des Polyols hoch konzentriert sind. *Kinrade et al.* erklärten sich die *threo*-Spezifität durch die Ausbildung eines Chelatsiebenrings mit der 1,4-Diol-Einheit und Silicium als Zentralatom.^[55] Dies wäre jedoch ein äußerst ungewöhnliches Strukturmotiv für einen Polyolatokomplex mit einem kleinen Zentralatom.

1.3 Zweizählige Sauerstoffchelatligenanden an vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium

Die Chemie des vierfach koordinierten Siliciums mit verschiedenen 1,2-, 1,3- und 1,4-Diolen ist für viele Systeme untersucht worden.^[56] Über die Darstellung der ersten vierfach koordinierten Catecholato-Silicium-Komplexe wurde 1951 berichtet.^[57] Als Struktur wurde anfangs ein Tetrameres mit vier verbrückenden Catecholat-Liganden^[57] bzw. aufgrund des breiten Schmelzbereichs^[58] ein Polymer vorgeschlagen. Nachdem auch eine monomere Modifikation postuliert wurde,^[59] setzte eine lang anhaltende Debatte um die tatsächliche Struktur im Festkörper ein. Zwar konnte das Kohlenstoffanalogue C(cat)₂ kristallisiert und die verzerrte tetraedrische Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, doch gelang es nur einmal, Kristalle von Si(cat)₂ zu erhalten.^[60] Durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurde auf die monokline Raumgruppe *P2₁/c* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle geschlossen.^[61] Wenn nun die Raumgruppe richtig ist, muss sich aufgrund der Vierzähligkeit der allgemeinen Punktlage jedes Silicium-Atom auf einem Inversionszentrum befinden. Bei einer geordneten Struktur aus monomeren Molekülen ist damit die SiO₄-Einheit planar. Extended-Hückel- und MNDO-Rechnungen bestätigten die Möglichkeit einer quadratisch planaren Geometrie.^[62] Recht schnell wurde die Planarität jedoch in Frage gestellt,^[63] da die Raumgruppenbestimmung lediglich auf der Auslöschung weniger *0k0*-Reflexe beruhte. 1983 konnten dann erstmals

Spirosilicate durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Sowohl mit Pinakol^[64] als auch mit 1,8-Dihydroxy-naphthalin^[65] findet sich am Silicium eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Letztendlich gelang es auch, durch Sublimation Kristalle von $[\text{Si}(\text{cat})_2]_n$ zu züchten. Die Kristallstruktur zeigt ein eindimensionales unendliches Polymer mit tetraedrischer Sauerstoffkoordination am Silicium, wobei jeweils zwei Catecholato-Liganden zwei Silicium-Atome verbrücken.^[66] Dies sind die bislang einzigen bekannten Kristallstrukturen vierfach koordinierter Spirosilicate mit 1,2-Diolen.

Für den Fall der Fünffachkoordination kommen zwei Möglichkeiten der Anordnung in Betracht: die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide. Der Energieunterschied zwischen den beiden Geometrien ist sehr gering. 1961 konnte erstmals gezeigt werden, dass die Reaktion von Spirosilicaten mit Alkoholaten zu mit Sauerstoff fünffach koordiniertem Silicium führt.^[67] Analog wurden Beispiele mit einer Si-C- und einer Si-F-Bindung als fünfter Koordinationsstelle synthetisiert.^[68, 69] Erst zu Beginn der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde die Anordnung am Silicium durch Einkristallstrukturaufnahmen der Anionen Bis(ethandiolato)-methyl-silicium(IV) und Bis(tetramethylethandiolato)-fluoro-silicium(IV) bestimmt.^[69b, c] Beide besitzen nahezu trigonalbipyramidale Konformation. Vor zehn Jahren gelang es, direkt ausgehend von SiO_2 mit Ethandiol fünffach koordiniertes Silicium darzustellen.^[70] Die Untersuchung von Verbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium ist seitdem eines der Hauptbetätigungsfelder der Silicium-Chemie, was sich in einer Vielzahl synthetisierter Verbindungen und darüber verfasster Übersichten niederschlägt.^[52, 71] Die meisten der in der Literatur beschriebenen Siliciumverbindungen sind Salze mit pentakoordinierten Silicat-Ionen, zwitterionische Verbindungen oder neutrale Silicium-Komplexe mit einer 4+1-Koordination. Als zweizählige Liganden dienen vor allem Catechol-, Naphthalin-2,3-diol- und Ethandiolderivate sowie α -Hydroxycarbonsäuren. Vor zehn Jahren gelang es, die bislang einzigen neutralen fünffach durch Sauerstoff koordinierten Silicium-Komplexe darzustellen und durch Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren: $\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OPPh}_3)$ und $\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3)$.^[72]

Erste sechsfach koordinierte Silicium-Komplexe mit zweizähligen Liganden sind seit Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt.^[73] Diese sind kationische Verbindungen mit jeweils drei 1,3-Diketonat-Liganden.^[74] Die sechsfache Koordination wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen.^[75] Erst kürzlich konnte die postulierte^[76] Λ -Konfiguration von zwei Tris(1,3-diketonat)-silicium-Kationen mit Hilfe von CD-Spektren bestätigt werden.^[77] Die erste durch drei Dirole koordinierte Siliciumverbindung wurde 1920 durch die Umsetzung von Catechol und Base mit Siliciumtetrachlorid dargestellt;^[78] zehn Jahre später gelang derselben Arbeitsgruppe die Synthese aus wässriger Lösung.^[79] Die Röntgenstruktur des Pyridinium-Derivats wurde 1969 bestimmt.^[80] Das erste aliphatische Hexaalkoxysilicat konnte ausgehend von SiO_2 , Bariumoxid und Glykol gewonnen werden und kristallisiert als Racemat der möglichen Λ -

und Δ -Isomere. Die entsprechende Umsetzung mit Alkalimetallen führt nur zu den bekannten fünffach koordinierten Verbindungen.^[81] Eine Reihe sechsfach koordinierter Silicium-Komplexe wurde mit aromatischen α - bzw. β -Hydroxyketonen erhalten und mit Hilfe der ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.^[82] Aus wässriger Lösung gelang es hier im Arbeitskreis *Klüfers*, Silicium sechsfach koordiniert durch die *threo*-konfigurierten Diolato-Funktionen dreier Mannitol-Liganden zu kristallisieren.^[54] Kürzlich erfolgte mit Bis[citrato(3-)- O^1, O^3, O^6]silicat die Synthese des ersten Komplexes, in dem Silicium durch zwei dreizählige Sauerstoff-Liganden sechsfach koordiniert ist.^[83]

1.4 Deprotonierte Polyole als Liganden

Mobilisierung und Mineralisation schwerlöslicher anorganischer Festkörper werden in Organismen meist durch besondere Transportformen des jeweiligen Elements vermittelt. In der Regel sind dies Komplexe mit besonders hohen Bildungskonstanten. Gut untersuchte Beispiele sind für den Eisenstoffwechsel beschrieben.^[84] Auch für die Mobilisierung des Siliciums werden Komplexe mit speziellen Liganden in Betracht gezogen.^[85] Die Bedeutung von Kieselsäureestern mit Kohlenhydraten als mögliche Transportform für Silicium in silifizierenden Organismen wurde zwar aufgrund ihrer vermeintlichen Hydrolyse-Neigung abgestritten,^[13] aber jüngste Untersuchungen an hypervalenten Polyolestern beweisen die Stabilität der Si-O-C-Bindungen in wässriger Lösung.^[53-55] Ferner wurden Silicatablagerungen in Organismen häufig in Assoziation mit Kohlenhydraten, wie Cellulose, gefunden, so dass deren Beteiligung am Prozess der Biomineralisation nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Eine strukturelle Aufklärung potentieller Bindungsstellen stellt daher ein Ziel aktueller Forschung dar.

Insgesamt ist das Interesse an der Chemie der Kohlenhydrate und ihrer Derivate in den letzten Jahren stark gestiegen. Schließlich bilden sie als nachwachsende Rohstoffe eine nahezu unerschöpfliche Quelle funktionalisierter Bausteine und machen den größten Gewichtsanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre aus.^[86] Doch bislang bereiten Reaktionen an Kohlenhydraten erhebliche Schwierigkeiten: Häufig sind aufwendige Syntheserouten unter der Verwendung diverser Schutzgruppen nötig,^[87] wodurch der Ausgangsstoff Zucker seinen „grünen“ Charakter verliert.^[88] Die Natur jedoch besitzt die Fähigkeit, über Metallkatalyse Kohlenhydrate energie günstig umzusetzen. Ein Beispiel hierfür ist die Xylose-Isomerase, die Xylose und Xylulose unter physiologischen Bedingungen ineinander überführt.^[89] Diese Eigenschaft wird auch technisch verwendet, um aus Glucose die deutlich süßere Fructose zu synthetisieren.

Die Wechselwirkungen zwischen Kohlenhydraten bzw. deren Derivaten sind seit dem Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt,^[90] doch blieb das Feld der Zuckerkomplexe weitreichend unerforscht; erst in den letzten beiden Jahrzehnten wurden Fortschritte in der strukturellen Aufklärung von Metall-Kohlenhydrat-Komplexen erzielt.^[91] Ein Grund für die dürftigen Kenntnisse ist die geringe Stabilität solcher Kohlenhydrat-Metall-Komplexe

in neutralen oder sauren wässrigen Lösungen.^[91c] Mit zunehmendem pH-Wert steigt jedoch auch die Bildung von Hydroxiden bzw. Hydroxometallaten und die Tendenz zur Denaturierung der Kohlenhydrate.^[92] Des Weiteren werden die Untersuchungen auch durch die Tatsache erschwert, dass die Kohlenhydrate in wässriger Lösung im Gleichgewicht der Anomeren und Konformerer vorliegen, die jeweils unter Umständen ähnlich an Metallionen koordinieren können. Dies kann nichts desto trotz auch ein Vorteil sein, wenn durch die Koordination an ein Metallion das Gleichgewicht zwischen den Konformerer verschoben, beziehungsweise im Extremfall eines bevorzugt angereichert, und so die Detektion der gebildeten Komplexverbindung erleichtert wird. Neben NMR-, CD-, FT-IR-Spektroskopie und ähnlichen spektroskopischen Methoden gewinnt auch immer mehr die Röntgenstrukturanalyse an Bedeutung, um Koordinationsverbindungen auf atomarer Ebene zu charakterisieren. Deren Ergebnisse sollten aber mit Bedacht interpretiert werden, da eine kristallisierte Spezies einerseits in Lösung nicht zwingend den Hauptanteil ausmachen muss, andererseits im Festkörper beobachtete elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen bezüglich ihrer stabilisierenden Eigenschaften über- oder auch unterschätzt werden können, wodurch der Rückschluss auf die in Lösung tatsächlich vorhandenen Spezies erschwert ist.

In den letzten Jahren gelang es, die Kristallstrukturen einiger Metallkomplexe mit Zuckeralkoholen,^[93] Zuckersäuren,^[94] Oligo- und Polysacchariden,^[95] Glycosiden und Zuckerderivaten,^[96] Nucleosiden^[97] und Inositen^[98] aufzuklären. Dabei sind die Liganden meist in hohem Grade bzw. vollständig deprotoniert. Selbst einfache Polyole wie Anhydroerythritol haben sich in ihrer deprotonierten Form für diverse Metalle als geeignet erwiesen. Es ergeben sich vielfältige Strukturen, von einkernigen Komplexen bis zu Koordinationspolymeren, wobei die Bedeutung bestimmter Baumuster zu Tage tritt. Zum Beispiel lassen sich mit vollständig deprotonierter Mannose homoleptische zweikernige Metallate(III) mit Aluminium, Gallium, Vanadium, Chrom, Mangan und Eisen darstellen.^[99] Die Mannose liegt dabei in ihrer β -Furanoseform vor; eine Konfiguration, die in Lösung eine untergeordnete Rolle spielt, wird durch Koordination an die Metallionen stabilisiert und angereichert. Dieses Beispiel veranschaulicht, wie Metalle Kohlenhydrate in einer für die Koordination optimalen Form stabilisieren können. Auf diese Weise werden Liganden in einer eigentlich im Gleichgewicht stark benachteiligten und im Allgemeinen schwer zugänglichen isomeren Form fixiert. Neben dem bereits in den 80er Jahren dargestellten Lyxose-Molybdän(VI)-Komplex^[100] waren dies bis vor kurzem die einzigen strukturanalytisch untersuchten Koordinationsverbindungen mit einem reduzierenden Kohlenhydrat. Parallel zu der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe heteroleptischer Palladium- und Kupferkomplexe mit diversen Pentosen und Hexosen synthetisiert.^[101]

1.5 Zielsetzung dieser Arbeit

Bislang gelang die strukturelle Charakterisierung lediglich dreier Silicium-Kohlenhydratderivat-Einheiten: zum einen ein Doppelsecherringsilicat-Cyclodextrin-Verbund,^[25] zum anderen ein fünffach koordiniertes Spirosilicat^[53] und ein sechszähniges Mannitol-Trimeres als Ligand eines sechsfach koordinierten Silicium-Atoms.^[54] Es ist das Ziel dieser Arbeit, darüber hinaus einen detaillierten Einblick in die Charakteristika des Siliciums hinsichtlich seiner Koordination an Polyole zu gewinnen. Verschiedene Bindungsstellenmuster, die sich durch die Kohlenhydrate und deren Derivate ergeben, sollen bezüglich ihrer Fähigkeit zur Komplexierung des Siliciums untersucht werden. Angesichts der im Bereich der Biomineralisation offenen Fragen gilt das Augenmerk dieser Arbeit letztendlich dem Verhalten des Siliciums bei Anwesenheit von Kohlenhydraten und ihrer Derivate in wässriger Lösung.

Die Untersuchungen in Lösung stützen sich in erster Linie auf die ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie. Kristallin erhaltene Verbindungen werden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse, Röntgen-Pulverdiffraktometrie sowie mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht, um Parallelen zu den in Lösung vorhandenen Spezies ziehen zu können. Die Erkenntnisse, die aus wasserfreien Experimenten – um Konkurrenzreaktionen zu Silicat-Ionen zu umgehen – gewonnen wurden, sollen auf wässrige Systeme übertragen werden.

2 Ergebnisse

2.1 Umsetzungen von Chlorphenylsilanen mit Polyolen

2.1.1 Allgemeines

Im Folgenden soll untersucht werden, mit welchen Konformationen einer 1,2-Diol-Einheit die Ausbildung monomerer Dioxasilacycloalkane begünstigt ist. Dies sollte Grundlage für den nächsten Schritt sein, optimale Kohlenhydratligenanden auszumachen, die Silicium zu chelatisieren vermögen, sowie Regeln für deren Koordination an Silicium zu finden. Betrachtet wird die Koordination von 1,2-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclopentandiol und 3,4-Oxolandiol als Modelle für Teilstrukturen der Pyranose- und Furanoseformen. Zwei Koordinationsstellen am Silicium werden durch Phenylreste blockiert, um die Möglichkeiten der Polymerisation einzuschränken und leichter charakterisierbare Verbindungen zu erhalten.

Die Reaktionen von Dichlordiorganylsilanen mit 1,2-Diolen sind bereits seit langem beschrieben.^[102] Hierbei zeigte sich, dass neben monomeren und dimeren auch polymere Spezies erhalten werden können (Abbildung 2.1), wobei die Stabilität sowohl von der resultierenden Ringgröße des Dioxasilacycloalkans als auch von den Organylresten am Silicium abhängt. Der Polymerisationsgrad wurde anfangs aus Infrarotspektroskopie-Daten bestimmt und anhand derer versucht, Regeln zur Vorhersage der Struktur von Oxasilacycloalkanen abzuleiten.^[103]

Über NMR-spektroskopische Untersuchungen ließ sich die temperaturabhängige reversible Dimerisierung von Phenylendioxydimethylsilan verfolgen.^[104] Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur im Allgemeinen auch die Tendenz zur Ausbildung der monomeren 1,3-Oxa-2-silacycloalkanringe zunimmt. Die Röntgenstrukturanalyse einiger Oxasilacycloalkane ermöglichte weitere Einblicke.^[105] Mit der Etablierung der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie gelang es, die Verbindungen weiter zu charakterisieren und den Effekt der Chelatringgröße auf die chemische Verschiebung zu übertragen.^[106]

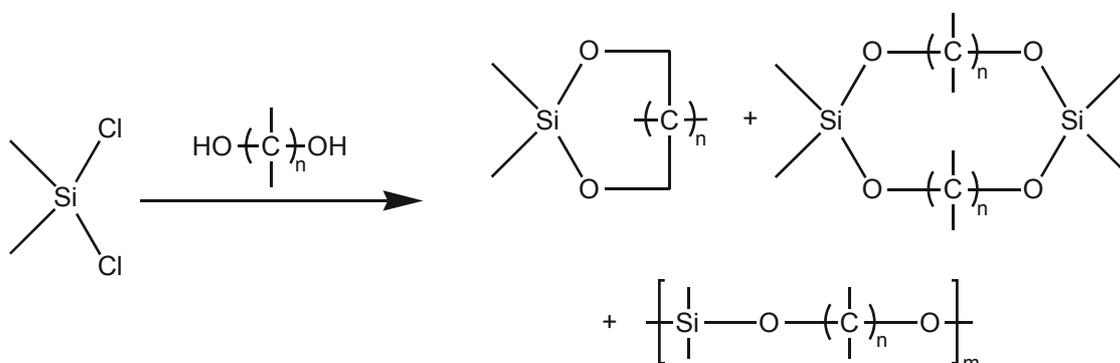
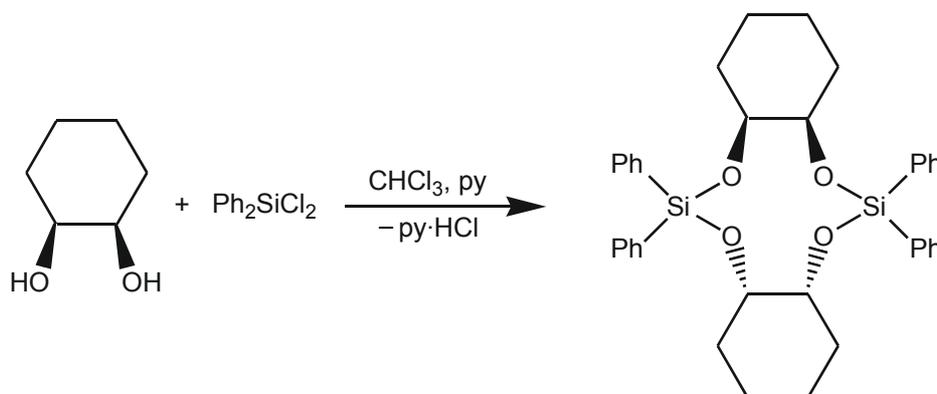


Abbildung 2.1: Mögliche Spezies bei der Umsetzung von Dichlororganylsilanen mit Diolen.

2.1.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-}\text{ChxdH}_2)]_2$ (**1**)

Die einfachste Synthesemöglichkeit, Oxasilacycloalkane zu erhalten, ist die Umsetzung eines Diols mit einem Dichlordiorganylsilan. Bei der Reaktion von Dichlordiphenylsilan mit *cis*-1,2-Cyclohexandiol in Chloroform lassen sich die beiden Chlor-Atome leicht durch die 1,2-Diolato-Funktion des Cyclohexandiols substituieren. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge Pyridin beschleunigt die Reaktion und bindet frei werdenden Chlorwasserstoff. Das einzige bei der Umsetzung entstehende Nebenprodukt Pyridiniumchlorid wird durch Zugabe von Toluol ausgefällt. Durch Kühlen der Lösung lässt sich $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-}\text{ChxdH}_2)]_2$ (**1**) leicht in hoher Ausbeute isolieren.



1 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Das in Abbildung 2.2 dargestellte Molekül besitzt somit kristallographische Inversionssymmetrie. Zwei Liganden verbrücken durch ihre 1,2-Diolato-Einheit die beiden Siliciumzentren, es bildet sich ein heteroatomsubstituiertes Cyclodecan aus. Die Silicium-Atome sind nahezu ideal tetraedrisch ($\sigma_{109} = 2.38^\circ$) koordiniert und die Si-O- sowie Si-C-Bindungen entsprechen gewöhnlichen Werten. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O1-C1-C2-O2 beträgt $61.0(2)^\circ$. Der Cyclohexandiolato-Ligand liegt in einer kaum verzerrten Sesselkonformation vor.

Auch die ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen bei 25°C nur ein Signal ($\delta = -34.4$), welches einer dimeren Struktur zugeordnet werden kann. Die Signale im ^{13}C -Spektrums erfahren gegenüber dem freien Liganden nur eine geringe Veränderung ihrer chemischen Verschiebung (Tabelle 2.1).

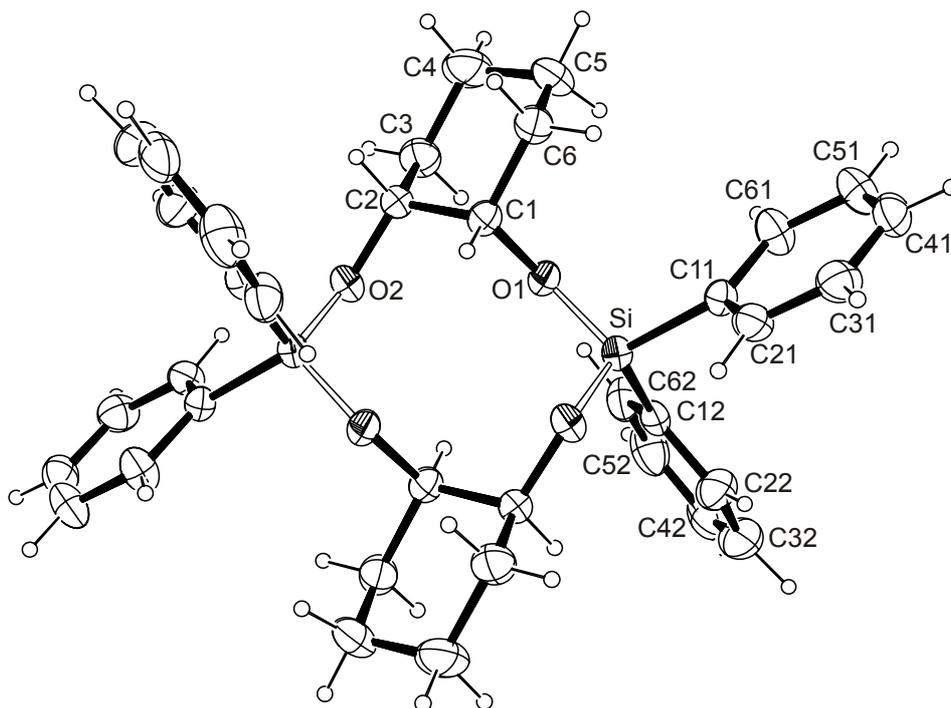
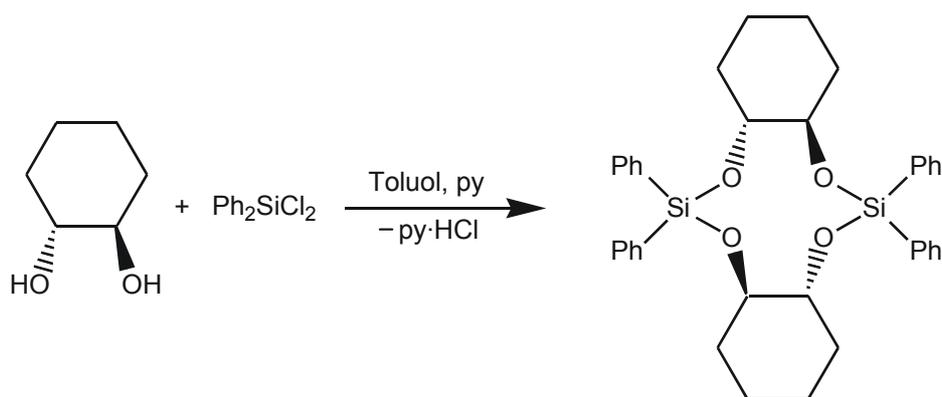


Abbildung 2.2: ORTEP-Darstellung des dimeren $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-ChxdH}_-2)]_2$ (**1**). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Si-O1 1.6309(12), Si-C11 1.8659(19), Si-C12 1.859(2), Si-O2ⁱ 1.6366(15), O1-Si-C11 112.73(7), O1-Si-C12 105.15(8), O1-Si-O2ⁱ 111.97(7), C11-Si-C12 111.14(9), O2ⁱ-Si-C11 104.78(8), O2ⁱ-Si-C12 111.22(8). Faltungsparemeter^[107] C1-C2-C3-C4-C5-C6: $Q = 0.567(3)$ Å, $\theta = 175.2(3)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

2.1.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH}_-2)]_2$ (**2**)

Über den gleichen Syntheseweg wie **1** lässt sich auch $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH}_-2)]_2$ (**2**) darstellen:



Durch Konzentrieren und Abkühlen der Reaktionslösung wird **2** in Form farbloser prismatischer Kristalle isoliert. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Durch zwei *R,R*-konfigurierte 1,2-Cyclohexandiol-Liganden, die jeweils mit einer Alkoholatfunktion an ein Silicium-Atom binden, werden die beiden Diphenylsilyl-Einheiten verbrückt (Abbildung 2.3). Die Koordination an den Silicium-Atomen entspricht hierbei der eines nahezu idealen Tetraeders ($\sigma_{109} = 3.68^\circ$ für

Si1, $\sigma_{109} = 2.24^\circ$ für Si2). Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $O1n-C1n-C2n-O2n$ betragen $-64.14(19)^\circ$ ($n = 1$) bzw. $-64.15(18)^\circ$ ($n = 2$). Beide Liganden liegen in nahezu idealer Sesselkonformation vor.

^{29}Si -NMR-Spektren einer Lösung von **2** in Toluol weisen, wie **1**, nur ein Signal ($\delta = -35.3$) auf, welches sich der kristallin erhaltenen dimeren Struktur zuordnen lässt. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der in Lösung C_2 -symmetrischen Verbindung sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

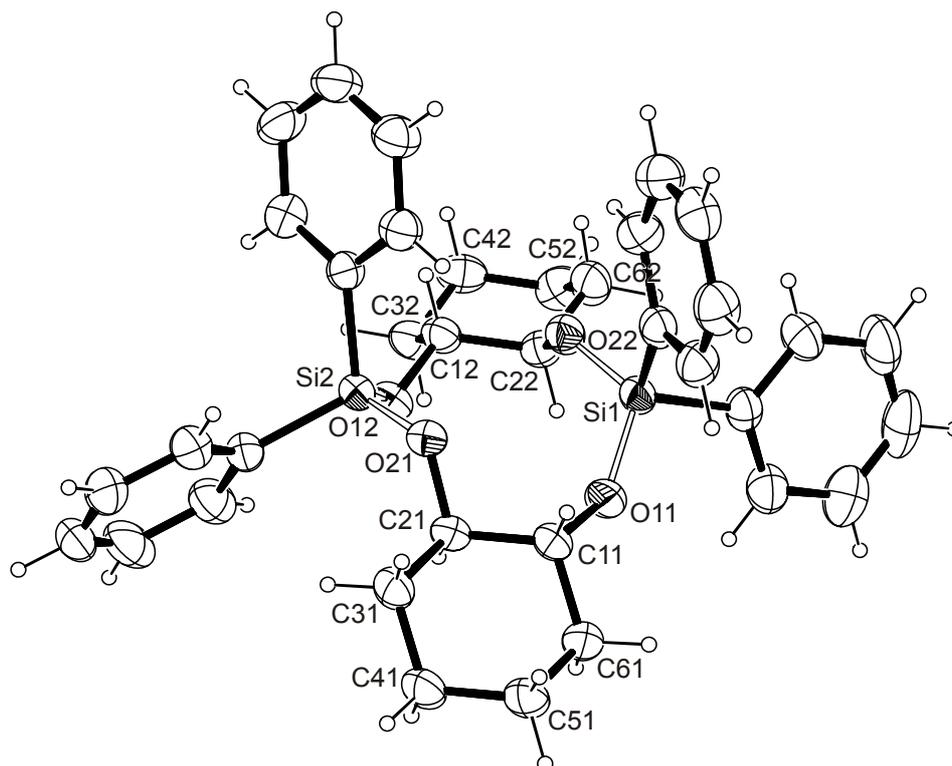
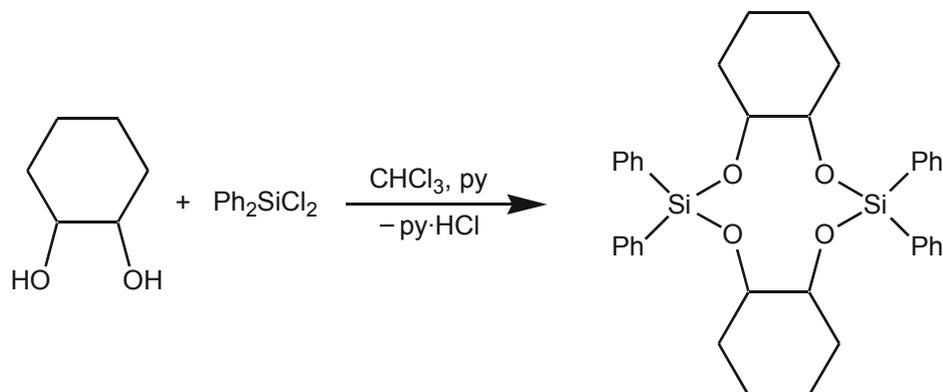


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH-}_2)]_2$ (**2**). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Si1-O11 1.6191(13), Si1-O22 1.6384(13), Si1-C13 1.854(2), Si1-C14 1.8652(19), Si2-O12 1.6341(14), Si2-O21 1.6372(13), Si2-C15 1.8626(18), Si2-C16 1.8700(18), O11-Si1-O22 114.28(7), O11-Si1-C13 114.94(8), O11-Si1-C14 102.82(8), O22-Si1-C13 103.67(7), O22-Si1-C14 110.07(7), C13-Si1-C14 111.23(8), O12-Si2-O21 113.57(7), O12-Si2-C15 110.08(7), O12-Si2-C16 105.46(8), O21-Si2-C15 106.57(8), O21-Si2-C16 109.43(7), C15-Si2-C16 111.83(8); Faltungsparameter^[107] $C1n-C2n-C3n-C4n-C5n-C6n$: $Q = 0.568(2)$ Å, $\theta = 178.2(2)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.577(2)$ Å, $\theta = 177.2(2)^\circ$ ($n = 2$).

2.1.4 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{rac-trans-ChxdH-}_2)]_2$ (**3**)

In Analogie zu **2** lässt sich ein racemisches Gemisch der beiden Enantiomeren des *trans*-Cyclohexandiols mit Dichlordiphenylsilan umsetzen. Die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen das Entstehen nur eines einzigen Produkts bzw. eines Enantiomerenpaares – denkbar wäre die Ausbildung eines Cyclodecans unter Beteiligung eines *R,R*- sowie eines *S,S*-konfigurierten Cyclohexandiols oder der Verbindung **2** und ihres entsprechenden Enantiomeren. Der Vergleich der NMR-

Daten mit denen von **2** zeigt sowohl im ^{29}Si - als auch im ^{13}C -Spektrum identische Verschiebungen und lässt auf die Bildung von **2** und seines Enantiomeren schließen.



Die Einkristallstrukturanalyse von **3** belegt die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung. **3** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ als ein racemisches Gemisch von **2** und seines Enantiomeren (Abbildung 2.4).

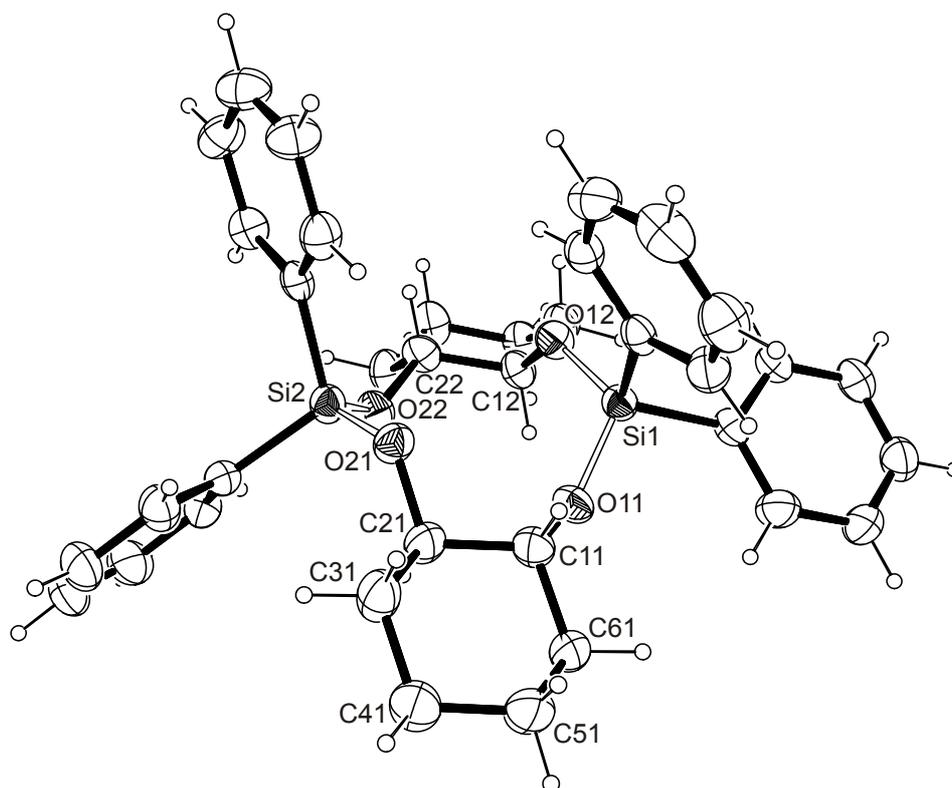
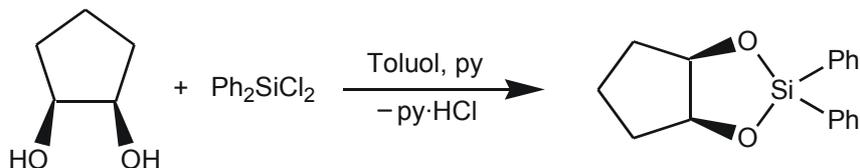


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des *R,R*-konfigurierten Enantiomeren von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\textit{rac-trans}\text{-ChxdH}_2)]_2$ (**3**). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Si1-O11 1.630(2), Si1-O12 1.633(2), Si1-C13 1.860(3), Si1-C14 1.872(3), Si2-O21 1.635(2), Si2-O22 1.623(2), Si2-C15 1.857(3), Si2-C16 1.867(4), O11-Si1-O12 112.02(12), O11-Si1-C13 110.86(13), O11-Si1-C14 105.12(13), O12-Si1-C13 106.20(14), O12-Si1-C14 112.35(13), C13-Si1-C14 110.37(15), O21-Si2-O22 114.39(13), O21-Si2-C15 104.48(14), O21-Si2-C16 110.42(14), O22-Si2-C15 112.79(13), O22-Si2-C16 102.20(15), C15-Si2-C16 112.84(15); Faltungsparemeter^[107] $\text{C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n\text{-C}6n$: $Q = 0.560(4)$ Å, $\theta = 180.0(4)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.555(4)$ Å, $\theta = 177.2(4)^\circ$ ($n = 2$).

Die beiden Silicium-Atome sind wiederum nahezu ideal tetraedrisch ($\sigma_{109} = 2.54^\circ$ für Si1, $\sigma_{109} = 3.56^\circ$ für Si2) koordiniert und die Abstände und Bindungswinkel entsprechen mit kleinen Abweichungen denen von **2**. Etwas stärker weichen hingegen die Torsionswinkel $O1n-C1n-C2n-O2n$ von den entsprechenden Werten ab: $-60.9(4)^\circ$ für $n = 1$ bzw. $-68.3(3)^\circ$ für $n = 2$.

2.1.5 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_2)]_2$ (**4**)

Wird *cis*-1,2-Cyclopentandiol als Ligand unter obigen Reaktionsbedingungen eingesetzt, fällt im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -3.7$) der Reaktionslösung eine relative Tieffeldverschiebung von über $\Delta\delta = 30$ der Siliciumresonanz bezüglich der Verbindungen **1–3** auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich für die Phenylgruppen an Silicium zwei Signalsätze ausmachen. Dies kann durch die Bildung des gewünschten 1,3-Dioxa-2-silacyclopentans erklärt werden. Bei der Koordination des prochiralen *cis*-1,2-Cyclopentandiolato-Liganden an die Diphenylsiliciumeinheit erfahren die beiden Phenylgruppen am Silicium eine unterschiedliche chemische Umgebung. Die Strukturlösung der Einkristalle, die aus gesättigten Lösungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 4°C gewonnen werden konnten, ergibt jedoch eine dimere Struktur.



4 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Das in Abbildung 2.5 dargestellte Molekül besitzt somit in Analogie zur *cis*-1,2-Cyclohexandiol-Verbindung **1** kristallographische Inversionssymmetrie. Die beiden Silicium-Atome sind nahezu tetraedrisch koordiniert ($\sigma_{109} = 2.23^\circ$). Der Torsionswinkel der verbrückenden Diolato-Einheit beträgt $52.4(2)^\circ$. Der Cyclopentandiolatoligand C1-C2-C3-C4-C5 liegt in einer ${}^{\text{C}^3}T_{\text{C}^2}$ -Konformation ($Q = 0.433(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 52.2(3)^\circ$) vor.

Versuche, den entsprechenden monomeren 1,3-Oxa-2-silacyclopentanring zu kristallisieren, schlagen fehl.

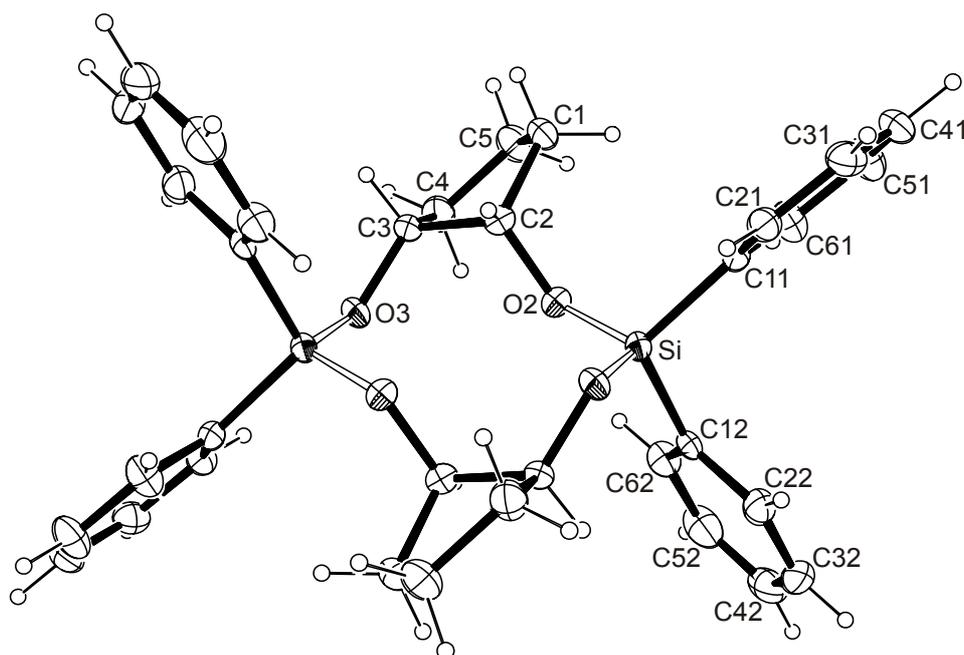
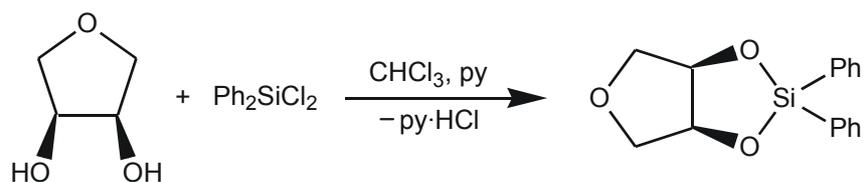


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_2)]_2$ (**4**). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Si1-O2 1.6287(13), Si1-C11 1.865(2), Si1-C12 1.856(2), Si1-O3ⁱ 1.6355(15), O2-Si1-C11 112.23(9), O2-Si1-C12 104.97(9), O2-Si1-O3ⁱ 112.51(8), C11-Si1-C12 109.88(9), O3ⁱ-Si1-C11 105.59(8), O3ⁱ-Si1-C12 111.77(9); Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z.

2.1.6 Die Kristallstruktur von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_2)$ (**5**)

Der isoelektronische Ersatz einer Methylengruppe des *cis*-1,2-Cyclopentandiols durch ein Sauerstoff-Atom unter Bildung eines Oxolanrings liefert einen Strukturausschnitt der Furanosen. Bei der Reaktion des *cis*-Oxolan-3,4-diols mit Dichlordiphenylsilan entsteht gemäß den ^{29}Si - ($\delta = -1.4$) und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 2.2) auch in diesem Fall der monomere Heterocyclus.



Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt die Vermutung: **5** kristallisiert als Monomer in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 2.6 zeigt die verzerrte tetraedrische Koordination des Siliciums in **5**. Der Bindungswinkel $\text{O}2n\text{-Si}n\text{-O}3n$ wird auf $97.90(10)^\circ$ ($n = 1$) bzw. $97.35(10)^\circ$ ($n = 2$) gestaucht und der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ beträgt $-5.4(2)^\circ$ ($n = 1$) und $-6.7(3)^\circ$ ($n = 2$). Dadurch sind die Chelatfünfringe $\text{Si-O}3n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-O}4n$ nahezu planar. Die Oxolanringe $\text{O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n$ liegen in einer $E_{\text{O}1n}$ -Briefumschlagkonformation vor (Faltungsamplitude:^[107] $Q = 0.392(3)$ Å für $n = 1$ und $n = 2$).

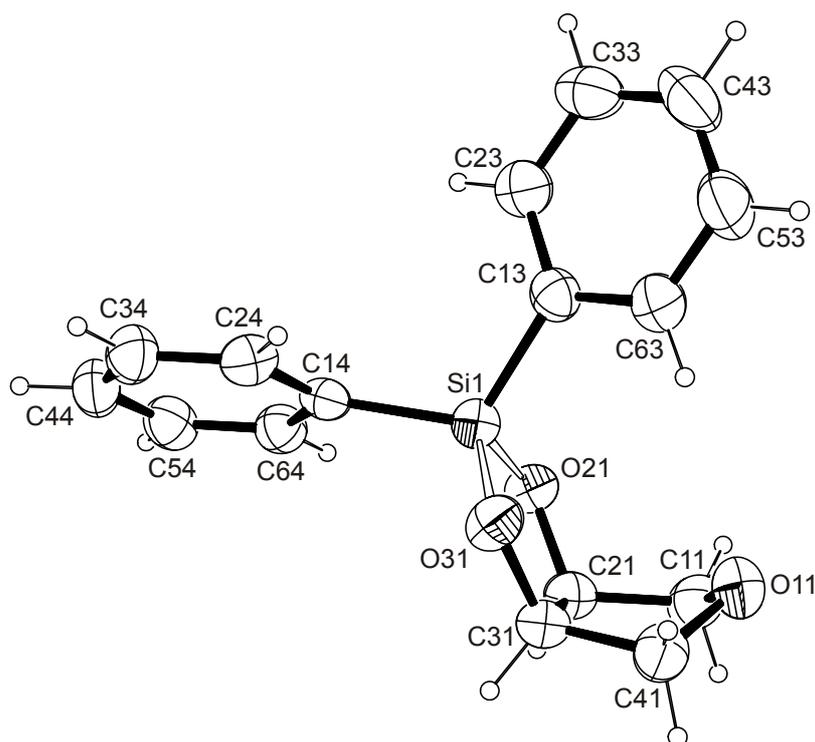
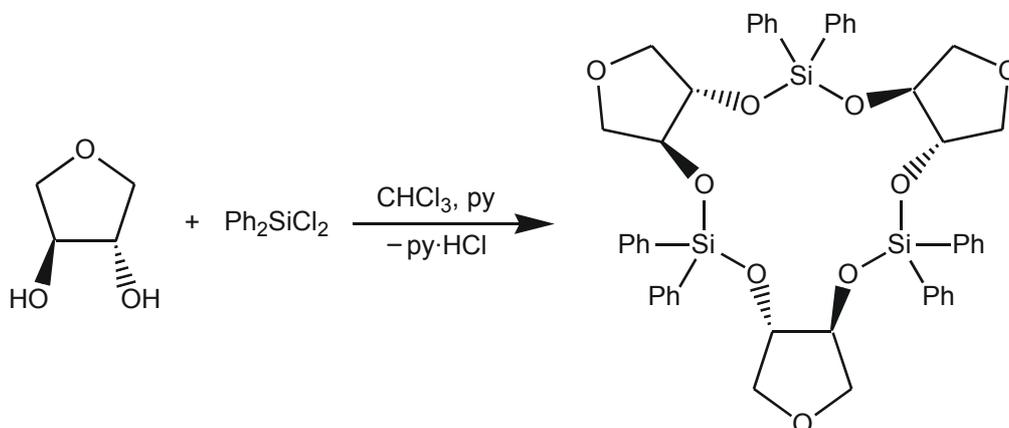


Abbildung 2.6: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErythH}_2)$ (**5**). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Si1-O21 1.649(2), Si1-O31 1.642(2), Si1-C13 1.852(3), Si1-C14 1.855(2), O21-Si1-O31 97.90(10), O21-Si1-C13 113.55(11), O21-Si1-C14 110.61(11), O31-Si1-C13 108.86(12), O31-Si1-C14 111.01(10), C13-Si1-C14 113.80(11).

2.1.7 Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_2)]_3$ (**6**)

Ändert man die Konfiguration des Oxolan-3,4-diols und setzt Dichlordiphenylsilan mit L-Anhydrothreitol um, weist die Siliciumresonanz der Reaktionslösung eine Verschiebung von $\delta = -29.6$ auf; sie befindet sich verglichen mit den Monomeren **4** und **5** über $\Delta\delta = 25$ in höherem und bezüglich der dimeren Verbindungen **1–3** ca. $\Delta\delta = 6$ in tieferem Feld. Die Einkristallstrukturanalyse an Kristallen von **6**, die aus einer Chloroform/Toluol-haltigen Lösung gewonnen werden, erklärt diese Beobachtung.



Es bildet sich ein cyclisches Trimer unter Ausbildung eines oxa- und silasubstituierten Cyclopentadecans (Abbildung 2.7). **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die drei kristallographisch unabhängigen Siliciumzentren sind jeweils nahezu tetraedrisch koordiniert mit Standardabweichungen vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) von $\sigma_{109} = 2.70^\circ$ (Si1), $\sigma_{109} = 2.92^\circ$ (Si2) und $\sigma_{109} = 3.97^\circ$ (Si3).

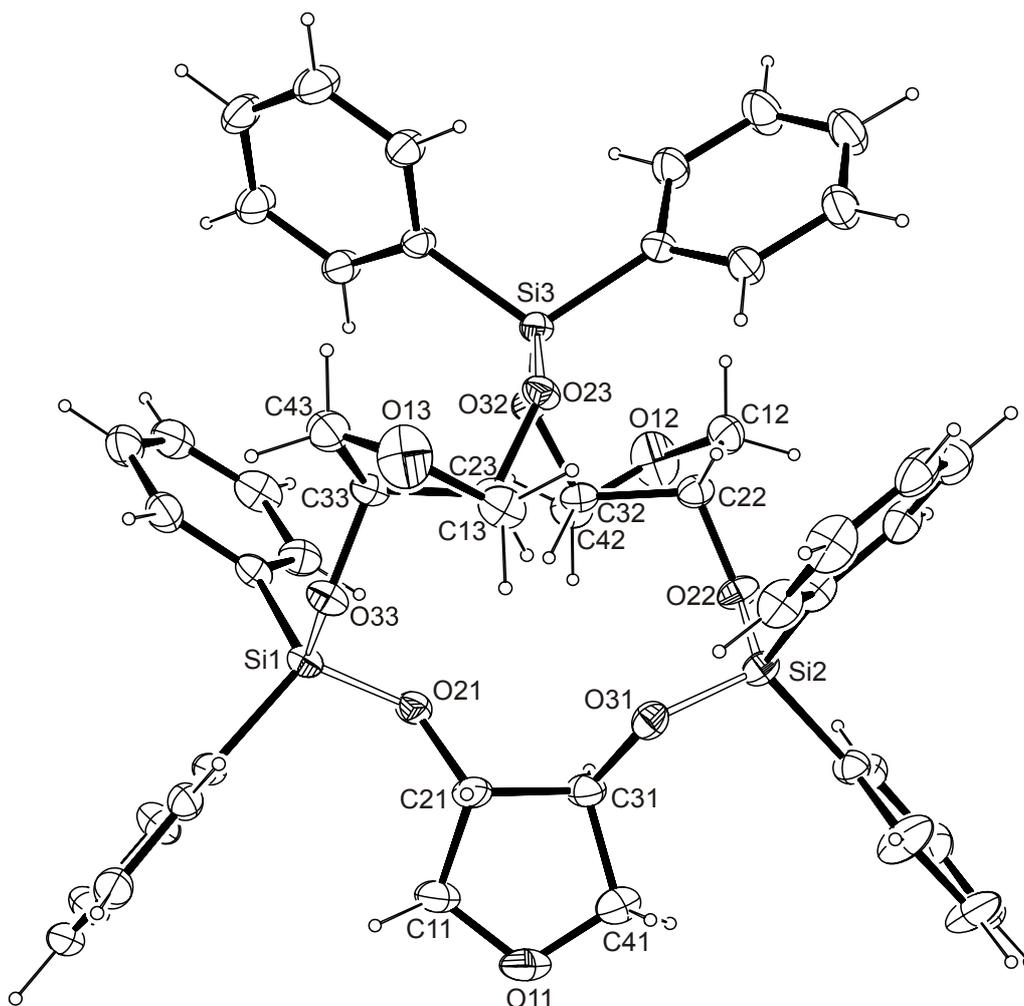


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH-}_2)]_3$ (**6**) mit Blick senkrecht zur nicht-kristallographischen C_2 -Achse. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Si1-O33 1.632(2), Si1-O21 1.639(3), Si1-C14 1.843(3), Si1-C15 1.851(3), Si3-O23 1.626(2), Si3-O32 1.632(2), Si3-C19 1.848(3), Si3-C18 1.855(3), Si2-O22 1.635(2), Si2-O31 1.643(3), Si2-C17 1.850(3), Si2-C16 1.851(4), O21-Si1-O33 112.14(12), O21-Si1-C14 105.19(14), O21-Si1-C15 111.68(14), O33-Si1-C14 110.10(13), O33-Si1-C15 104.59(14), C14-Si1-C15 113.31(17), O22-Si2-O31 111.85(12), O22-Si2-C16 104.24(15), O22-Si2-C17 110.71(14), O31-Si2-C16 112.75(15), O31-Si2-C17 104.39(15), C16-Si2-C17 113.10(18), O23-Si3-O32 112.27(12), O23-Si3-C18 114.47(14), O23-Si3-C19 103.31(13), O32-Si3-C18 103.15(13), O32-Si3-C19 113.40(14), C18-Si3-C19 110.59(15).

Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $O2n-C2n-C3n-O3n$ betragen $81.6(4)^\circ$ ($n = 1$), $164.6(2)^\circ$ ($n = 2$) und $163.3(2)^\circ$ ($n = 3$). Diese Spanne der realisierten Torsionswinkel von über 80° zeigt eindrucksvoll, dass die Flexibilität – und somit die ideale Anpassung an die Bedürfnisse eines Zentralmetalls – einer 1,2-Diolato-Einheit an einem Fünfring um ein Vielfaches größer sein kann als die an einem Sechsring. Eine Konformationsanalyse der drei Oxolanringe nach *Cremer* und *Pople*^[107] ergibt für den Ring mit der Abfolge O11-C11-C21-C31-C41 eine zwischen einer ${}^{C21}E$ und ${}^{C21}T_{C31}$ liegende Konformation ($Q = 0.385(5) \text{ \AA}$, $\varphi = 81.1(7)^\circ$) und für die beiden anderen eine nahezu ideale ${}^{C3n}T_{C2n}$ -*twist*-Konformation mit den Faltungsparametern $Q = 0.360(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 269.7(6)^\circ$ für $n = 2$ und $Q = 0.345(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 271.8(7)^\circ$ für $n = 3$ (Idealwert für $\varphi = 270^\circ$).

${}^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von **6** in Toluol zeigen zwei Signale für den L-Anhydrothreitlatoliganden und weitere vier für die Kohlenstoff-Atome der Phenylgruppen. Dies lässt den Schluss zu, dass **6** zumindest in Lösung im Mittel D_3 -symmetrisch vorliegt.

Der Vergleich der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie-Daten der Verbindungen **1–6** belegt auch die Möglichkeit, aus den relativen ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der koordinierenden Liganden (CIS) Schlüsse auf den Polymerisationsgrad zu ziehen. Doch ebenso ist ersichtlich, dass ein *coordination induced shift* für die alleinige Anbindung des Siliciums nicht stark ausgeprägt ist. Allein bei den Verbindungen, in denen die Liganden das Silicium-Atom unter Bildung eines Chelatfünfrings koordinieren, also in **4** – zumindest in Lösung – und **5**, ist eine deutliche Tieffeldverschiebung erkennbar.

Tabelle 2.1: Verschiebung der Signale im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (δ) von **1**, **2** und **3**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu den freien Diolen angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind fett dargestellt.

		C1/C2	C3/C6	C4/C5
1	δ	77.5	30.4	21.7
	$\Delta\delta$	1.6	0.4	0.2
2/3	δ	76.9	34.1	24.2
	$\Delta\delta$	1.4	1.1	0.2

Tabelle 2.2: Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von **4**, **5** und **6**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu den freien Diolen angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind fett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgte mit DEPT-135-Spektren.

		C2/C3	C1/C4	C5
4 _{1/2}	δ	80.1	35.2	22.5
	$\Delta\delta$	7.2	4.3	2.7
5	δ	79.2	75.2	–
	$\Delta\delta$	7.8	2.3	–
6	δ	80.0	73.0	–
	$\Delta\delta$	3.7	0.0	–

Aus obiger Untersuchung der Koordination eines Diphenylsiliciumfragments durch 1,2-Diolato-Liganden, die Teil eines Fünf- bzw. Sechsrings sind, wird ersichtlich, dass für die Ausbildung eines einkernigen 1,3-Dioxa-2-silacyclopentans dem Torsionswinkel der Diolato-Einheit eine entscheidende Rolle zukommt. Um dies zu belegen, wurde 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (**25**), ein sterisch anspruchsvolles 1,2-Diol, welches die Ausbildung einer dimeren Struktur nicht ermöglichen und von der idealen gestaffelten Konformation nur schwerlich abweichen sollte, synthetisiert und mit Dichlordiphenylsilan umgesetzt. Selbst nach vier Tagen Erhitzen unter Rückfluss hat weniger als ein Fünftel des Diols reagiert. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ($\delta = -10.9$) belegt jedoch neben freiem Dichlordiphenylsilan zweifelsfrei die Ausbildung eines monomeren Chelatfünfrings analog zu **4** und **5** in Lösung. Es gelang jedoch nicht, das Produkt vom eingesetzten Diol zu trennen und die Koordination des Zentralatoms zu untersuchen.

2.1.8 Umsetzungen von Trichlor- bzw. Trimethoxyphenylsilan mit 1,2,3-Triolen

Ein weiteres Baumuster der Kohlenhydrate und ihrer Derivate sind drei aufeinander folgende Alkoholfunktionen, die Silicium zumindest theoretisch als dreizähliger Chelatligand koordinieren könnten (Abbildung 2.8). So ist von der α -D-Erythrose-Teilstruktur (c) bekannt, dass sie in einem Zweikernkomplex mit β -Mannofuranose das im Periodensystem benachbarte Aluminium(III) sowie weitere Metalle der Oxidationsstufe III koordiniert.^[99]

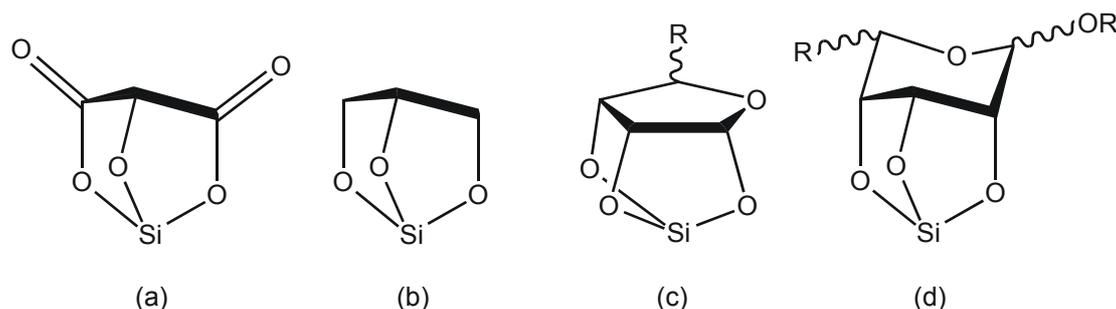


Abbildung 2.8: Mögliche Koordinationsmuster dreizähliger 1,2,3-Triolato-Liganden, die sich von Kohlenhydraten und deren Derivaten ableiten.

Um eine solche Koordination nachzuweisen, wurden verschieden Polyole, die nach Möglichkeit nur das gewünschte Baumuster aufwiesen, mit Trichlor- bzw. Trimethoxyphenylsilan umgesetzt. Reaktionen von Tartronsäure (a) mit Trichlorphenylsilan in THF oder Chloroform belegen zwar mit breiten Signalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta = -57.8$ und $\delta = -64.6$ eine Umsetzung, jedoch lassen sich die Verschiebungen nicht mit letzter Sicherheit bestimmten Spezies zuordnen. Entsprechende Reaktionen mit Glycerin (b) zeigen ausschließlich ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bei $\delta = -58.0$. Da diese in etwa dem Wert von Trimethoxyphenylsilan ($\delta = -53.9$) entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Signale der ^{29}Si -Resonanz von polymeren Verbindungen stammen, deren Geometrie am Silicium kaum von der ideal tetraedrischen abweicht. Diese Annahme wird auch zusätzlich durch die Tatsache bekräftigt, dass bei den Versuchen, die Verbindungen zu isolieren, unlösliche röntgenamorphe Pulver bzw. Gele erhalten werden, die im Massenspektrum unspezifische Fragmentierungsmuster mit relativen Massen (m/z) größer 800 aufweisen.

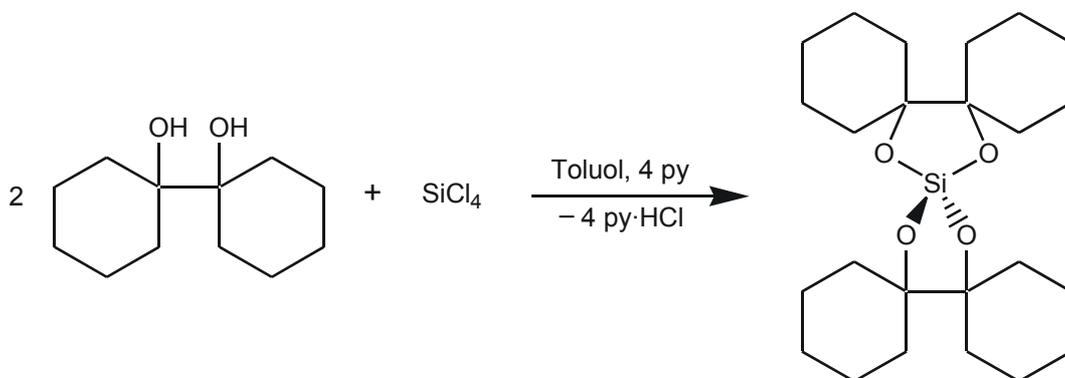
Umsetzungen von D-Ribose (c) bzw. Methyl- β -D-ribopyranosid (d) mit entsprechenden Silanen ohne Basenzugabe bilden ebenfalls nicht trenn- und isolierbare Produktgemische, mit ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von $\delta = -37.0$ bis $\delta = -68.0$. Werden Alkohole als Lösemittel verwendet, ist in den ^{29}Si -NMR-Spektren keine Koordination der eingesetzten Polyole nachzuweisen.

2.2 Spirocyclische Kieselsäureester: Vierfach- versus Fünffachkoordination

2.2.1 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol als Ligand

Im nächsten Schritt werden Verbindungen untersucht, in denen Silicium ausschließlich durch Sauerstoffdonoren von 1,2-Diolato-Liganden koordiniert wird, mit dem Ziel, sich potentiellen biologischen Silicium-Transportformen weiter zu nähern. Für den Fall des vierfach koordinierten Siliciums sind die Kenntnisse über derartige Verbindungen recht dürftig, so dass diese Substanzklasse an sich bereits großes Interesse erweckt. Der bislang einzige strukturell charakterisierte spirocyclische Kieselsäureester eines 1,2-Diols ist *Schomburgs* Bis(tetramethylethyldioxy)silan.^[64]

Für einen ersten Einblick in diese strukturell kaum charakterisierte Substanzklasse wurde 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol in Toluol mit Tetrachlorsilan und Pyridin umgesetzt. Erwartungsgemäß entsteht der entsprechende spirocyclische Kieselsäureester **7**. Das im Vergleich zu Tetramethoxysilan ($\delta = -78.0$) weit ins Tieffeld verschobene ^{29}Si -NMR-Signal von $\delta = -43.7$ deutet eine am Silicium von der ideal tetraedrischen abweichende Umgebung an. Durch Kühlen einer gesättigten Lösung lassen sich in sehr hoher Ausbeute Kristalle von **7** erhalten.



Die Strukturbestimmung belegt die stark von der ideal tetraedrischen abweichende Anordnung um das Zentralatom. **7** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei symmetrisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die beiden Silicium-Atome sind von zwei 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diolato-Liganden koordiniert (Abbildung 2.9); dabei werden die O-Si-O-Winkel innerhalb der Chelatfünfringe auf Winkel kleiner als 100° gestaucht ($\sigma_{109} = 5.70^\circ$ für Si1 und $\sigma_{109} = 7.01^\circ$ für Si2). Der mittlere Si-O-Abstand beträgt in beiden Molekülen $\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.632(11) \pm 0.005 \text{ \AA}$. Die Si-O-C-C-O-Chelatfünfringe besitzen *twist*-Konformation mit beiden Kohlenstoff-Atomen außerhalb der gedachten Ringebene. Trotz der Cyclohexanringe und der damit nicht unerheblichen ekliptischen Wechselwirkungen weichen die Torsionswinkel O-C-C-O um 20° vom idealen Winkel der gestaffelten Konformation von 60° ab. Die Cyclohexansessel hingegen sind kaum verzerrt (Tabelle 2.3).

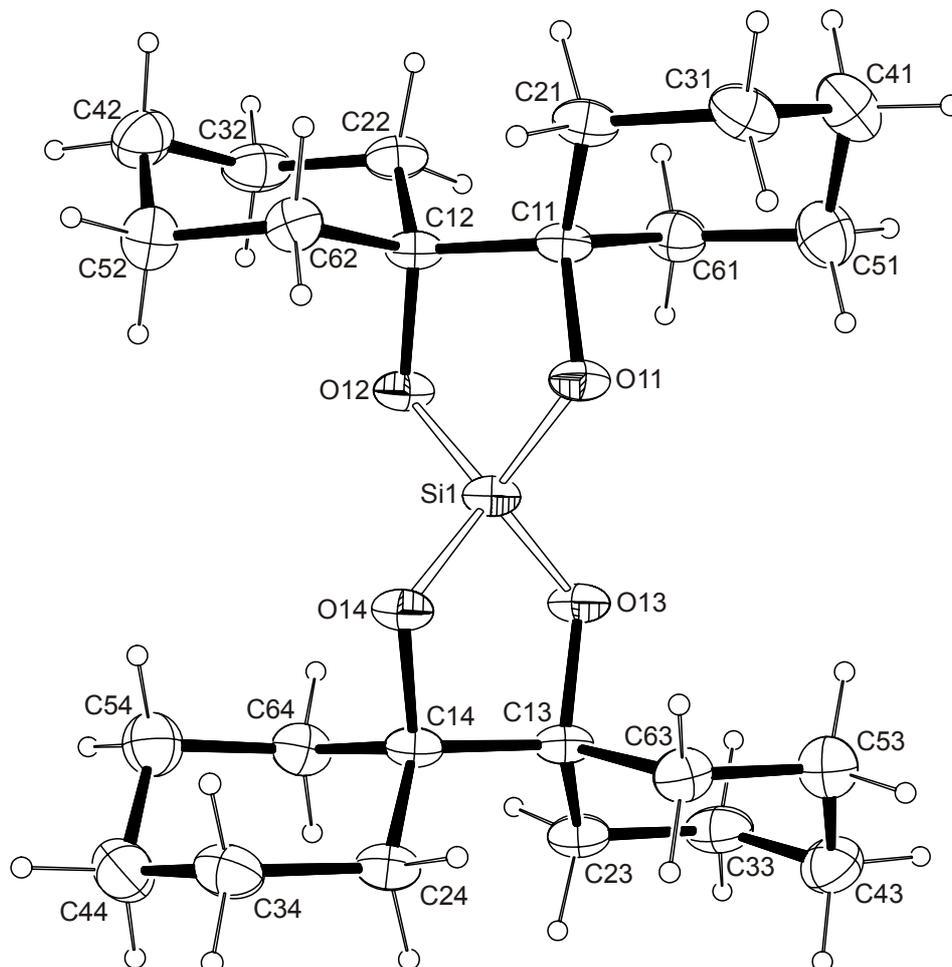


Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2)_2$ in **7**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Si1-O11 1.6311(11), Si1-O12 1.6328(11), Si1-O13 1.6288(12), Si1-O14 1.6343(11), O11-Si1-O12 98.96(6), O11-Si1-O13 118.31(6), O11-Si1-O14 112.09(6), O12-Si1-O13 111.59(6), O12-Si1-O14 118.04(6), O13-Si1-O14 98.98(6); Torsionswinkel der Diolato-Einheiten ($^\circ$): O11-C11-C12-O12 40.14(13), O13-C13-C14-O14 39.72(13); Faltungsparameter:^[107] Si1-O11-C11-C12-O12 $Q = 0.3755(15)$ Å, $\varphi = 88.74(16)^\circ$; Si1-O13-C13-C14-O14 $Q = 0.3729(15)$ Å, $\varphi = 95.14(16)^\circ$.

Tabelle 2.3: Faltungsparameter^[107] der Cyclohexanringe $\text{C}_{1n}\text{-C}_{2n}\text{-C}_{3n}\text{-C}_{4n}\text{-C}_{5n}\text{-C}_{6n}$ in **7** (ideale Sesselkonformation $\theta = 0^\circ$).

n	$Q/\text{Å}$	$\theta/^\circ$	n	$Q/\text{Å}$	$\theta/^\circ$
1	0.567(2)	5.96(19)	5	0.5631(19)	4.38(19)
2	0.5670(19)	4.39(19)	6	0.565(2)	3.1(2)
3	0.5644(19)	3.60(19)	7	0.5668(19)	5.68(19)
4	0.5658(19)	5.69(19)	8	0.566(2)	4.9(2)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **7** in Toluol lässt sich relativ zum freien Diol eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals der an die koordinierenden Sauerstoff-Atome bindenden Kohlenstoff-Atome ausmachen (Tabelle 2.4). Doch bereits an den benachbarten Kohlenstoff-Atomen ist nur noch eine geringfügige Änderung der magnetischen Resonanz bemerkbar.

Dieser ausgeprägte *coordination induced shift* erlaubt es auch, mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die bezüglich anderer Kieselsäureester – wie Tetramethoxysilan – vergleichsweise lange Beständigkeit in mit Wasser versetzter Chloroformlösung über einige Stunden nachzuweisen. Die vermeintliche Hydrolyseresistenz der Si-O-C-Bindung dieses Kieselsäureesters beruht jedoch ausschließlich auf der Abschirmung des Siliciumzentrums durch die hydrophoben Cyclohexanreste.

Tabelle 2.4: Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2)_2$ (**7**). Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu freiem 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (**25**) in Toluol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind fett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgte mit $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektren.

		C1n	C2n/C6n	C3n/C5n	C4n
7	δ	82.3	32.3	26.0	22.2
25	δ	75.7	30.8	26.0	21.9
	$\Delta\delta$	6.6	1.5	0.0	0.3

Die Tatsache, dass bei einer so nahe liegenden Verbindungsklasse – spirocyclische Kieselsäureester von 1,2-Diolen – bislang erst ein Vertreter kristallin isoliert werden konnte,^[64] verdeutlicht die Schwierigkeiten der Synthese entsprechender Verbindungen. Zwar wurden seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts unzählige Versuche unternommen, Diole mit entsprechenden Silicium-Edukten umzusetzen, aber es ergaben sich meist nur schwer charakterisierbare polymere Verbindungen.^[56] Auch im Rahmen dieser Arbeit erfolgten mehrere Versuche, mit offenkettigen Polyolen oder auch mit Cyclohexandiol entsprechende Spirokieselsäureester zu synthetisieren. Doch wiesen die Reaktionslösungen dieser Umsetzungen mit den entsprechenden Silanen im ^{29}Si -NMR meist mehrere breite Signale auf, deren chemische Verschiebungen im Bereich von $\delta = -70$ bis $\delta = -85$ auf (polymere) Kieselsäureester mit nahezu idealer tetraedrischer Sauerstoffumgebung am Silicium hinweisen. Bei Versuchen, die entstandenen Verbindungen zu isolieren, konnten nur gelartige Polymere erhalten werden. Um solche spiro-konfigurierten Bisethylendioxyasilane doch gegenüber polymeren Estern zu bevorzugen, erwiesen sich erneut 1,2-Diole, die Teil eines Fünfrings sind, als ideale Liganden.

2.2.2 Die Synthese und Struktur von Bis(cyclopentylendioxy)silan (**8**)

Tetrachlorsilan und *cis*-1,2-Cyclopentandiol reagieren in Toluol in der Siedehitze unter Bildung von Chlorwasserstoff. Die ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren der Lösung belegen die Entstehung des erwarteten Bis(cyclopentylendioxy)silans $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ (**8**). Das ^{29}Si -NMR-Signal ist wie erwartet aufgrund der verzerrten tetraedrischen Umgebung am Silicium bezüglich Tetramethoxysilan ($\delta = -78.0$) zu tiefem Feld hin verschoben ($\delta = -36.8$) und der Signalsatz des ^{13}C -Spektrums aufgrund der spiro-Struktur verdoppelt (Tabelle 2.5). Für die an die koordinierenden Sauerstoff-Atome gebundenen Kohlenstoff-Atome ist ein *coordination induced shift* $\Delta\delta = 3.5$ bzw. $\Delta\delta = 3.7$ bestimmbar.

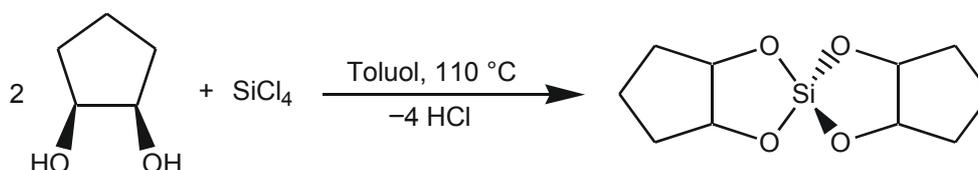


Tabelle 2.5: Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von **8**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu freiem *cis*-1,2-Cyclopentandiol und die von *Boatz* theoretisch berechneten Verschiebungen^[108] angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind fett dargestellt.

		C2/C3	C1/C4	C5
8	δ	77.4/77.6	32.9/33.1	20.7
	$\Delta\delta$	3.5/3.7	2.0/2.2	0.9
B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	δ	85.5/85.7	40.3/40.5	26.0
PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	δ	83.5/83.7	38.9/39.0	25.0

Überraschenderweise zeigt die Einkristallstrukturanalyse der solvensfreien Kristalle, die aus konzentrierten toluolischen Lösungen bei 4 °C in hoher Ausbeute isoliert werden konnten, nicht die erwartete Spiroverbindung **8**, sondern die Molekülstruktur eines dimeren Kieselsäureesters (Abbildung 2.10). Eine Modifikation höherer Dichte (α -**8**₂) lässt sich durch Sublimation der aus der Lösung gewonnenen Kristalle (β -**8**₂) erhalten.

Die β -Phase kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, die kristallographische Inversionssymmetrie besitzen. Ungewöhnlich ist, dass die beiden Silicium-Atome fünffach koordiniert vorliegen. Somit unterscheidet sich **8**₂ von den vierfach koordinierten Dimeren der Cyclohexan- und -pentandiolester **1–4**.

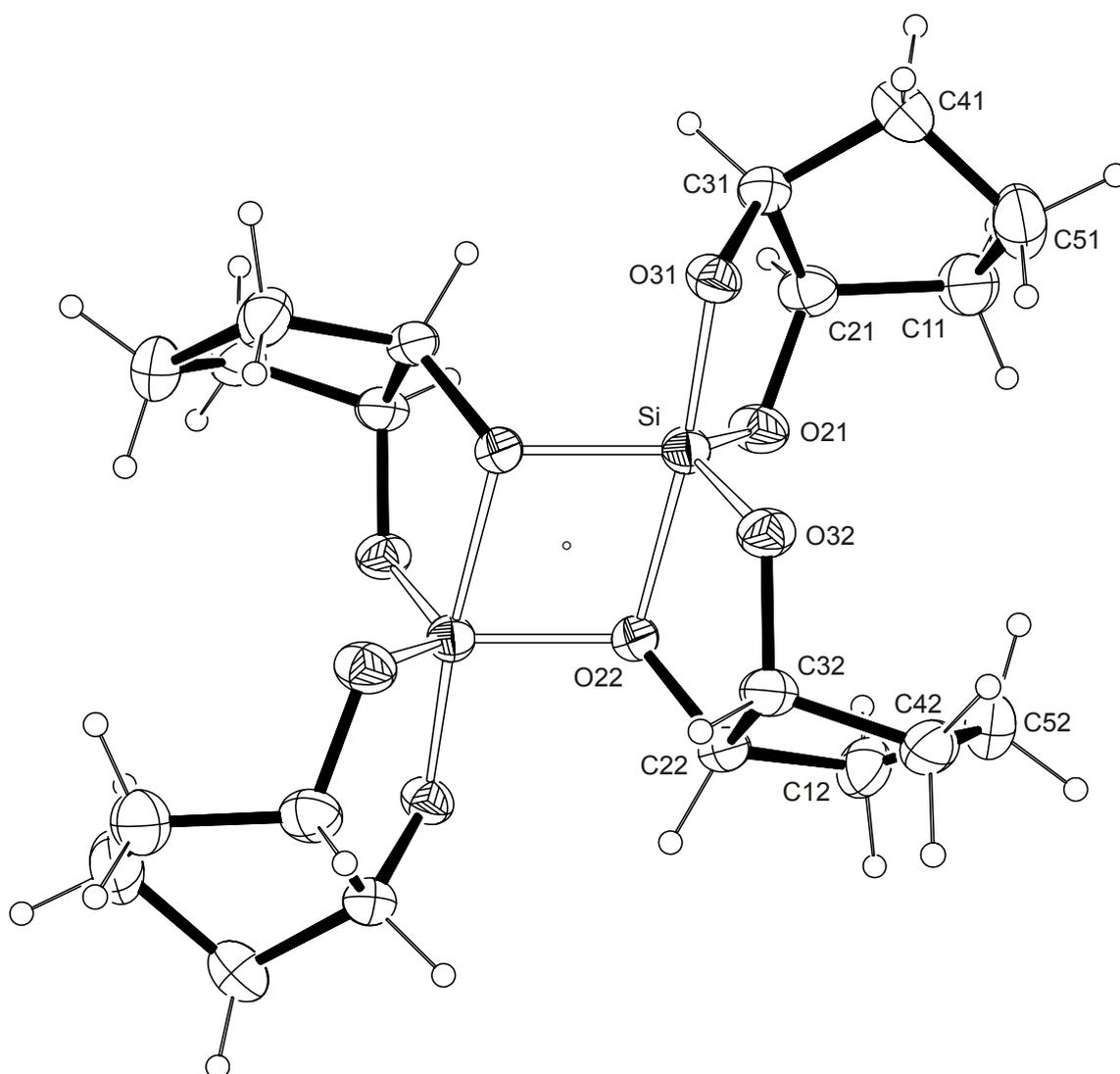


Abbildung 2.10: Molekülstruktur von $\beta\text{-8}_2$ (ORTEP-Darstellung). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Molekül besitzt kristallographische C_i -Symmetrie; das Inversionszentrum ist durch einen Kreis angedeutet. Winkel am Silicium ($^\circ$): O21-Si-O22 87.07(7), O21-Si-O31 94.91(7), O21-Si-O32 124.63(8), O21-Si-O22ⁱ 116.18(7), O22-Si-O31 174.36(7), O22-Si-O32 85.57(6), O22-Si-O22ⁱ 76.09(6), O31-Si-O32 97.58(7), O22ⁱ-Si-O31 98.31(7), O22ⁱ-Si-O32 114.92(7); Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Die Koordination am Silicium in $\beta\text{-8}_2$ entspricht der einer bezüglich der Winkel kaum verzerrten trigonalen Bipyramide mit einer Abweichung von der idealen Geometrie auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate von 7.1 %. Die Koordinationspolyeder sind kantenverknüpft und der Si-Si-Abstand beträgt 2.8814(10) Å (kantenverknüpfte Oktaeder im Stishovit:^[109] 2.665 Å). Des Weiteren ist die große Bandbreite der realisierten Sauerstoff-Silicium-Abstände $d = 1.64\text{--}1.93$ Å (Tabelle 2.6) auffällig. Die zwei längeren Si-O-Kontakte ($d = 1.73$ Å bzw. $d = 1.93$ Å) bestehen zwischen den beiden Silicium-Atomen und dem verbrückenden Sauerstoff-Atom O22. Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten O2n-C2n-C3n-O3n betragen $11.8(2)^\circ$ ($n = 1$) bzw. $-27.3(2)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.6: Abstände (Å) und Torsionswinkel (°) in den Dimeren $\alpha\text{-}\mathbf{8}_2$ und $\beta\text{-}\mathbf{8}_2$ aus den Röntgenstrukturanalysen sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen.^[108] In Klammern stehen jeweils die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Dezimalstelle. Weiter ist noch die prozentuale Abweichung der Siliciumumgebung von der idealen trigonalen Bipyramide auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate angegeben.

	$\alpha\text{-}\mathbf{8}_2$	$\beta\text{-}\mathbf{8}_2$	DFT ^[108]
Si-O32	1.6431(18)	1.6413(15)	1.664
Si-O21	1.6458(17)	1.6505(15)	1.673
Si-O31	1.6613(17)	1.6719(14)	1.686
Si-O22 ⁱ	1.7247(17)	1.7264(14)	1.754
Si-O22	1.9545(17)	1.9291(14)	1.971
O21-C21-C31-O31	-5.0(3)	11.8(2)	0.69
O22-C22-C32-O32	-24.6(2)	-27.3(2)	-22.07
TBP \rightarrow SP	8.7 %	7.1 %	10.2 %

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$.

Die sich bildenden Chelatfünfringe Si-O2n-C2n-C3n-O3n besitzen eine zwischen einer *envelope* und einer *twisted* liegende Konformation mit einer geringen Faltungsamplitude: ^{C31}E verzerrt in Richtung ^{C31}T_{O31} bzw. ^{C22}E in Richtung ^{C22}T_{O22}. Der verbrückende Cyclopentandiolatoring liegt in einer Briefumschlagkonformation mit C42 als dem aus der Ebene ragenden Atom vor, der andere in einer ^{C51}T_{C41}-Konformation (Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7: Faltungsamplitude Q (Å) und Phasenwinkel φ (°) der Chelatfünf- und Cyclopentanringe in den Dimeren $\alpha\text{-}\mathbf{8}_2$ und $\beta\text{-}\mathbf{8}_2$ nach *Cremer* und *Pople*^[107] aus den Röntgenstrukturanalysen sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen^[108] in angegebener Aufstellung. In Klammern steht jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	$\alpha\text{-}\mathbf{8}_2$	$\beta\text{-}\mathbf{8}_2$	DFT ^[108]
Q			
Si-O21-C21-C31-O31	– ^[a]	0.1184(19)	– ^[a]
Si-O22-C22-C32-O32	0.257(2)	0.2822(18)	0.2450
C11-C21-C31-C41-C51	0.405(3)	0.411(2)	0.4020
C12-C22-C32-C42-C52	0.392(3)	0.396(2)	0.3879
φ			
Si-O21-C21-C31-O31	– ^[a]	295.9(7)	– ^[a]
Si-O22-C22-C32-O32	60.1(4)	62.1(3)	53.3
C11-C21-C31-C41-C51	149.5(4)	131.6(3)	143.0
C12-C22-C32-C42-C52	290.6(4)	286.4(3)	293.6

^[a] Mittelwert der innercyclischen Torsionswinkel < 5°.

Auch DFT-Rechnungen bestätigen die im Festkörper gefundene Form als ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche.^[108] Die Bindungslängen, Winkel und Faltungsparameter korrelieren bei geringen Abweichungen mit den im Beugungsexperiment gefundenen (Tabelle 2.6 und 2.7). Insbesondere der signifikante Längenunterschied einer der fünf Bindungen ist nicht in Packungseffekten begründet, vielmehr weist er auf die treibende Kraft der Dimerisierung hin. Die längere Bindung besteht nicht entlang der gedachten Ebene, die das Dimer in die beiden Monomere trennt und deren Spur in Abbildung 2.10 senkrecht verläuft. Stattdessen ist sie eine der vier Bindungen der Spiroverbindung **8** vor der Dimerisierung. So scheint ein Abbau von Ringspannung des SiO₂C₂-Chelatrings die Bildung des Dimers **8**₂ zu forcieren.

Jedoch gelingt es selbst in hoher Konzentration und bei tiefen Temperaturen (bis -90 °C) nicht, die dimere Spezies **8**₂ NMR-spektroskopisch in Lösung nachzuweisen. Eine Erklärung hierfür liefern die Energiewerte¹ der DFT-Rechnungen auf B3LYP/cc/pVTZ//B3LYP/6-31G(b)-Niveau,^[108] gemäß derer das Dimer bezüglich zweier Monomere mit 28.34 kJ mol⁻¹ endotherm und die Aktivierungsbarriere mit 49.08 kJ mol⁻¹ für die Dissoziation relativ niedrig ist. Offensichtlich übertrifft einerseits die Gitterenergie der dimeren Spezies die der monomeren um einen genügend hohen Betrag, um so die Kristallisation des Dimers zu favorisieren. Andererseits sind die Lösemittel Pentan, Toluol und Chloroform nicht in der Lage, diesen Energiebeitrag in Lösung durch etwaige, den van der Waalsschen Kräften im Kristall entsprechende Wechselwirkungen mit dem Dimeren zu kompensieren. So ist in Lösung nur das aufgrund von Energie und Entropie bevorzugte Monomere nachweisbar.

Versuche, das Monomer **8** kristallin zu erhalten, scheiterten. Bei der Sublimation der β -Phase wird eine weitere dimere Modifikation feinkristallin erhalten, die eine geringfügig niedrigere Dichte aufweist (α -**8**₂). Die Metrik ist ebenfalls monoklin und die Raumgruppe $P2_1/c$. Zwei Moleküle mit kristallographischer Inversionssymmetrie befinden sich in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur unterscheidet sich nur unwesentlich von β -**8**₂, so dass auf eine Abbildung verzichtet wird. Die Umgebung des Siliciums weicht etwas mehr von der idealen trigonalen Bipyramide ab und der Si-Si-Abstand ist mit 2.9014(13) Å nur wenig länger als in der β -Modifikation. Auch die Si-O-Abstände und -Winkel entsprechen den in der β -Phase gefundenen und in DFT-Rechnungen bestimmten (Tabelle 2.6). Selbst die Konformation der Chelat- und Cyclopentanringe stimmt fast mit denen in β -**8**₂ überein (Tabelle 2.7). Allein der nicht verbrückende Ligand mit der Abfolge C11-C21-C31-C41-C51 besitzt in der α -Phase eine zwischen einer ^{C51}E und ^{C51}T_{C11} liegende Konformation im Gegensatz zur ^{C51}T_{C41}-Konformation in der β -Phase. Die theoretischen Berechnungen ergeben eine Faltung dieses Cyclopentanrings, die zwischen beiden liegt (Tabelle 2.7).

¹ Energiewerte aus DFT-Rechnungen sind im Allgemeinen auf zwei Nachkommastellen angegeben. Eine Bewertung wird bei *Boatz*^[108] vorgenommen.

Mit schonenden Ionisierungsmethoden, wie CI und FAB, lassen sich auch in den Massenspektren die Molekülmassen der Dimeren $\alpha\text{-8}_2$ und $\beta\text{-8}_2$ nachweisen.

Die Reinheit der beiden auf oben beschriebene Arten gewonnenen Modifikationen lässt sich anhand der Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme bis auf eine Genauigkeit von 5 % Fremdphasenanteil bestätigen. Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung der beiden Modifikationen sind in Abbildung 6.1 und 6.2 dargestellt. Güteparameter und Angaben zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme finden sich in Tabelle 6.5.

Die α -Phase wird ebenso erhalten, wenn Proben von $\alpha\text{-8}_2$ bzw. $\beta\text{-8}_2$ geschmolzen werden und die 150 °C-Schmelzen sowohl langsam im Sandbad abgekühlt als auch auf 0 °C abgeschreckt werden. Dies ergaben die Auswertungen der Pulverdiffraktogramme der entsprechenden Proben.

Differenzkalorimetrische Untersuchungen (DSC) der β -Modifikation belegen den gefundenen Schmelzbereich von 100–102 °C. Zudem zeigen sie, dass $\beta\text{-8}_2$ ohne vorherige Phasenumwandlung schmilzt. Es ist ein einziger endothermer Effekt mit einer *Onset*-Temperatur von 93.0 °C und einem Maximum bei 101.6 °C auszumachen (Abbildung 2.11).

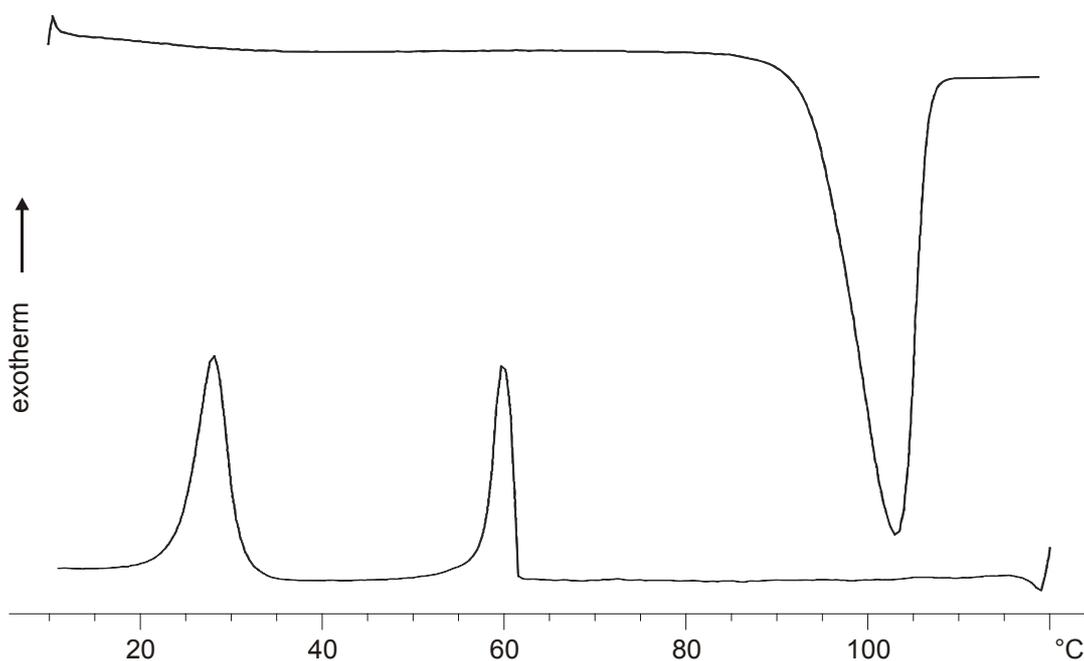


Abbildung 2.11: Ausgewählte DSC-Aufheiz- (oben) und Abkühlkurve (unten) von $\beta\text{-8}_2$ (Heiz- bzw. Abkühlrate: 5 K min⁻¹).

Temperaturabhängige Diffraktogramme zeigen, dass die Probe ab dieser Temperatur röntgenamorph wird, sich also eine Schmelze bildet. Die Differenz der Schmelzenthalpie und der Dimerisierungsenergie von $\beta\text{-8}_2$ beträgt bezogen auf das Dimer 66(3) kJ mol⁻¹. Die Abkühlkurve lässt erkennen, dass die Schmelze bis auf 60 °C (*Onset* 62.3 °C, Maximum 59.8 °C), zum Teil aber auch bis auf die Umgebungstemperatur unterkühlt werden kann.

Auffällig ist ein kurz nach der Kristallisationswärme auftretender zweiter exothermer Effekt, der sich im günstigsten, dem in Abbildung 2.11 dargestellten Fall (*Onset* 31.7 °C, *Maximum* 28.3 °C) deutlich von der Kristallisation abhebt. Jedoch wurde vor allem bei Abkühlraten größer als 5 K min⁻¹ beobachtet, dass die beiden *Peaks* nahezu verschmelzen. Aufgrund der starken Abweichung der einzelnen Messungen wird von der Angabe eines Energiewerts für die Kristallisationswärme abgesehen. Je nach Vorgeschichte – der Zeitspanne, in der die Probe isotherm in der Schmelze gehalten wurde und der Höhe der Maximaltemperatur – betragen die Abweichungen bis zu 100 % der bestimmten Einzelwerte. Mit jedem weiteren Aufheizen nimmt der zum Schmelzen benötigte Wärmebetrag ab. Ähnliche Beobachtungen ergeben sich auch bei der α -Modifikation. Der optisch bestimmte Schmelzpunkt liegt geringfügig unter dem der β -Modifikation und lässt sich durch die DSC-Messung bestätigen (*Onset* 91.7 °C, *Maximum* 98.8 °C). Nicht verwunderlich ist, dass die Abkühlkurven denen der β -Modifikation gleichen und identische Effekte mit jedem neuen Heiz- und Abkühlzyklus beobachtet werden.

Um der Frage nach der molekularen Struktur der Schmelze und dem Grund des zweiten exothermen Effekts beim Abkühlen nachzugehen, wurden temperaturabhängig ²⁹Si-Festkörper-MAS-Spektren aufgenommen (Abbildung 2.12). Die Messung bei 25 °C und die Kontrollmessung bei 80 °C zeigen deutlich eine im Vergleich zur Lösung stark ins Hochfeld verschobene Siliciumresonanz von $\delta = -94.7$ (α -**8**₂) bzw. $\delta = -94.6$ (β -**8**₂), die eindeutig für das Vorliegen eines durch Sauerstoff fünffach koordinierten Siliciums spricht. In der Schmelze (bei 120 °C) liegt jedoch wie erwartet ausschließlich monomeres **8** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -37.4$ vor. Nach dem Abkühlen der Probe auf 25 °C im rotierenden MAS-Rotor ($\nu = 5$ kHz) ist neben dem immer noch vorliegenden Monomer auch ein sehr breites Signal $\delta = -65$ bis $\delta = -85$ auszumachen, welches polymeren Kieselsäureestern mit verzerrter tetraedrischer Umgebung zugeordnet werden kann. Die Bildung solcher polymerer Ester erklärt auch das Abnehmen der Schmelzwärmen in den DSC-Messungen mit jedem weiteren Aufheizen. Nach 24 h ist das Spektrum dieser im Rotor belassenen Probe nach wie vor unverändert und zeigt keine Anzeichen einer dimeren Spezies. Das Pulverdiffraktogramm der aus dem Rotor entnommenen Probe belegt jedoch als einzige kristalline Spezies die α -Modifikation. Diverse Versuche, in 5 °-Schritten temperiert Pulverdiffraktogramme aufzunehmen und im Bereich von 60–30 °C eine neue, womöglich monomere Modifikation zu identifizieren, zeigen beim Abkühlen der Schmelze von **8** als erste entstehende kristalline Modifikation α -**8**₂. Allem Anschein nach ist der anhand von DSC-Messungen auszumachenden Temperaturbereich von 60–30 °C zu gering, um eine unter Umständen metastabile monomere Modifikation zu isolieren bzw. in dem unvermeidlichen Temperaturgradienten des Markröhrchens zu halten.

Tabelle 2.8: Verschiebung der Signale in ^{29}Si -NMR-Spektren (δ) von **8** und **8₂**. Dazu sind jeweils die theoretisch berechneten Verschiebungen^[108] angegeben.

	Lösung	Festkörper/ Schmelze	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d) ^[108]	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d) ^[108]
8	-36.8	-37.4	-39.5	-30.4
8₂			-97.2	-88.7
α - 8₂		-94.6		
β - 8₂		-94.7		

Ein weiterer Befund verdeutlicht die in theoretischen Rechnungen von *Boatz*^[108] belegte exotherm verlaufende Polymerisation. Werden von kräftig zerriebenen Proben der α - und β -Modifikationen ^{29}Si -Festkörper-MAS-Spektren aufgenommen, zeigt sich in den Spektren eine Verschiebung von $\delta = -80$ mit einer relativ großen Halbwertsbreite von 150 Hz (Abbildung 2.12). Diese zeugt von nahezu ideal tetraedrisch koordiniertem Silicium (Tetramethoxysilan: $\delta = -78.0$), so dass auf die Ausbildung eines polymeren vierfach koordinierten Kieselsäureesters geschlossen werden kann, der allerdings keine definierte Fernordnung besitzt und röntgenamorph ist. In den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen konnten nur die Reste der entsprechenden dimeren Modifikation nachgewiesen werden, die auch in den NMR-Spektren zu sehen sind. Allem Anschein nach genügt schon die Reibung in einer Reibschale als Aktivierungsenergie zur Polymerisation.

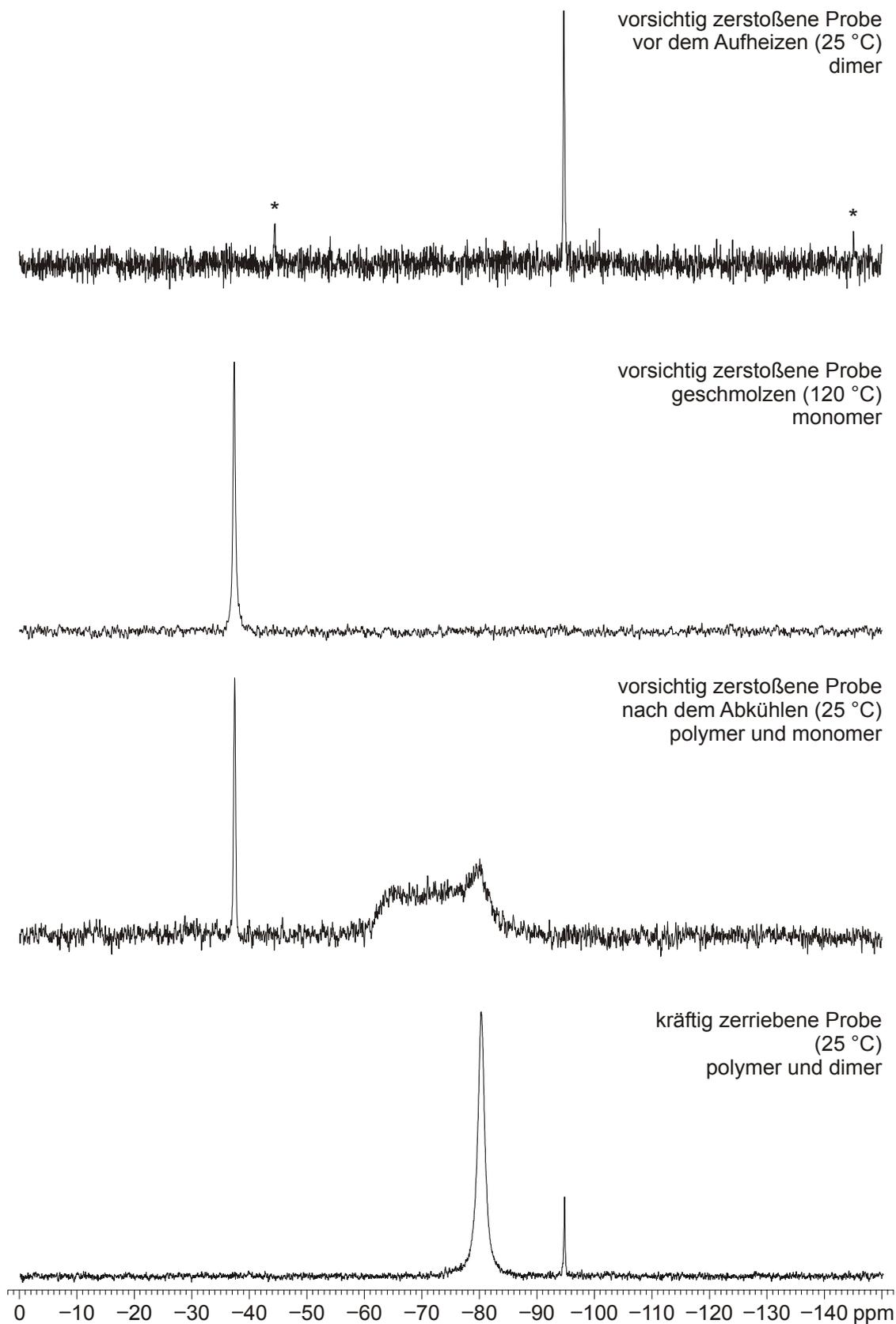
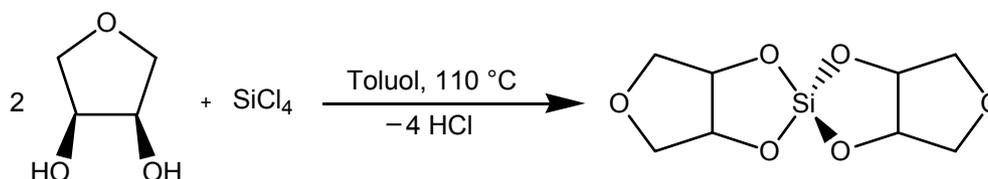


Abbildung 2.12: Temperaturabhängige ^{29}Si -Festkörper-MAS-Spektren von $\beta\text{-8}_2$ und der Vergleich mit einer entsprechenden zerriebenen Probe. Mit * sind Rotationsseitenbanden gekennzeichnet. Die Spektren von $\alpha\text{-8}_2$ unterscheiden sich nicht von den abgebildeten der β -Modifikation.

2.2.3 Die Synthese und Struktur von Bis(oxolanylendioxy)silan (**9**)

Der Ersatz des *cis*-1,2-Cyclopentandiols durch das oxa-substituierte Analogon *cis*-3,4-Oxolandiolf (Anhydroerythritol) ergibt bei theoretischen Berechnungen^[108] mit $12.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ bezüglich eines Monomers eine im Vergleich zu **8**₂ geringere Dimerisierungsenergie (Aktivierungsenergie $82.18 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Reaktionslösungen der Umsetzung von Tetrachlorsilan mit zwei Äquivalenten Anhydroerythritol belegen mit einer ²⁹Si-NMR-Resonanz von $\delta = -36.7$ das Entstehen des monomeren Spirosilans **9**. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen einen aufgrund der spiro-Struktur verdoppelten Signalsatz (Tabelle 2.9). Der *coordination induced shift* der an die koordinierenden Sauerstoff-Atome gebundenen Kohlenstoff-Atome ist mit $\Delta\delta = 6.2$ bzw. $\Delta\delta = 6.3$ deutlich ausgeprägt.

Tabelle 2.9: Verschiebung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum (δ) von **9**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu freiem *cis*-3,4-Oxolandiolf und die theoretisch berechneten Verschiebungen^[108] angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind fett dargestellt.

		C2/C3	C1/C4
9	δ	77.6/77.7	74.9/75.0
	$\Delta\delta$	6.2/6.3	2.0/2.1
B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	δ	84.5/84.4	80.4/80.3
	δ	82.6/82.5	78.5/78.4

Versuche, den Kieselsäureester des Anhydroerythritols zu kristallisieren, führten zur Isolierung von insgesamt vier polymorphen Modifikationen. Drei Modifikationen, die nach fallender Dichte α -**9**, β -**9**, γ -**9** benannt werden, zeigen die ursprünglich erwartete monomere Molekülstruktur. Die vierte, **9**₂, liegt als Dimer mit pentakoordinierten Silicium-Atomen vor.

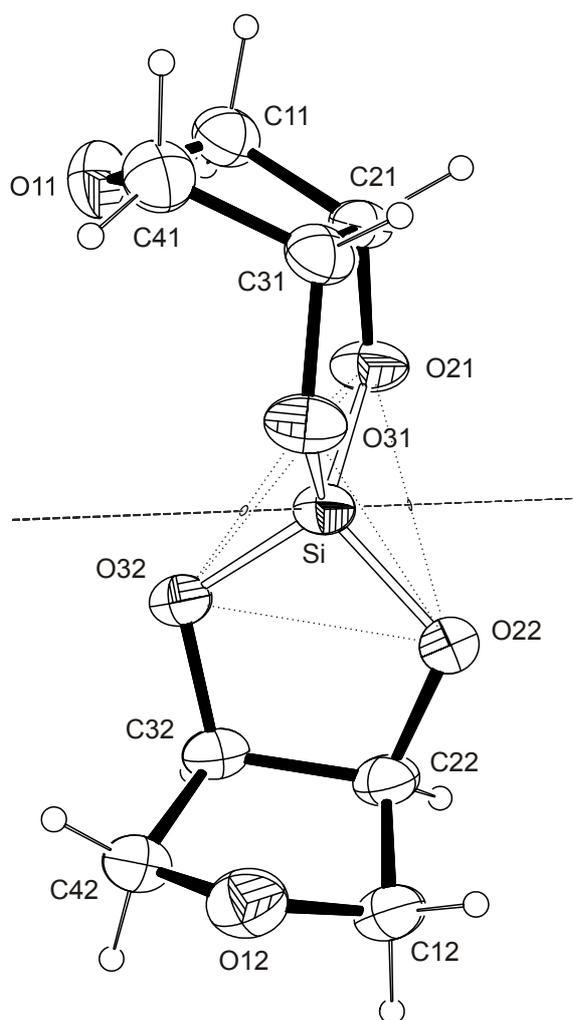


Abbildung 2.13: Molekülstruktur von α -9 (ORTEP-Darstellung). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Tetraeder um das Silicium-Atom ist gepunktet und die C_2 -Achse gestrichelt angedeutet.

Die Modifikation α -9, die aus bei Raumtemperatur gesättigten toluolischen Lösungen durch Abkühlen auf 4 °C erhalten wird, kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von α -9 ist in Abbildung 2.13 dargestellt, diese ist für alle drei monomeren Modifikationen repräsentativ. Zwei Anhydroerythritol-Liganden koordinieren ein zentrales Silicium-Atom über ihre *cis*-ständige Diolato-Funktion und bieten dem Silicium eine stark verzerrte tetraedrische Sauerstoffumgebung ($\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.625(2) \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\sigma_{109} = 6.12^\circ$). Dabei ist der Torsionswinkel (Tabelle 2.10) der koordinierenden Diolato-Einheit nahezu Null und die Si-O-C-C-O-Chelatfünfringe sind fast planar. Die Oxolanringe $O1n-C1n-C2n-C3n-C4n$ liegen in einer E_{O1n} -Briefumschlagkonformation vor, wobei die Sauerstoff-Atome der Oxolanringe in Richtung Silicium zeigen. Das Molekül besitzt annähernd nicht-kristallographische C_2 -Symmetrie. Unter Annahme dieser Molekülsymmetrie wurden auch die theoretischen Berechnungen durchgeführt.^[108]

Tabelle 2.10: Abstände (Å) und Winkel (°) in α -**9**, β -**9** und γ -**9** aus den Röntgenstrukturanalysen sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen^[108]. In Klammern steht jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	α - 9	β - 9	γ - 9	DFT ^[108]
Si-O21	1.6277(18)	1.6243(10)	1.6227(13)	1.653
Si-O22	1.6290(15)	1.6315(10)	1.6308(13)	1.652
Si-O31	1.6185(15)	1.6144(10)	1.6209(15)	1.652
Si-O32	1.6245(14)	1.6226(10)	1.6253(14)	1.653
O21-Si-O22	114.27(7)	112.91(5)	114.26(7)	114.61
O21-Si-O31	99.05(9)	99.58(5)	99.06(7)	98.10
O21-Si-O32	113.64(7)	115.18(5)	114.91(7)	115.34
O22-Si-O31	114.34(8)	115.91(5)	115.76(8)	115.34
O22-Si-O32	98.73(7)	98.40(5)	98.49(7)	98.10
O31-Si-O32	117.74(7)	115.77(5)	115.34(7)	116.34
O21-C21-C31-O31	-0.8(2)	-1.07(13)	0.45(19)	0.13
O22-C22-C32-O32	-1.20(19)	-3.34(13)	5.84(19)	0.13

Tabelle 2.11: Vergleich der Faltungsamplitude Q (Å) und Phasenwinkel φ (°) der Oxolanringe von α -**9**, β -**9** und γ -**9** aus den Röntgenstrukturanalysen mit den entsprechenden Werten der DFT-Berechnungen.^[108] In Klammern steht jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	α - 9	β - 9	γ - 9	DFT ^[108]
Q				
O11-C11-C21-C31-C41	0.411(2)	0.3980(15)	0.398(2)	0.390
O12-C12-C22-C32-C42	0.386(2)	0.3941(15)	0.386(2)	0.390
φ				
O11-C11-C21-C31-C41	180.4(3)	179.0(2)	178.6(3)	179.4
O12-C12-C22-C32-C42	187.3(3)	175.5(2)	178.9(3)	179.4

Die β -Modifikation entsteht bei der Sublimation der α -Modifikation oder beim Abkühlen der Schmelzen von **9**. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Bislang nicht zu reproduzieren ist die Isolierung von γ -**9**, das durch Umkristallisation aus siedendem Acetonitril erhalten wurde. Es kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Jedoch unterscheiden sich die beiden letztgenannten Modifikationen in der Packung der Moleküle (Abbildung 6.16 und 6.17) und auch in den Achslängen (Tabelle 6.12). Die Molekülstrukturen selbst weisen nur unerhebliche Unterschiede zu der in Abbildung 2.13 dargestellten α -Modifikation auf. Dies verdeutlichen auch die Gegenüberstellung der Bindungslängen und -winkel sowie der Vergleich mit den Werten der theoretisch berechneten Struktur in Tabelle 2.10. Wie in α -**9** ist das Zentralatom Silicium stark verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben (β -**9**:

$\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.623(1) \pm 0.006 \text{ \AA}$, $\sigma_{109} = 6.28^\circ$; $\gamma\text{-}\mathbf{9}$: $\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.625(1) \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\sigma_{109} = 6.11^\circ$). Ebenso kennzeichnend sind die planaren Si-O-C-C-O-Chelatfünfringe und die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten nahe 0° . Auch die Faltung der Oxolanringe $\text{O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n$ entspricht der in der α -Modifikation. Ein Vergleich der Faltungsparameter ist in Tabelle 2.11 zusammengestellt.

Die höchste Dichte weist die dimere Modifikation $\mathbf{9}_2$ auf. Sie bildet sich wie $\alpha\text{-}\mathbf{9}$ durch Kristallisation aus Toluol bei 4°C . Um zu erklären, wie die laut DFT-Rechnungen^[108] energetisch höher liegende dimere Modifikation isoliert werden kann, müssen demnach zwei Annahmen gelten: Erstens besitzt $\mathbf{9}_2$ im gewählten Lösemittel Toluol eine geringere Löslichkeit als $\alpha\text{-}\mathbf{9}$; zweitens erfolgt die Kristallisation des Dimeren $\mathbf{9}_2$ langsamer als die des Monomeren $\alpha\text{-}\mathbf{9}$. Die Beobachtung, dass $\alpha\text{-}\mathbf{9}$ trotz der geringeren Löslichkeit der anderen Phase kristallisiert, gibt dahingehend Sinn, als dass $\mathbf{9}_2$, wie Tieftemperatur-NMR-Messungen bis -90°C zeigen, in Lösung – analog zu der entsprechenden Cyclopentandiol-Verbindung $\mathbf{8}_2$ – monomer vorliegt, und das Dimere erst in einem vorgelagerten Gleichgewicht gebildet werden muss. Unter diesen beiden Voraussetzungen lassen sich also Lösungen herstellen, die bezüglich $\alpha\text{-}\mathbf{9}$ gesättigt, aber bezüglich $\mathbf{9}_2$ übersättigt sind. Für die Praxis bedeutet dies, eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von $\mathbf{9}$ herzustellen, nach einigen Tagen bei 4°C kristallisiertes $\alpha\text{-}\mathbf{9}$ vollständig zu entfernen und einige Wochen später $\mathbf{9}_2$ phasenrein zu isolieren.

$\mathbf{9}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, die kristallographische Inversionssymmetrie besitzen. Die Kristallstrukturanalyse von $\mathbf{9}_2$ zeigt dasselbe Si_2O_8 -Grundgerüst wie in $\mathbf{8}_2$, jedoch mit einer anderen Anordnung der nicht verbrückenden Liganden. Diese lässt sich im Gegensatz zu den *syn* stehenden Cyclopentanringen in $\mathbf{8}_2$ als schaufelradförmig bzw. *anti* beschreiben. Theoretische Berechnungen ergeben, dass im Falle des Anhydroerythritol-Liganden die kristallin erhaltene *anti*- nur geringfügig stabiler ist als die theoretisch denkbare *syn*-Konfiguration.^[108] Die in Abbildung 2.14 dargestellte Molekülstruktur zeigt die beiden Silicium-Atome fünffach nahezu ideal trigonal-bipyramidal koordiniert. Der Abstand der beiden Silicium-Zentren der kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden beträgt $2.8990(13) \text{ \AA}$.

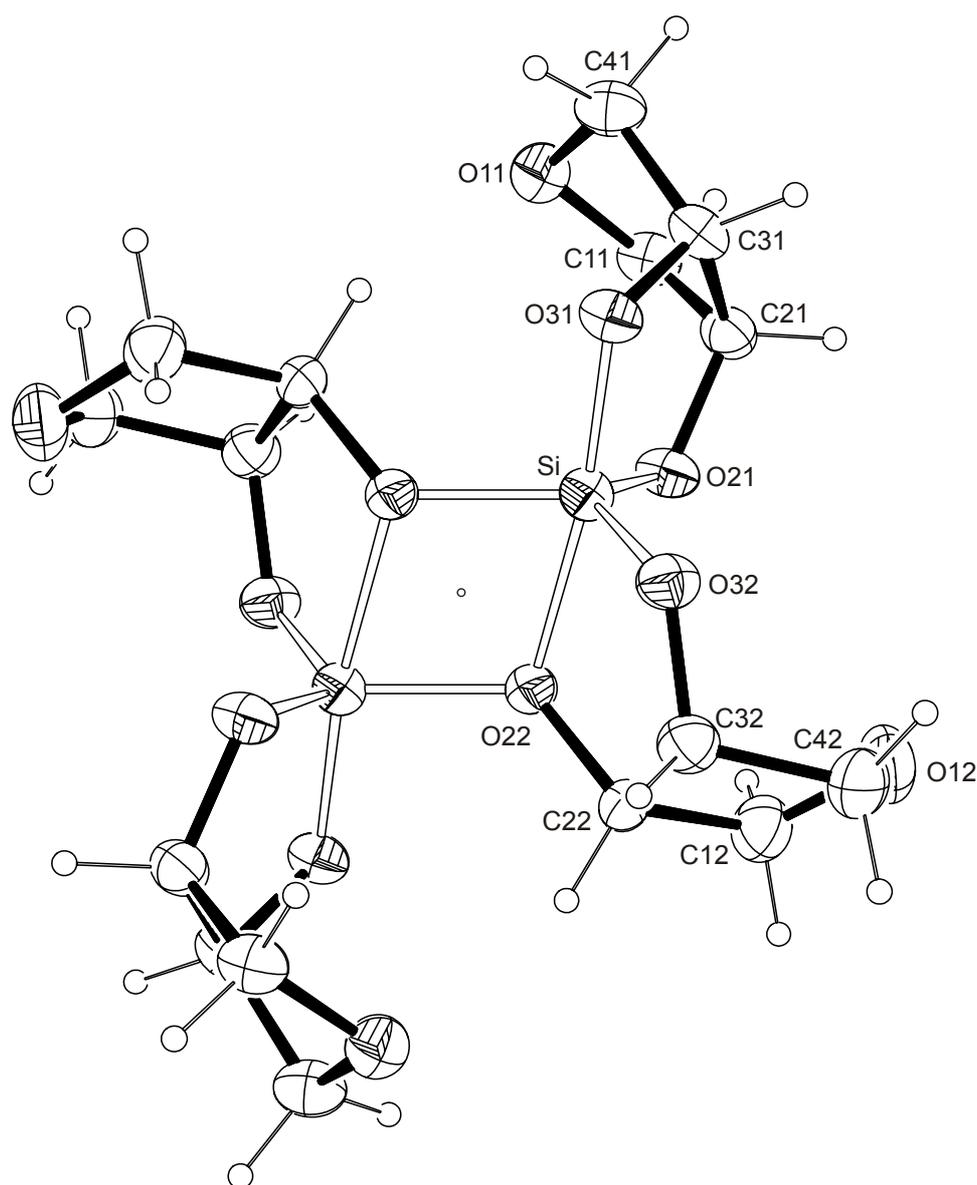


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von **9₂** (ORTEP-Darstellung). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Molekül besitzt kristallographische C_i -Symmetrie; das Inversionszentrum ist durch einen Kreis angedeutet. Winkel am Silicium (°): O21-Si1-O22 87.76(8), O21-Si1-O31 95.06(8), O21-Si1-O32 123.20(10), O21-Si1-O22ⁱ 118.00(9), O22-Si1-O31 172.35(9), O22-Si1-O32 85.34(8), O22-Si1-O22ⁱ 75.38(8), O31-Si1-O32 98.96(9), O22ⁱ-Si1-O31 97.04(9), O22ⁱ-Si1-O32 114.39(9); Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Analog zu **8₂** fällt der große Unterschied der Sauerstoff-Silicium-Abstände $d = 1.64\text{--}1.93 \text{ \AA}$ (Tabelle 2.12) auf sowie die Tatsache, dass der längste Si-O Kontakt eine der vier Bindungen der Spiroverbindung **9** vor der Dimerisierung war. Dies bestätigt die Annahme, der Abbau von Ringspannung innerhalb des SiO_2C_2 -Chelatrings treibe die Dimerisierung bzw. letztendlich die Polymerisation solch gespannter Kieselsäureester an. Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ betragen $-2.8(3)^\circ$ ($n = 1$) bzw. $-16.8(3)^\circ$ ($n = 2$). Diese sind deutlich kleiner als in dem Cyclopentan-Analogon **8₂** und kommen denen der monomeren Struktur **9** näher.

Tabelle 2.12: Abstände (Å) und Torsionswinkel (°) in $\mathbf{9}_2$ aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen^[108]. In Klammern steht jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle. Weiter ist noch die prozentuale Abweichung der Siliciumumgebung von der idealen trigonalen Bipyramide auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate angegeben.

	$\mathbf{9}_2$	DFT ^[108]
Si1-O32	1.6412(19)	1.662
Si1-O21	1.6502(15)	1.672
Si1-O31	1.6665(18)	1.689
Si1-O22 ⁱ	1.7316(17)	1.754
Si1-O22	1.9288(18)	1.963
O21-C21-C31-O31	-2.8(3)	-6.59
O22-C22-C32-O32	-16.8(3)	-12.01
TBP → SP	8.6 %	7.1 %

Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, -y, -z.

Der nicht verbrückende Chelatfünfring Si-O21-C21-C31-O31 ist analog den monomeren Modifikationen nahezu planar; der Chelatfünfring Si-O22-C22-C32-O32 besitzt im Gegensatz zu den Modifikationen von $\mathbf{8}_2$ eine Briefumschlagkonformation mit dem verbrückenden Sauerstoff-Atom O22 als dem aus der Ebene ragenden Atom. Die beiden Oxolanringe liegen in einer Briefumschlagkonformation mit *exo*-ständigem Ring-Sauerstoff-Atom vor. Einen Vergleich der Faltungsparameter mit den theoretisch berechneten bietet Tabelle 2.13.

Tabelle 2.13: Faltungsamplitude Q (Å) und Phasenwinkel φ (°) der Chelatfünf- und Oxolanringe im Dimer $\mathbf{9}_2$ nach *Cremer* und *Pople*^[107] sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen^[108] in angegebener Aufstellung. In Klammern steht jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	$\mathbf{9}_2$	DFT ^[108]
Q		
Si-O21-C21-C31-O31	- ^[a]	0.129
Si-O22-C22-C32-O32	0.247(2)	0.222
O11-C11-C21-C31-C41	0.393(3)	0.391
O12-C12-C22-C32-C42	0.385(3)	0.381
φ		
Si-O21-C21-C31-O31	- ^[a]	152.515
Si-O22-C22-C32-O32	38.4(5)	29.603
O11-C11-C21-C31-C41	175.8(4)	171.883
O12-C12-C22-C32-C42	155.9(4)	160.990

^[a] Mittelwert der innercyclischen Torsionswinkel < 5°.

Die Phasenreinheit der Modifikationen α -**9**, β -**9** und **9**₂ kann anhand der Rietveld-Verfeinerung von Pulverröntgenbeugungsdaten auf größer 95 % bestimmt werden. Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlorenzprofile der Rietveld-Verfeinerung der beiden Modifikationen sind in Abbildung 6.3–6.5 dargestellt. Güteparameter und Angaben zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme finden sich in Tabelle 6.6.

Die ²⁹Si-Festkörper-MAS-NMR-Spektren belegen ebenso, dass β -**9** und **9**₂ rein isoliert werden konnten. Bei den Spektren von α -**9** ist ein sehr geringer Anteil des Dimeren **9**₂ auszumachen. Die γ -Modifikation konnte nur im Gemisch mit einer der anderen monomeren Modifikationen isoliert werden. Die NMR-Verschiebungen (Tabelle 2.14) spiegeln die Ergebnisse mit dem Liganden *cis*-1,2-Cyclopentandiol wieder. Bei den Monomeren erfährt die Resonanz des Siliciums bezüglich Tetramethoxysilan ($\delta = -78.0$) aufgrund der gespannten tetraedrischen Umgebung eine Verschiebung weit ins Tieffeld ($\delta = -37$) und infolge der Erhöhung der Koordinationszahl bei der Bildung der dimeren Kieselsäureester eine Hochfeldverschiebung auf $\delta = -94$. Die Verschiebungen zeigen sich zudem unabhängig von der Anordnung der Liganden, wie der Vergleich des *syn*-konfigurierten **8**₂ (Tabelle 2.8) mit dem *anti*-konfigurierten **9**₂ (Tabelle 2.14) zeigt. Auf die Siliciumresonanz übt somit allein die Geometrie der direkten Sauerstoffumgebung einen Einfluss aus.

Tabelle 2.14: Chemische Verschiebung der Signale in ²⁹Si-NMR-Spektren (δ) von **9** und **9**₂. Dazu sind jeweils die theoretisch berechneten Verschiebungen^[108] angegeben.

	Lösung	Festkörper	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
9	-36.7		-39.4	-30.2
α - 9		-36.7		
β - 9		-37.9		
γ - 9		-36.6		
9 ₂		-94.3	-97.6	-88.8

Die thermische Analyse der monomeren α - und γ -Modifikationen zeigt beim Aufheizen im Schmelzpunktmessgerät partielles Schmelzen und Wiedererstarren ab ca. 160 °C, bis letztendlich alle Modifikationen am Schmelzpunkt von vermutlich β -**9** (180 °C) schmelzen. Beim Abkühlen kristallisieren alle Schmelzen in der β -Modifikation. Die temperaturabhängigen Messungen von Pulverdiffraktogrammen zeigen innerhalb der monomeren Modifikationen bis 160 °C keine Phasenumwandlungen und lassen im anschließenden Temperaturbereich bis zur Schmelze keine Rückschlüsse auf etwaige Phasenübergänge zu. DSC-Messungen ergeben ab 160 °C in der Summe endotherme Messwerte, die jedoch unter Umständen von exothermen Effekten überlagert werden bzw. direkt ineinander übergehen. Allein die β -Modifikation zeigt nur ein relativ scharfes

endothermes Signal (*Onset* 167.3 °C, *Maximum* 177.6 °C) für den Schmelzprozess, aus dem sich eine Schmelzenthalpie von $\Delta H_{\text{Sm}} = 22.3(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnen lässt.

DSC-Untersuchungen an der dimeren Modifikation $\mathbf{9}_2$ belegen die optische Beobachtung, dass während des Aufheizens bei 140 °C mit dem Schmelzen der Substanz eine Rekristallisation einhergeht. Dementsprechend sind die endothermen Effekte des Schmelzens, selbst bei Heizraten von 20 °C min^{-1} , von der exothermen Rekristallisation überlagert (Abbildung 2.15). Der gesamte Prozess verläuft endotherm und bezogen auf das Monomer werden bis zum Erreichen der monomeren Schmelze bei 180 °C $29.9(10) \text{ kJ mol}^{-1}$ benötigt. Temperaturabhängige Röntgenpulverbeugungsexperimente bestätigen die Phasenumwandlung zwischen 135 °C und 145 °C (Abbildung 2.16) und zeigen bei weiterem Aufheizen letztendlich das Schmelzen der β -Modifikation zwischen 165 °C und 175 °C sowie beim Abkühlen dieser Schmelze das erneute Erstarren in der β -Modifikation. Zu der Energie von 29.9 kJ mol^{-1} tragen fünf Einzelprozesse bei: das Schmelzen des Feststoffes $\mathbf{9}_2$ zu einer Schmelze des Dimeren, die Spaltung der dimeren Einheiten, die Reorganisation der Schmelze zu einer des monomeren $\mathbf{9}$, das Erstarren zu β - $\mathbf{9}$ sowie die dem Betrag nach identische Schmelzenthalpie von β - $\mathbf{9}$, die sich unabhängig an reinem β - $\mathbf{9}$ bestimmen ($\Delta H_{\text{Sm}} = 22.3(4) \text{ kJ mol}^{-1}$) lässt. Da beide Energien auf derselben Schmelze beruhen, ist die Energiedifferenz der beiden die Summe der Dimerisierungsenergie und des Unterschieds der beiden Gitterenergien, wenn vom Beitrag der Reorganisation der Dimeren- zu einer Monomeren-Schmelze abgesehen wird. Somit ergibt sich bezogen auf die monomere Einheit in erster Näherung eine experimentell bestimmte Stabilisierung von $7.6(10) \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\mathbf{9}_2$ gegenüber β - $\mathbf{9}$.

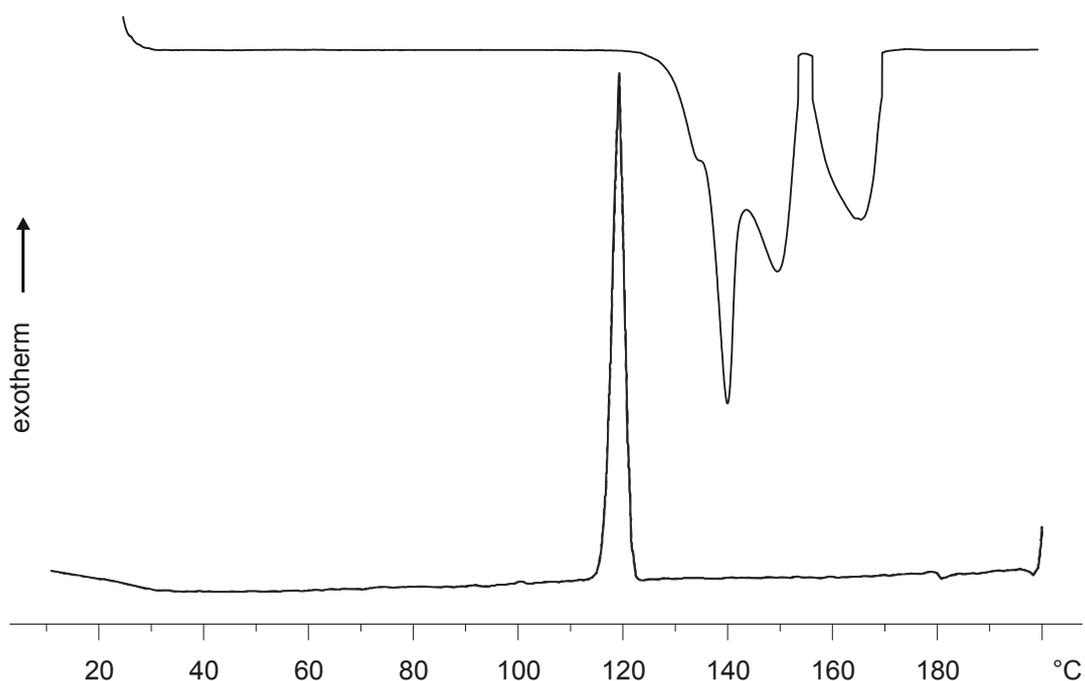


Abbildung 2.15: Ausgewählte DSC-Aufheiz- (oben) und Abkühlkurve (unten) von $\mathbf{9}_2$ (Heiz- bzw. Abkühlrate: 10 K min^{-1}).

Die Rietveld-Analysen der erhaltenen temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme geben noch ein wenig mehr Einblick in den Übergang von der dimeren Modifikation $\mathbf{9}_2$ zur monomeren Phase $\beta\text{-}\mathbf{9}$. Die Auftragung des Zellvolumens gegen die Temperatur in Abbildung 2.17 zeigt beim Phasenübergang einen erheblichen Volumensprung von $46.3(18) \text{ \AA}^3$. Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Achsen und des monoklinen Winkels der Elementarzelle ist in Abbildung 2.18 aufgetragen. Eine Analyse der Bindungsabstände ist aufgrund der geringen Streukraft von $\mathbf{9}_2$ und $\beta\text{-}\mathbf{9}$ und der damit zu geringen Datenmenge nicht möglich. So muss sich die Diskussion auf die Zellparameter beschränken. Abbildung 2.19 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Achsen der resultierenden β -Phase.

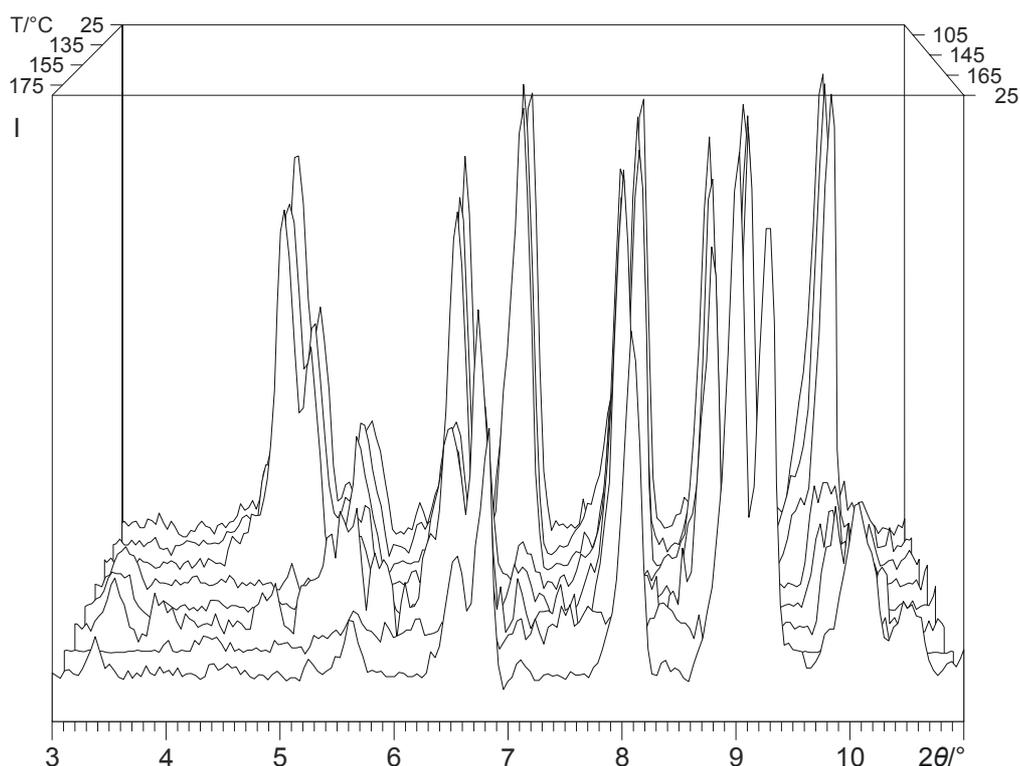


Abbildung 2.16: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme am Phasenübergang von $\mathbf{9}_2$ nach $\beta\text{-9}$ und Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur vor dem Heizen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur.

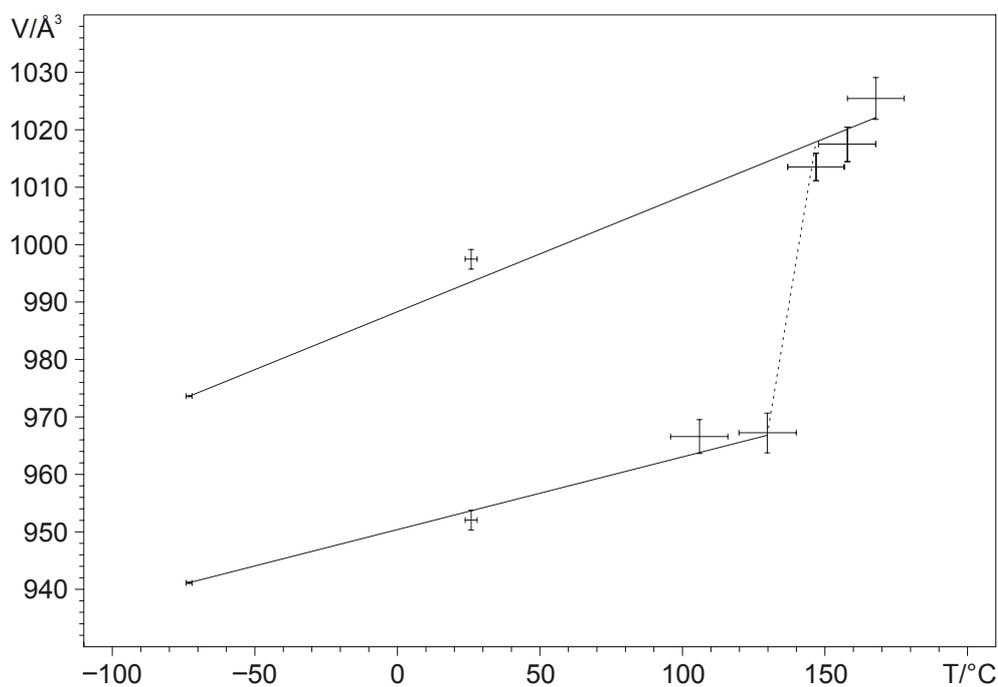


Abbildung 2.17: Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens von $\mathbf{9}_2$ (unten) und $\beta\text{-9}$ (oben). Das Volumen der Elementarzelle von $\beta\text{-9}$ wurde halbiert, somit ist in den dargestellten Werten die Zähligkeit berücksichtigt. Die Werte bei -73°C stammen von Einkristallstrukturanalysen, die übrigen aus Rietveld-Verfeinerungen.

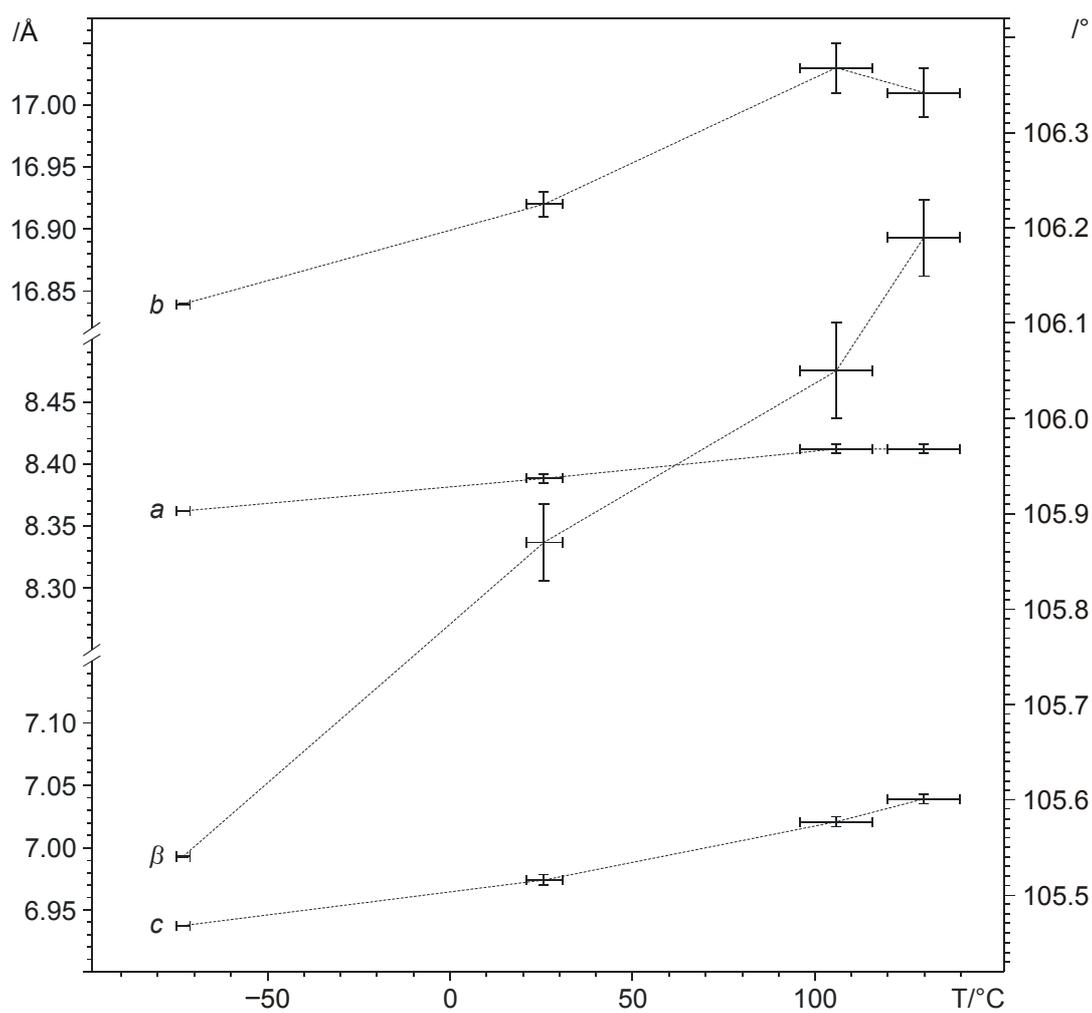


Abbildung 2.18: Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von 9_2 .

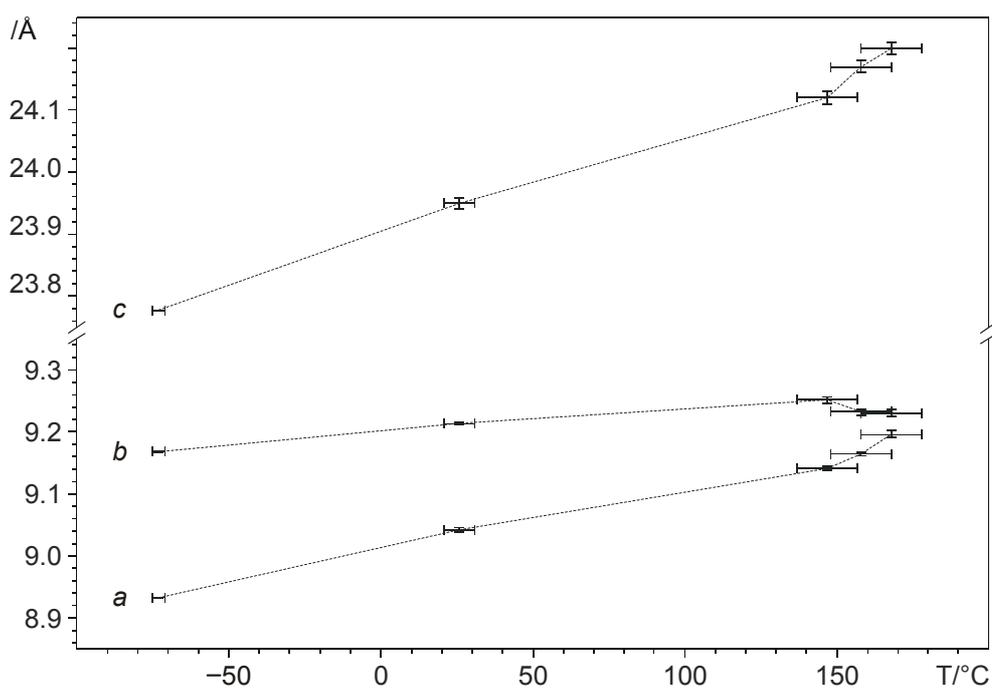


Abbildung 2.19: Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von $\beta-9$.

2.3 Fünf- und sechsfach koordinierte Komplexe des Siliciums in wässriger Lösung

2.3.1 Das Anion $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]^{-}$

Die Spiroverbindungen **8** und **9** sind in neutraler wässriger Lösung nicht stabil und hydrolysieren innerhalb kurzer Zeit. Im Gegensatz dazu weisen alkalische Anhydroerythritol-haltige wässrige Silicatlösungen im ^{13}C -NMR-Spektrum weitere, im Vergleich zum freien Anhydroerythritol tieffeldverschobene Signalsätze des Liganden auf. Ebenso lassen sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum neben den Signalen tetrakoordinierter Silicat-Ionen^[48, 49] zwei deutlich hochfeldverschobene Resonanzen $\delta = -97.6$ und $\delta = -98.4$ im Bereich der pentakoordinierten Spezies ausmachen (Abbildung 2.20).

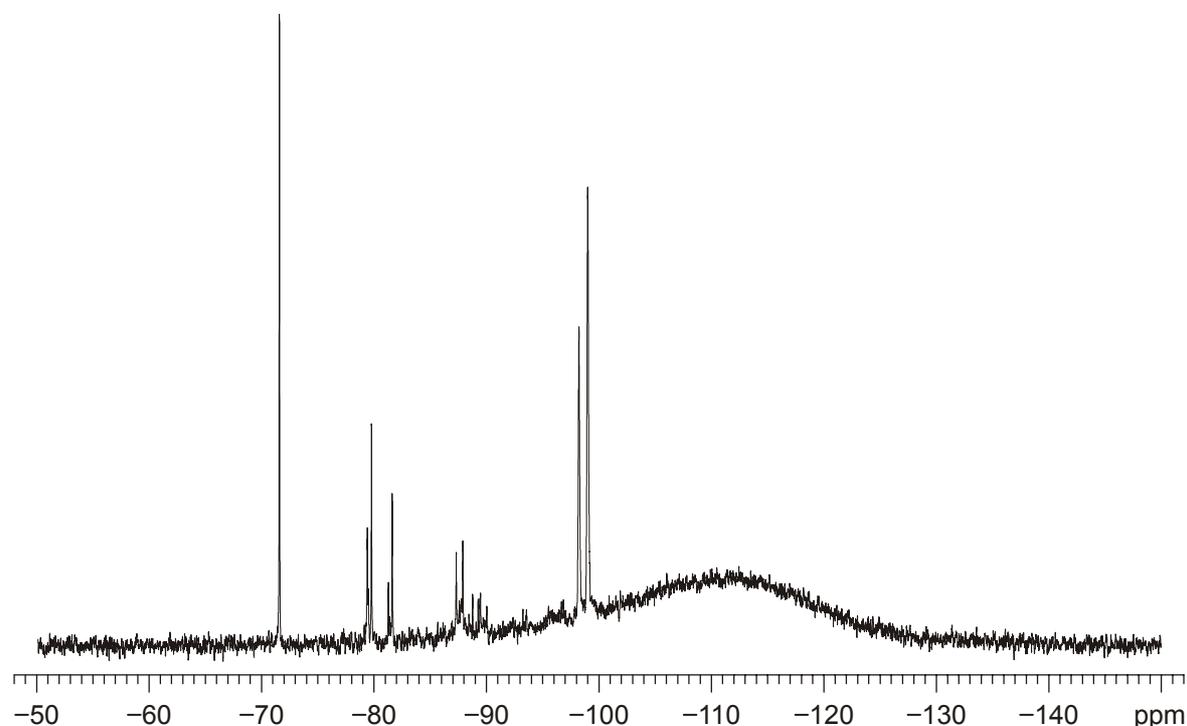


Abbildung 2.20: ^{29}Si -NMR-Spektrum einer wässrigen Anhydroerythritol-haltigen Silicatlösung der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{AnEryt}:\text{NaOH} = 1:2:1$ (1.0 mol L^{-1} bezüglich Silicium).

Aus solchen alkalischen Silicat-Lösungen des Anhydroerythritols mit der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{AnEryt}:\text{NaOH}$ von 1:2:1 bzw. 1:3:2 konnten mit Natrium als Gegenion durch langsames Einengen farblose, dünne Kristallplättchen von $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (**10**) erhalten werden. Die homologen Verbindungen mit Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium als Gegenion sind ebenfalls bekannt,^[54, 110] sie sind jedoch nicht isotyp zu **10**.

10 kristallisiert solvensfrei in der triklinen Raumgruppe $P1$. In der Elementarzelle befinden sich ein heteroleptisches Komplexanion und das zugehörige Natrium-Ion. Zwei Anhydroerythritolato(2-)- und ein Hydroxo-Ligand koordinieren das Silicium. Das Anion lässt sich auch als ein Lewis-Base-Addukt an **9** auffassen.

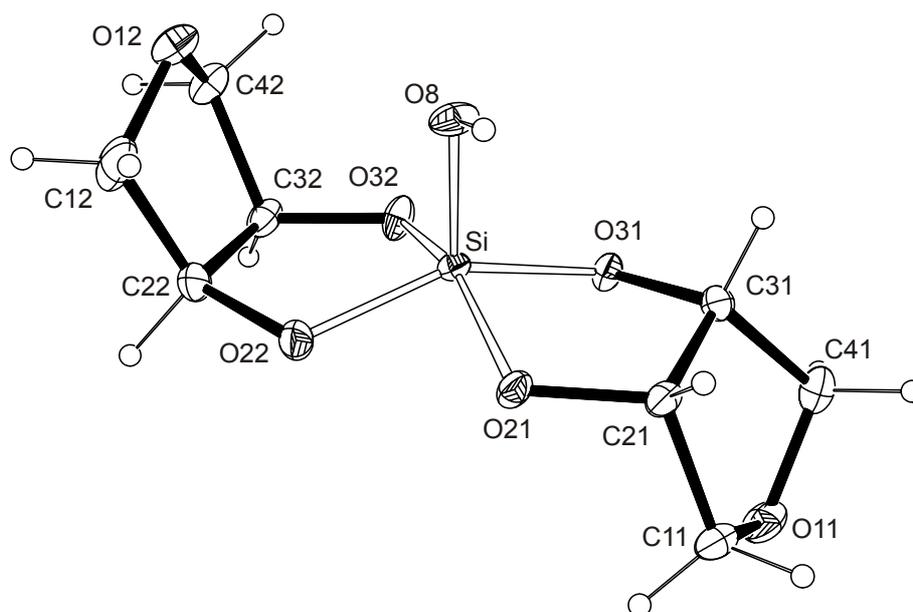


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Si}(\text{AnEryth-2})_2(\text{OH})]^-$ in **10**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In **10** ist das Silicium-Atom nahezu quadratisch-pyramidal mit dem Hydroxo-Liganden in apicaler Position koordiniert (Abbildung 2.21). Die Abweichung von der idealen quadratischen Pyramide beträgt auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate 7.8 %. Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ betragen $14.11(18)^\circ$ ($n = 1$) und $9.71(19)^\circ$ ($n = 2$). Beide Oxolanringe $\text{O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n$ weisen eine nahezu ideale ${}^{C4n}T_{\text{O}1n}\text{-twist}$ -Konformation auf mit den Faltungsparametern $Q = 0.370(2) \text{ \AA}$, $\varphi = 159.0(4)^\circ$ für $n = 1$ und $Q = 0.361(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 166.2(4)^\circ$ für $n = 2$ (Idealwert $\varphi = 162^\circ$). Die Chelatfünfringe $\text{Si-O}3n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-O}4n$ liegen ebenfalls in einer *twist*-Konformation mit den Faltungsamplituden $Q = 0.3149(16) \text{ \AA}$ für $n = 1$ und $Q = 0.2535(16) \text{ \AA}$ für $n = 2$ vor.

Tabelle 2.15: Abstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) am Silicium-Atom in $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnEryth-2})_2(\text{OH})]$ (**10**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Winkel		Winkel	
Si-O21	1.7299(16)	O8-Si-O32	102.62(7)	O22-Si-O31	149.25(7)	
Si-O31	1.7283(15)	O8-Si-O22	105.78(8)	O8-Si-O21	103.54(7)	
Si-O22	1.7236(16)	O32-Si-O22	88.41(8)	O32-Si-O21	153.84(7)	
Si-O22	1.7236(16)	O8-Si-O31	104.96(7)	O22-Si-O21	84.45(7)	
Si-O8	1.662(2)	O32-Si-O31	85.16(7)	O31-Si-O21	88.22(7)	

Das Natrium-Ion ist trigonal prismatisch koordiniert (Abbildung 2.22) und bindet an die Atome O21 und O22 einer Komplexeinheit, an O31 und O32 eines Nachbarmoleküls, sowie an O11 und das Hydroxid-Ion eines weiteren Komplexanions. Der mittlere Na-O-Abstand beträgt $\bar{d}_{\text{NaO}} = 2.405(2) \pm 0.066 \text{ \AA}$ (Tabelle 6.22). Zwei der drei Längskanten des

Prismas sind jeweils mit einer Kante der Grundfläche der quadratischen Pyramide eines Komplexanions kantenverknüpft.

Die Anionen werden durch die Koordination an die Natrium-Ionen unter Mitwirkung einer Wasserstoffbrückenbindung (Abbildung 2.22, Tabelle 2.16) zu ausgedehnten Schichten mit nahezu hexagonalem Muster senkrecht zu [001] verbunden. Zwischen den Schichten bestehen nur schwache van der Waalssche Kontakte.

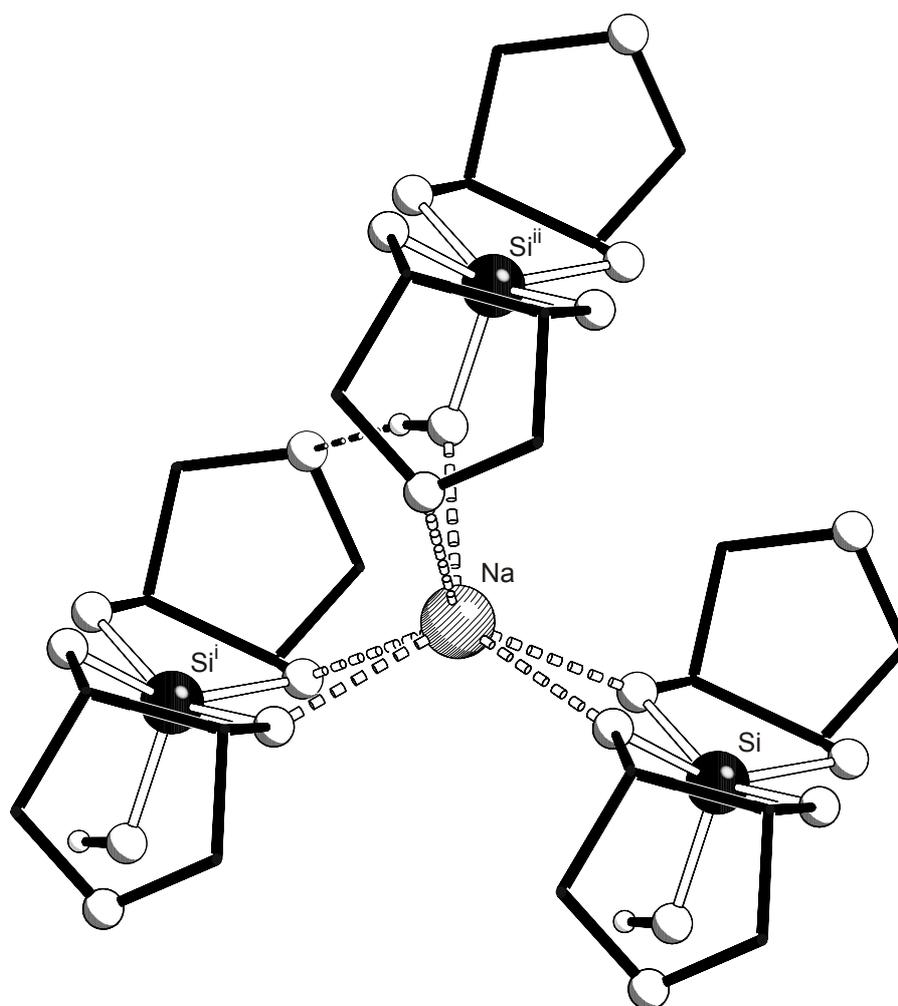


Abbildung 2.22: SCHAKAL-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination und der Wasserstoffbrückenbindung in **10**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Natrium (gestreift), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, -1 + y, 1 + z; ⁱⁱ x, -1 + y, z.

Tabelle 2.16: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindung in Na[Si(AnErytH₋₂)₂(OH)] (**10**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O8	H81	O11 ⁱ	0.80(4)	2.02(4)	2.802(2)	166(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + y, y, z.

Der Vergleich von **10** mit den bereits von *Benner*^[54] und *Schuhmacher*^[110] beschriebenen Verbindungen $\text{Li}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ ($\text{M} = \text{K}$ (**11**), Rb , Cs (**12**)) zeigt, dass deren Struktur von der Größe des Alkalimetallions abhängt. Dabei lassen sich zwei der drei – bezüglich der Konformation der beiden Anhydroerythritolato(2-)-Liganden zueinander – denkbaren Isomere isolieren (Abbildung 2.23 *anti* (a) und *syn* (c)). Das dritte theoretische Isomer (d) mit den Sauerstoff-Atomen der beiden Oxolanringe auf der Seite des Hydroxo-Liganden wird nicht beobachtet. Die Struktur (b) kann als erste trigonal-bipyramidale Zwischenstufe der Berry-Pseudorotation von (a) nach (c) gesehen werden.

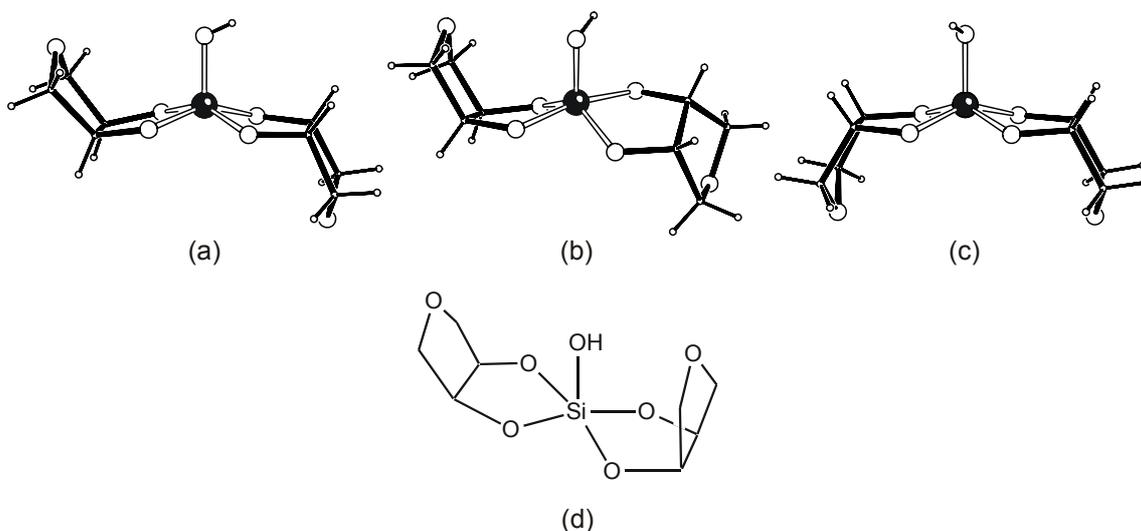


Abbildung 2.23: Isolierte Stereoisomere des Komplexanions $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$ in $\text{Li}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[54] und $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (**10**) (a), $\text{K}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ ^[110] (**11**) (b) und $\text{M}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ ($\text{M} = \text{Rb}$ ^[110], Cs ^[110] (**12**)) (c) sowie zweites *syn*-Isomer (d).

Mit den kleinen Alkalimetallionen Lithium und Natrium wird die quadratisch-pyramidale Anordnung (a) beobachtet. Die Abweichung von der idealen Geometrie beträgt auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate 2.0 % (Li) bzw. 7.8 % (Na). Im Gegensatz zur oben vorgestellten Schichtstruktur von **10** bildet die Lithiumverbindung Ketten, die abwechselnd aus pentakoordinierten Aqua-lithium-Kationen und Bis(anhydroerythritolato)-hydroxo-silicat-Monoanionen aufgebaut sind. $\text{K}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (**11**) weist eine Schichtstruktur auf, die sich von der in **10** ableitet. Kalium ist analog zu **10** von jeweils zwei Sauerstoff-Atomen dreier Komplexanionen umgeben; zusätzlich koordiniert ein Ring-Sauerstoff-Atom eines der umgebenden Anhydroerythritolato-Liganden und erzwingt damit eine Verzerrung der Komplexanionen zu einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (b) – die Abweichung auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate beträgt 37.3 %. Die Strukturen mit den Alkalimetallen Rubidium und Cäsium (**12**) zeigen die Koordinationsfigur (c) mit nahezu ideal quadratisch-pyramidaler Koordination. Wiederum bilden sich Schichten Alkalimetall-verbundener Komplexanionen aus, die sich jedoch von denen in **10** deutlich unterscheiden.

Die Isolierung dreier verschiedener Isomere ein und desselben pentakoordinierten Anions, welche durch Berry-Pseudorotation ineinander überführbar sind, gelingt also durch die Wahl des entsprechenden Alkalimetallions. Doch unterscheiden sich die entsprechenden ^{29}Si -NMR-Spektren der wässrigen Lösungen von $\text{M}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) nur unwesentlich; sie weisen alle im Bereich der Pentakoordination zwei intensitätsstarke Resonanzen bei ca. $\delta = -98$ auf. Es kann also angenommen werden, dass in Lösung unabhängig vom Gegenion dieselben Isomere vorliegen und die Geometrie des Anions im Festkörper ausschließlich durch die Packung und Koordination der Alkalimetallionen erzwungen wird. Um sich ein Bild über die in Lösung vorliegenden Isomere machen zu können, wurden zum Vergleich die chemischen Verschiebungen der jeweiligen kristallinen Verbindung bestimmt.

^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren der Verbindungen $\text{M}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) belegen mit jeweils einem Signal geringer Halbwertsbreite von 70–75 Hz die Isomerenreinheit der isolierten Verbindung. Die chemischen Verschiebungen betragen $\delta = -97.6$ (**10**), $\delta = -98.3$ (**11**) und $\delta = -92.9$ (**12**). In der Annahme, die chemische ^{29}Si -Verschiebung werde in erster Linie durch die direkte Sauerstoff-Umgebung bestimmt und etwaige Gegenionen spielten keine Rolle,^[111] sollten somit in Lösung – analog zu (**10**) und (**11**) – Isomere als Hauptspezies vorliegen, bei denen die beiden Oxolanringe zueinander eine *anti*-Konformation besitzen.

Die Mutterlauge der isolierten Kristalle von **10** zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum zudem noch ein Signal bei $\delta = -135.9$. Dies entspricht einem durch drei Anhydroerythritolato(2-)-Liganden sechsfach koordinierten Silicium (Abbildung 2.24). Versuche, dieses Anion zu kristallisieren, scheitern unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie an der Schwerlöslichkeit und somit der bevorzugten Kristallisation von **10**.

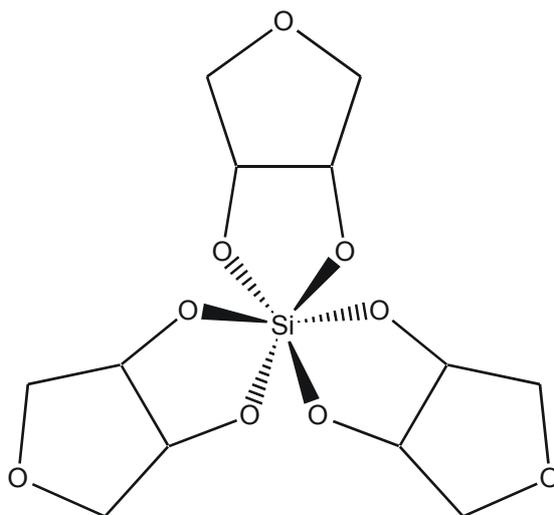


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des Λ -konfigurierten Komplexanions $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_3]^{2-}$.

2.3.2 N-Glycoside als Liganden

Die Erhöhung der Acidität der furanoiden Diolfunktion sollte die Ausbildung sechsfach durch Diolato-Liganden koordinierten Siliciums erleichtern. Die einfachste Möglichkeit, dies zu überprüfen, bieten die N-Glycoside der D-Ribose. Sie besitzen acidere Alkoholfunktionen als Anhydroerythritol und gegenüber der freien Ribose zwei Vorteile: Zum einen sind die N-Glycoside in der Furanosekonfiguration fixiert, zum anderen in alkalischer wässriger Lösung verhältnismäßig stabil.

Alkalische, bezüglich Silicium ca. 0.75 M, Nucleosid-haltige Silicatlösungen mit den N-Glycosiden Adenosin und Guanosen zeigen dann auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum neben vier- und fünf- ($\delta = -96$ bis -100) geringfügige, Lösungen mit Uridin und Cytidin deutliche Anteile an sechsfach koordinierten Siliciumspezies mit chemischen Verschiebungen von $\delta = -137.8$ (Adenosin), $\delta = -137.2$ (Guanosen), $\delta = -136.9$ (Uridin) und $\delta = -136.2$ (Cytidin). Im Falle des Cytidins liegen bei einer Stöchiometrie von $\text{SiO}_2:\text{Nuc}:\text{NaOH} = 1:3:2$ nahezu 50 % des vorhandenen Siliciums hexakoordiniert im Gleichgewicht mit tetra- und pentakoordinierten Spezies vor. Bei Uridin und Cytidin ist in den entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren auch ein *coordination induced shift* für die koordinierenden Liganden nachweisbar (Tabelle 2.17).

Tabelle 2.17: Verschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) von Nucleosid-haltigen Alkalisilicatlösungen mit der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{Nuc}:\text{NaOH}$ von 1:3:2. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu den freien Nucleosiden angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden, sind fett dargestellt (Nummerierungsschema Uridin und Cytidin siehe Abbildung 0.2).

Uridin	δ	$\Delta\delta$	Cytidin	δ	$\Delta\delta$
C7	176.6	0.1	C7	165.9	0.1
C6	159.2	-0.2	C6	157.2	-0.1
C9	141.2	1.0	C9	142.6	1.2
C8	102.9	0.0	C8	96.2	0.0
C1	92.4	3.0	C1	93.1	3.0
C4	86.0	2.0	C4	86.5	2.5
C2	75.9	2.4	C2	76.1	1.8
C3	71.2	1.6	C3	71.2	1.6
C5	61.8	0.5	C5	61.8	0.8

Durch Zugabe von Aceton zu einer bezüglich Silicium 0.75 M Lösung mit dem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Cytidin}:\text{CsOH}$ von 1:2:1 bzw. 1:3:2 und Kühlen der Lösung auf 4 °C lassen sich farblose, sehr dünne hexagonale Kristallplättchen von **13** erhalten. Diese verlieren außerhalb der Mutterlauge sehr schnell Kristallwasser und zerbrechen. Zudem sind sie mechanisch nicht belastbar, so dass sie sowohl das Einbringen in den kalten Stickstoffstrom des Kühlfingers am Röntgengerät als auch das Überführen in ein Markröhrchen nicht unbeschadet überstehen.

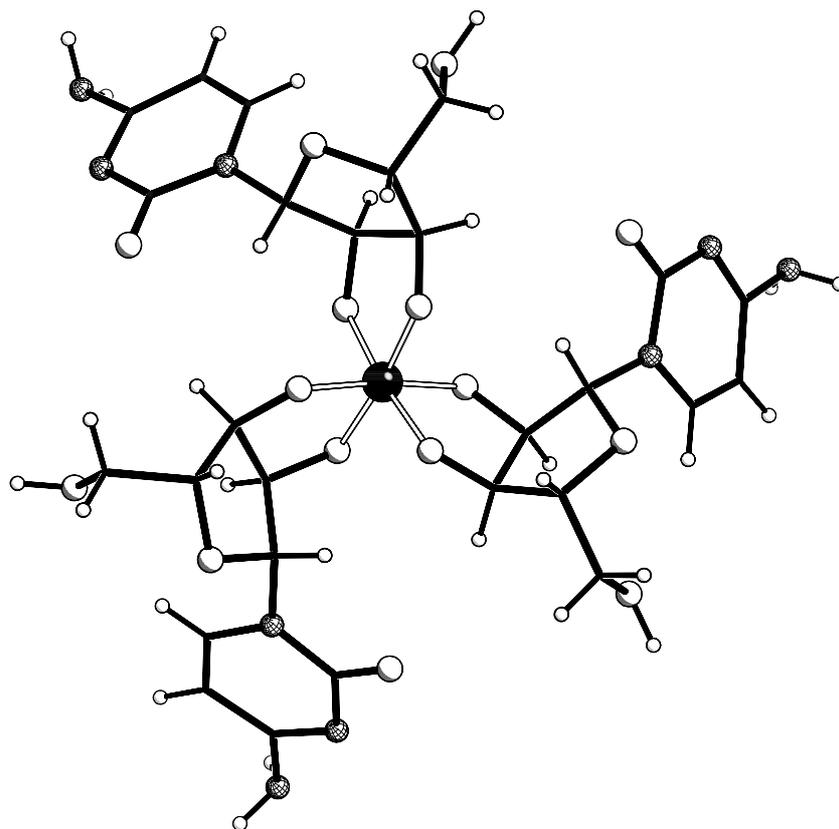


Abbildung 2.25: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{Cyt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ in **13**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (Gitter, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

Somit muss aufgrund der schlechten Datenqualität die Einkristallstrukturanalyse an Kristallen von **13** als vorläufig angesehen werden. Sie gelingt in der Raumgruppe $P6_322$ mit vier Komplexeinheiten in der Elementarzelle. Die Silicat-Ionen besitzen kristallographische C_3 -Symmetrie. Drei zweifach deprotonierte Cytidin-Liganden koordinieren das Silicium sechsfach in einer Λ -Konfiguration (Abbildung 2.25). Senkrecht zu $[001]$ bildet sich eine Schichtstruktur aus. Hierbei wechseln sich Doppelschichten der Komplexanionen mit Schichten hydratisierter Cäsium-Ionen ab. In das Innere der Doppelschichten der Komplexanionen weisen die vergleichsweise hydrophoben Cytosinreste; die Seite der Anionen, die sich in Abbildung 2.25 im Vordergrund befindet, ist den Kationen zugewandt.

Auch mit Kalium als Gegenion gelingt es, das Dianion $[\Lambda\text{-Si}(\text{Cyt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ kristallin zu isolieren. Allerdings treten beim Versuch der Datensammlung dieselben Probleme auf und die Strukturlösung gelingt ebenso nur unbefriedigend.^[112]

2.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann}3,4\text{H}_{-2})_2(\text{D-Mann}1,3,4\text{H}_{-3})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (14)

Ein weiteres Strukturmotiv, welches in wässriger Lösung die Ausbildung höher koordinierten Siliciums begünstigt, sind Liganden, die eine *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-

Tetraoleinheit aufweisen.^[54, 55] Doch ist die Art und Weise der Chelatisierung hierbei umstritten.^[113] Zu diesem Typ Ligand zählen die Zuckeralkohole Threitol, Xylitol und Mannitol. In alkalischer Silicatlösung vermögen sie mit zunehmender Kettenlänge und Konzentration Silicium in höherem Anteil fünf- bzw. sechsfach koordiniert neben vierfach koordinierten Silicat-Ionen in Lösung zu halten. Abhängig von der Konzentration und Stöchiometrie lassen sich mit D-Mannitol Lösungen herstellen, die in den ²⁹Si-NMR-Spektren nahezu ausschließlich hexakoordiniertes Silicium aufweisen ($\delta = -144.8$). In den entsprechenden ¹³C-NMR-Experimenten gelang unter Einsatz von an C1 mit ¹³C angereichertem D-Mannitol die Zuordnung der Signale, die durch DFT-Rechnungen postuliert wurde,^[108] sowie die Bestimmung der entsprechenden *coordination induced shifts* (Tabelle 2.18). Ausgehend von den CIS-Werten könnte auf eine Koordination des Siliciums über O2 und O5 unter Ausbildung eines Chelatsiebenrings geschlossen werden. Die Strukturlösung und der Vergleich der ²⁹Si-NMR-Verschiebung im Festkörper ($\delta = -141.4$) mit der in Lösung liefern jedoch Gewissheit und belegen die Koordination des *threo*-ständigen Diolats O3/O4 unter Bildung eines gewöhnlichen Chelatfünfrings.

Tabelle 2.18: Verschiebung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum (δ) einer D-Mannitol-haltigen Alkalisilicatlösung mit der Stöchiometrie SiO₂:D-Mann:NaOH = 1:3:2. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) im Vergleich zu unkoordiniertem D-Mannitol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoff-Atomen, die an koordinierende Sauerstoff-Atome binden, sind fett dargestellt.

	C1/C6	C2/C5	C3/C4
δ	62.8	75.7	69.9
$\Delta\delta$	-0.5	4.1	-0.4

Farblose Kristallagglomerate von **14** lassen sich am einfachsten aus bezüglich Silicium 1.0 M Lösungen mit dem Mol-Verhältnis SiO₂:D-Mann:NaOH von 1:3:3 durch langsames Einengen gewinnen. Die Kristallisation gelingt in einem weiten Stöchiometriebereich (1:3:2 bis 1:1:3) sowie auch ausgehend von Tetramethoxysilan als Siliciumquelle.

Die Kristallstruktur, die bislang als Drillingsverfeinerung bekannt war,^[54] konnte durch Herausschneiden eines Einkristalls aus einem Kristallagglomerat verifiziert werden. Auch die ¹³C-MAS-NMR-Daten untermauern die damals gefundene Raumgruppe und zeigen 18 Signale, wie sie für ein C₁-symmetrisches Anion mit drei unabhängigen D-Mannitolato-Liganden erwartet werden (Abbildung 2.26 und Tabelle 6.4).

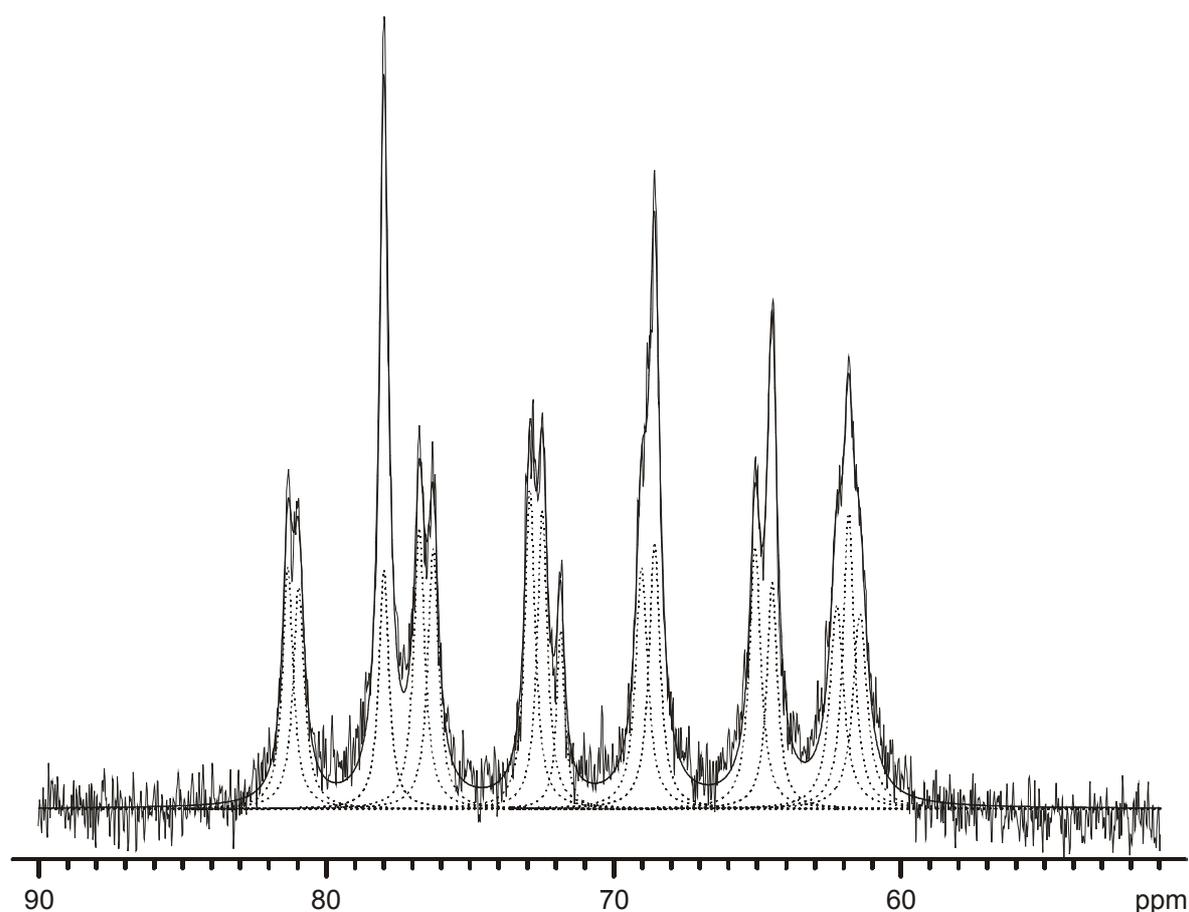


Abbildung 2.26: ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum fein zerriebener Kristalle von $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_2(\text{D-Mann1,3,4H-}_3)] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**14**). Das gemessene Spektrum ist als dünne, das berechnete als dickere Linie dargestellt. Die 18 einzelnen Lorentzprofile sind als dünne gepunktete Linien abgebildet.

14 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Komplexeinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur des Anions ist in Abbildung 2.27 dargestellt. Drei D-Mannitolato-Liganden koordinieren ein zentrales Silicium-Atom über die *threo*-ständigen O3- und O4-Sauerstoff-Atome. Sie bilden dabei die gewöhnlichen Chelatfünfringe aus – im Gegensatz zu *Kinrades* Vermutung der Koordination über Chelatsiebenringe.^[55] Obwohl die Hydroxygruppen O2 und O5 nicht direkt an der Koordination des Zentralatoms beteiligt sind, spielt ihre Anordnung eine entscheidende Rolle. Infolge der *threo*-Anordnung ermöglichen sie die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zu den deprotonierten koordinierenden Alkoxofunktionen des Typs $\text{O-H}\cdots\text{O}^-$. Betrachtet man das Wasserstoff-verbrückte Ligandentramer als Einheit, so liegt formal ein sechszähliger Alkoxoligand vor, der dem oxophilen Silicium eine nahezu ideal oktaedrische ($\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.780(2) \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\sigma_{90} = 3.83^\circ$) Umgebung bietet. Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $\text{O}3n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-O}4n$ betragen $27.2(2)^\circ$ ($n = 1$), $27.1(2)^\circ$ ($n = 2$) und $27.0(2)^\circ$ ($n = 3$) und weichen damit erheblich von 60° , dem Winkel der ideal gestaffelten Konformation, ab.

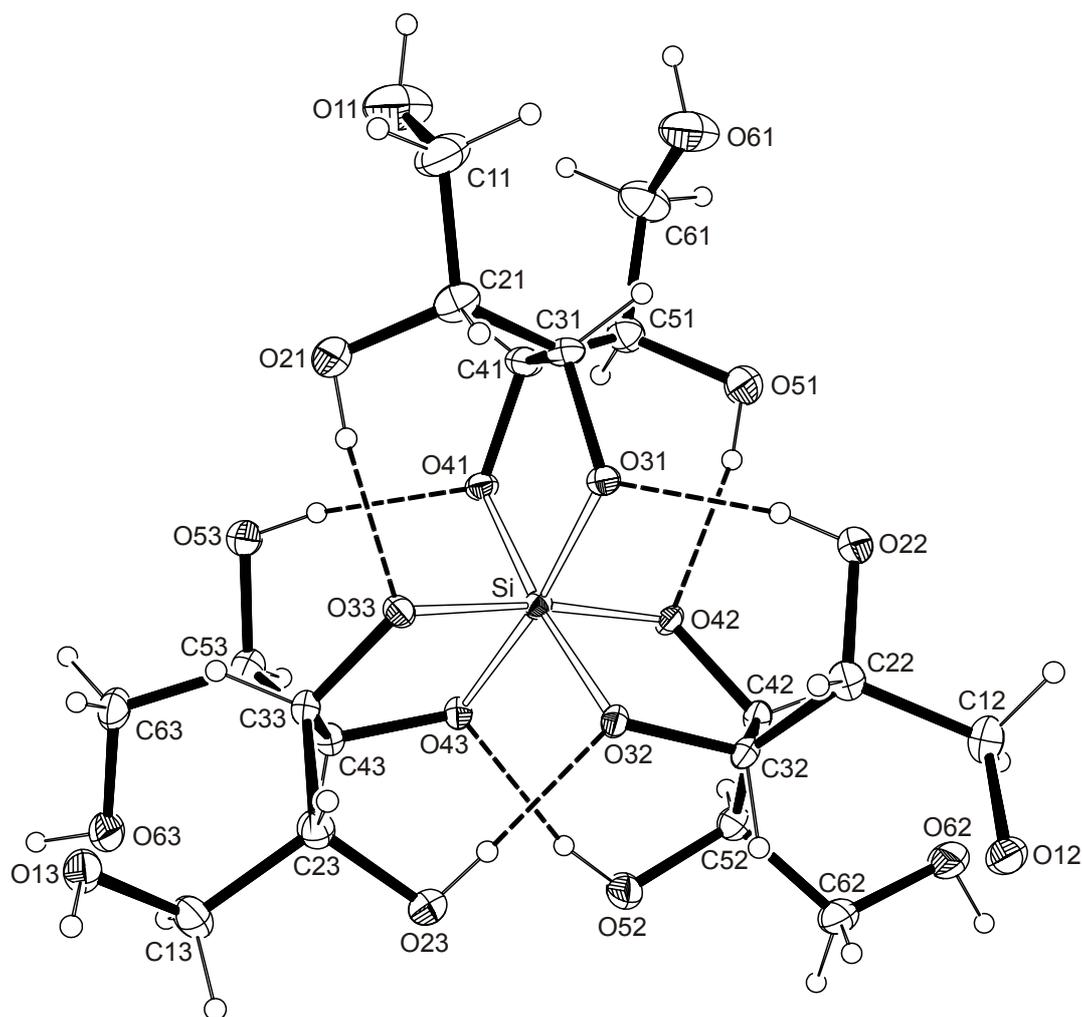


Abbildung 2.27: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_2(\text{D-Mann1,3,4H-}_3)]^{3-}$ in **14**. Die das Ligandentrimmer bildenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.19: Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_2(\text{D-Mann1,3,4H-}_3)] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**14**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. Winkel am Zentralatom sind nur bei Abweichung von mehr als 4 % von den Idealwerten angegeben.

Abstand		Winkel	
Si–O31	1.7720(15)	O31–Si–O42	96.35(7)
Si–O32	1.7829(15)	O32–Si–O42	86.86(7)
Si–O33	1.7827(15)	O32–Si–O43	96.74(7)
Si–O41	1.7747(15)	O33–Si–O41	96.81(7)
Si–O42	1.7799(15)	O33–Si–O42	172.54(8)
Si–O43	1.7855(15)	O33–Si–O43	86.84(7)

Die drei Natrium-Ionen sind jeweils sechsfach durch Sauerstoff koordiniert; die einzelnen Abstände sind in Tabelle 6.23 aufgelistet. Na1 und Na2 koordinieren entlang der pseudo- C_3 -Achse des Komplexanions jeweils über eine mit dem Silicium-Atom gemeinsame Oktaederfläche an die deprotonierten Alkoxygruppen der Liganden. Die Koordinationssphäre wird durch jeweils drei Kristallwassermoleküle zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzt. Na3 ist ausschließlich von Kristallwassern oktaedrisch umgeben, dabei wird es mit Na1 über eine gemeinsame Oktaederfläche verknüpft. Die verbleibenden Oktaederflächen an Na2 und Na3 werden über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden und bilden ihrerseits eine weitere Oktaederlücke auf der pseudo- C_3 -Achse, die jedoch unbesetzt bleibt. So ergibt sich entlang [001] eine Stapelung flächenverknüpfter Sauerstoff-Oktaederlücken mit der Abfolge der Zentralatome Na1 · Si · Na2 · Na3 · □ · Na1 (Abbildung 2.28).

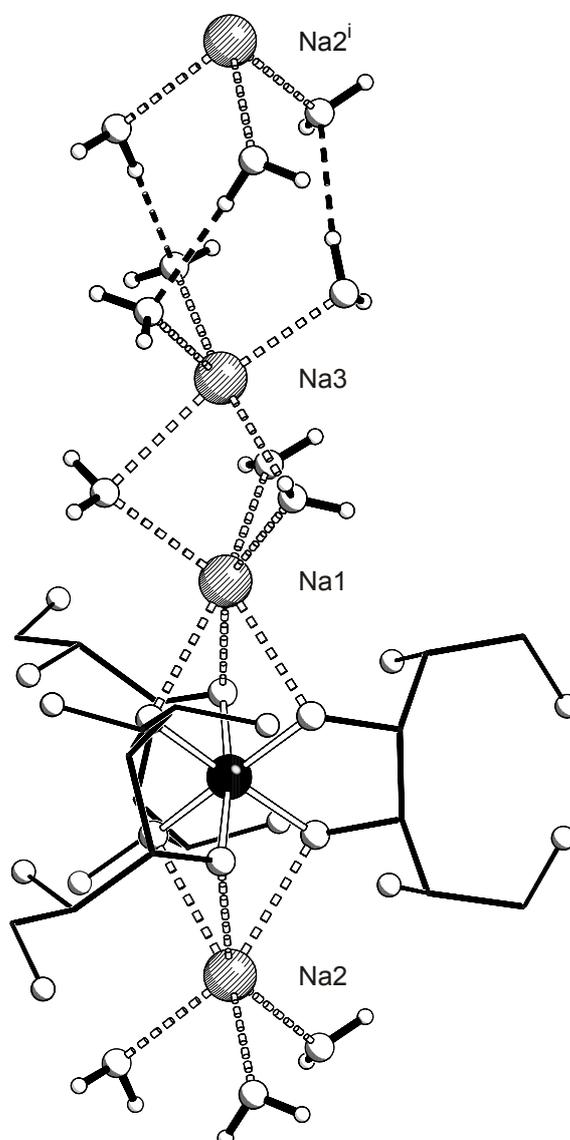


Abbildung 2.28: SCHAKAL-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination in **14**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Natrium (gestreift), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein). Symmetrieschlüssel: $^i x, y, 1 + z$.

Diese Stäbe bilden eine hexagonale Stabpackung und sind untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft (Tabelle 2.20). Es lassen sich verschiedene Sequenzen kooperativer Wasserstoffbrückenbindungen ausmachen, die auch die zusätzlich deprotonierte Hydroxygruppe an C12 stabilisieren. Das potenzielle Donor-Akzeptor-Verhältnis¹ beträgt 35:61; realisiert wird ein Verhältnis von 35:35. Durch Natrium-Ionen werden weitere 18 Akzeptorstellen abgesättigt, acht bleiben unbesetzt. Abbildung 2.29 zeigt eine schematische Darstellung des in **14** zugrunde liegenden Wasserstoffbrückenbindungssystems.

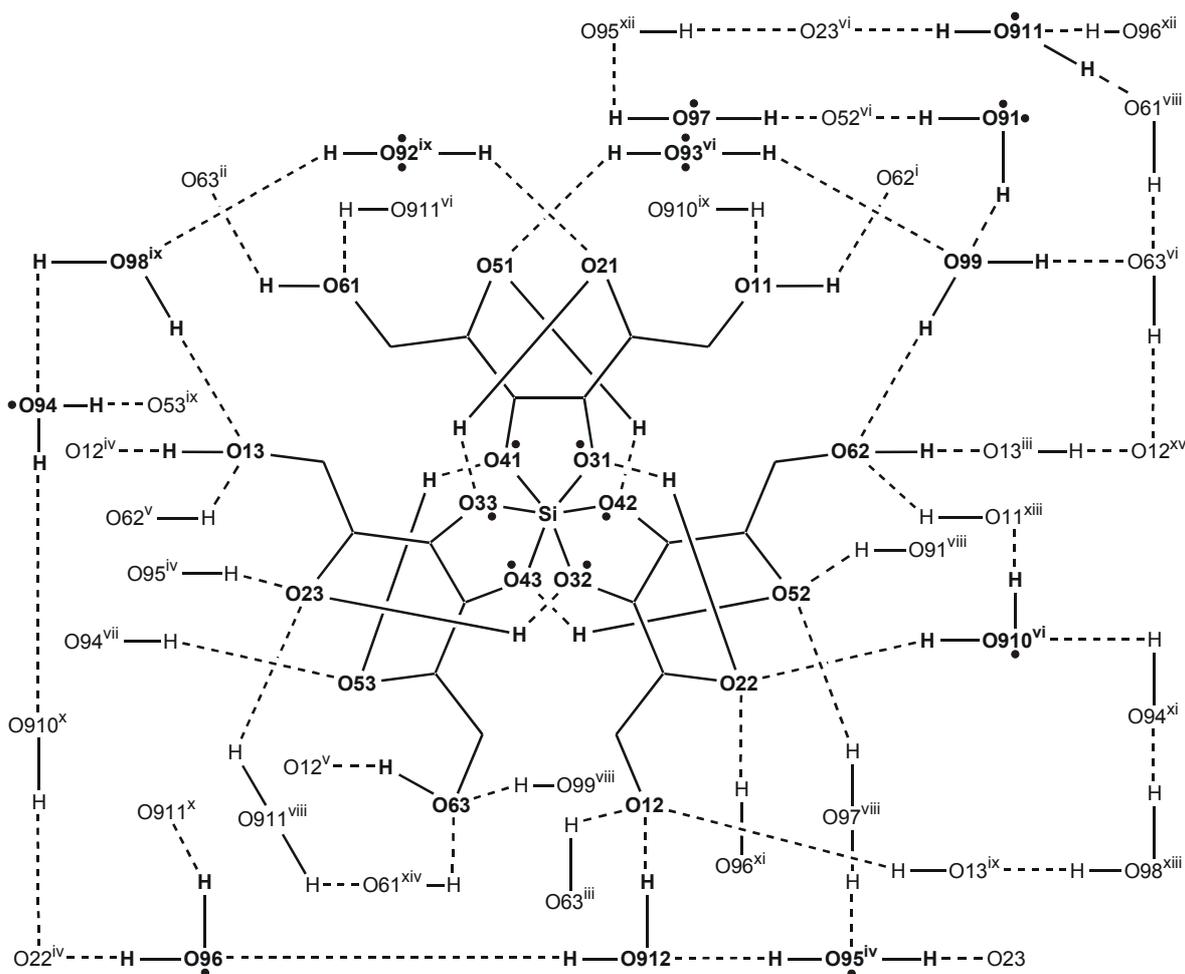


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **14**. Die Bindung an ein Natrium-Ion ist durch einen ausgefüllten Kreis symbolisiert. Nur fett dargestellte Sauerstofflagen sind mit vollständiger Umgebung abgebildet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{iv} $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ^v $-x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{vi} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; ^{vii} $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$; ^{viii} $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; ^{ix} $\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z$; ^x $x, y, -1 + z$; ^{xi} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ^{xii} $x, y, 1 + z$; ^{xiii} $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{xiv} $-1 + x, y, z$; ^{xv} $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$.

¹ Das Donor-Akzeptor-Verhältnis errechnet sich aus der Anzahl der potentiellen Donor-Wasserstoff-Atome – von Kristallwassermolekülen und Hydroxygruppen – im Verhältnis zur Summe der potentiellen Akzeptorstellen, wobei die Koordinationsstellen der Siliciumzentren im Gegensatz zu denen der Alkalimetallionen unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 2.20: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2\text{)}_2(\text{D-Mann1,3,4H-}_3\text{)}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**14**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O11	H811	O62 ⁱ	0.86(2)	2.07(2)	2.922(3)	169(3)
O21	H821	O33	0.85(2)	1.86(2)	2.707(2)	173(2)
O51	H851	O42	0.835(19)	1.889(17)	2.711(2)	168(3)
O61	H861	O63 ⁱⁱ	0.85(2)	2.09(2)	2.890(3)	158(3)
O22	H822	O31	0.841(13)	1.833(17)	2.658(2)	167(4)
O52	H852	O43	0.839(16)	1.850(19)	2.671(2)	165(3)
O62	H862	O13 ⁱⁱⁱ	0.84(2)	1.79(2)	2.620(2)	168(2)
O13	H813	O12 ^{iv}	0.86(2)	1.60(2)	2.455(2)	176(2)
O23	H823	O32	0.836(18)	1.872(17)	2.706(2)	175(3)
O53	H853	O41	0.84(2)	1.81(2)	2.645(2)	170(2)
O63	H863	O12 ^v	0.85(2)	1.75(2)	2.602(2)	172(2)
O91	H911	O99	0.832(13)	2.074(15)	2.896(3)	169(3)
O91	H912	O52 ^{vi}	0.83(2)	2.02(2)	2.844(3)	168(2)
O92	H921	O98	0.85(2)	1.88(2)	2.721(3)	171(3)
O92	H922	O21 ^{vii}	0.84(2)	1.91(2)	2.745(2)	169(2)
O93	H931	O51 ^{viii}	0.84(2)	1.91(2)	2.746(3)	171(2)
O93	H932	O99 ^{viii}	0.84(2)	2.09(2)	2.935(3)	178(3)
O94	H941	O53 ^{ix}	0.83(2)	1.99(2)	2.811(3)	167(2)
O94	H942	O910 ^x	0.84(2)	2.08(2)	2.909(3)	172(3)
O95	H951	O912 ^{xi}	0.85(2)	1.82(2)	2.639(3)	160(3)
O95	H952	O23 ^{xi}	0.84(2)	1.96(2)	2.795(3)	169(2)
O96	H961	O911 ^x	0.84(2)	2.00(2)	2.837(3)	176(3)
O96	H962	O22 ^{iv}	0.837(18)	1.994(19)	2.812(3)	166(3)
O97	H971	O52 ^{vi}	0.86(3)	2.38(2)	3.224(3)	169(2)
O97	H972	O95 ^{xii}	0.863(17)	2.12(2)	2.944(3)	160(2)
O98	H981	O13 ^{vii}	0.85(2)	1.89(2)	2.730(3)	169(3)
O98	H982	O94 ^{vii}	0.84(2)	1.96(2)	2.788(3)	167(2)
O99	H991	O62	0.84(2)	2.02(2)	2.838(3)	164(2)
O99	H992	O63 ^{vi}	0.84(2)	2.00(2)	2.837(3)	173(2)
O910	H903	O11 ^{vii}	0.83(2)	2.03(2)	2.853(3)	169(2)
O910	H904	O22 ^{viii}	0.85(2)	2.07(2)	2.900(3)	168(3)
O911	H913	O23 ^{vi}	0.837(18)	2.14(2)	2.957(3)	165(3)
O911	H914	O61 ^{viii}	0.84(2)	1.99(2)	2.811(3)	166(2)
O912	H923	O96	0.86(2)	1.93(2)	2.760(3)	161(2)
O912	H924	O12	0.86(2)	1.84(2)	2.689(3)	170(2)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{iv} $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ^v $-x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{vi} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; ^{vii} $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$; ^{viii} $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; ^{ix} $\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z$; ^x $x, y, -1 + z$; ^{xi} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ^{xii} $x, y, 1 + z$.

2.3.4 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}_{2,3}\text{H}_{-2})_3]$ (**15**)

In **14** unterstützen die Hydroxymethylgruppen an C1 und C6 weder die Ausbildung des Ligandentrimers noch die Koordination der Natrium-Gegenionen. Daher sollte, wenngleich mit einem geringen Verlust an Acidität, der C_2 -symmetrische C_4 -Zuckeralkohol Threitol den Prototyp eines solchen Ligandentrimers darstellen. Zudem ist dasselbe Bauprinzip von einem Chrom(III)-Komplex sowohl mit D-Mannitol als auch mit D-Threitol bekannt, jedoch sind in diesem Fall die Liganden in der Δ -Konfiguration angeordnet.^[114]

Um das Strukturgrundmotiv eines Threitolato-koordinierten Siliciums zu erhalten, wurde hochdisperses Siliciumdioxid in einer wässrigen Lösung von D-Threitol und Cäsiumhydroxid aufgelöst. Kristalle konnten nur durch langsames Einengen gewonnen werden. Dabei erhält man jedoch nicht eine Reinsubstanz, sondern ein Gemisch von Cäsium-D-Threitolato-Silicaten. Dessen Analyse wurde dadurch erschwert, dass alle Kristalle hexagonalen Habitus besitzen; dennoch gelang die Charakterisierung zweier Verbindungen.

Die Einkristallstrukturanalyse an kleinen hexagonalen Kristallen von solvensfreiem $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}_{2,3}\text{H}_{-2})_3]$ (**15**) zeigt die Koordination des Siliciums durch das erwartete Threitolatotrimer (Abbildung 2.30). In der Elementarzelle befinden sich zwei Komplexanionen mit jeweils zwei Cäsium-Ionen. Die Λ -konfigurierten Anionen besetzen Lagen mit D_3 -Symmetrie in der Raumgruppe $P6_322$. **15** ist im Hinblick auf die Struktur des Anions nicht nur der Prototyp für die Strukturen **14–18**, sondern auch die Packung der ionischen Einheiten im Kristall stellt den Aristotyp der genannten Strukturen dar. Betrachtet man die $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}_{2,3}\text{H}_{-2})_3]$ -Einheiten als große Kugeln und vernachlässigt damit die Chiralität des D-Threitol-Liganden, lässt sich der Festkörper auch als eine hexagonal dichteste Kugelpackung dieser Bausteine beschreiben – die Raumgruppe $P6_322$ ist eine maximale Untergruppe zu $P6_3/mmc$, der Raumgruppe der hexagonal dichtesten Packung.

Das Siliciumzentrum besetzt Lagen mit D_3 -Symmetrie und wird nahezu ideal oktaedrisch ($d_{\text{SiO}} = 1.779(5) \text{ \AA}$, $\sigma_{90} = 2.73^\circ$) durch die Diolato-Funktionen O2/O3 dreier D-Threitolato-Liganden koordiniert. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O2-C2-C2ⁱ-O2ⁱ (ⁱ $1 - y, 1 - x, 1/2 - z$) beträgt $17.2(6)^\circ$ und ist verglichen mit den entsprechenden Winkeln in **14** noch einmal deutlich kleiner. Eine Konformationsanalyse des Chelatfünfrings nach Cremer und Pople^[107] ergibt eine ${}^{C_2i}T_{C_2}\text{-twist}$ -Konformation (ⁱ $1 - y, 1 - x, 1/2 - z$) mit den Faltungparametern $Q = 0.153(6) \text{ \AA}$, $\varphi = 270.0(17)^\circ$.

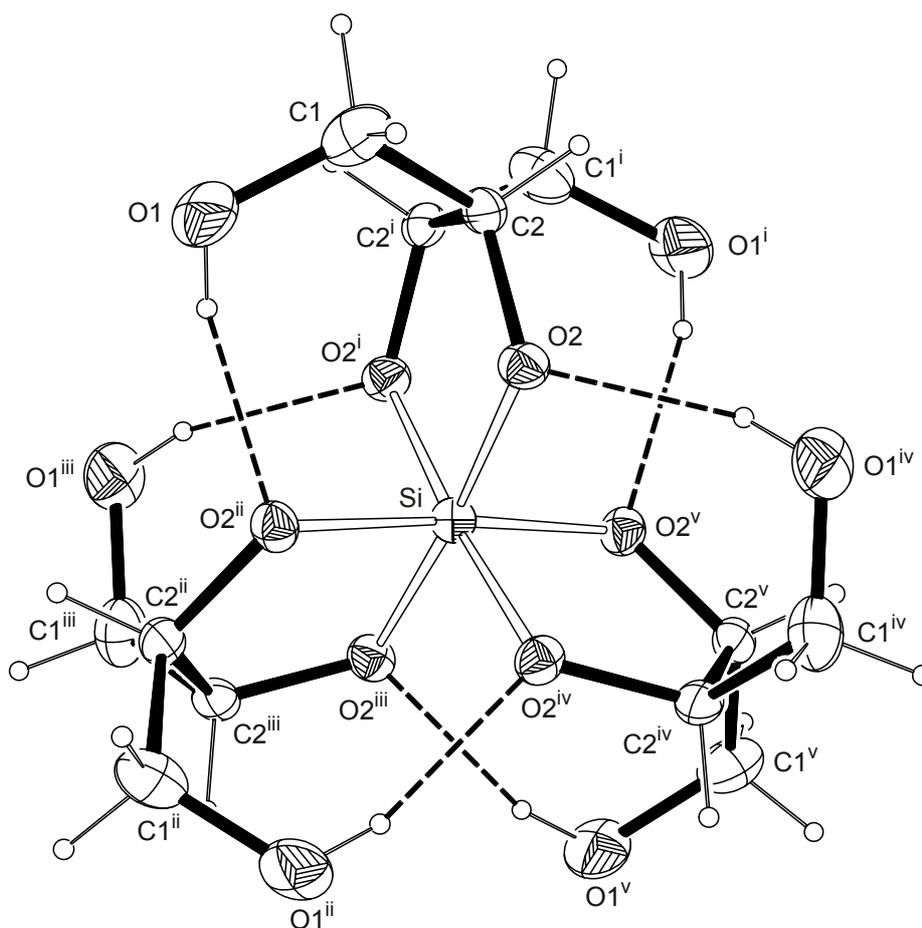


Abbildung 2.30: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-2})_3]^{2-}$ in **15**. Die das Ligandentrimmer bildenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - y, 1 - x, 1\frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $1 - y, x - y, z$; ⁱⁱⁱ $x, x - y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{iv} $1 - x + y, 1 - x, z$; ^v $1 - x + y, y, 1\frac{1}{2} - z$.

Zwei Cäsium-Ionen mit der Lagesymmetrie C_3 koordinieren in derselben Art und Weise wie Na1 und Na2 in **14** mit einer mit dem Silicium-Atom gemeinsamen Oktaederfläche an das Anion ($d_{\text{Cs1O2}} = 3.205(4) \text{ \AA}$). Die Koordination wird durch die Sauerstoff-Atome der Hydroxygruppen an C1 dreier weiterer Komplexanionen zu einem stark verzerrten Oktaeder vervollständigt ($d_{\text{Cs1O1}'} = 3.059(6) \text{ \AA}$). In einer zweiten Koordinationssphäre mit deutlich größerem Abstand ($d_{\text{Cs1O1}} = 3.855(7) \text{ \AA}$) befinden sich die der *threo*-Gruppierung benachbarten, endständigen Hydroxygruppen, die die Koordination zu „6 + 3“ erweitern (Abbildung 2.31).

Die einzelnen Anionen treten ausschließlich über die Cäsium-Ionen in Wechselwirkung und sind nicht über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt. Entlang $[001]$ verbinden drei Komplexanionen zwei Cäsium-Ionen. So ergibt sich entlang $[001]$ eine Stapelung der Zentralatome mit der Abfolge $\text{Cs1} \cdot \text{Si} \cdot \text{Cs1} \cdot \square \cdot \text{Cs1}$, und es bilden sich dadurch parallel dazu hydrophobe Kanäle mit ca. 4 \AA Durchmesser (Abbildung 6.22).

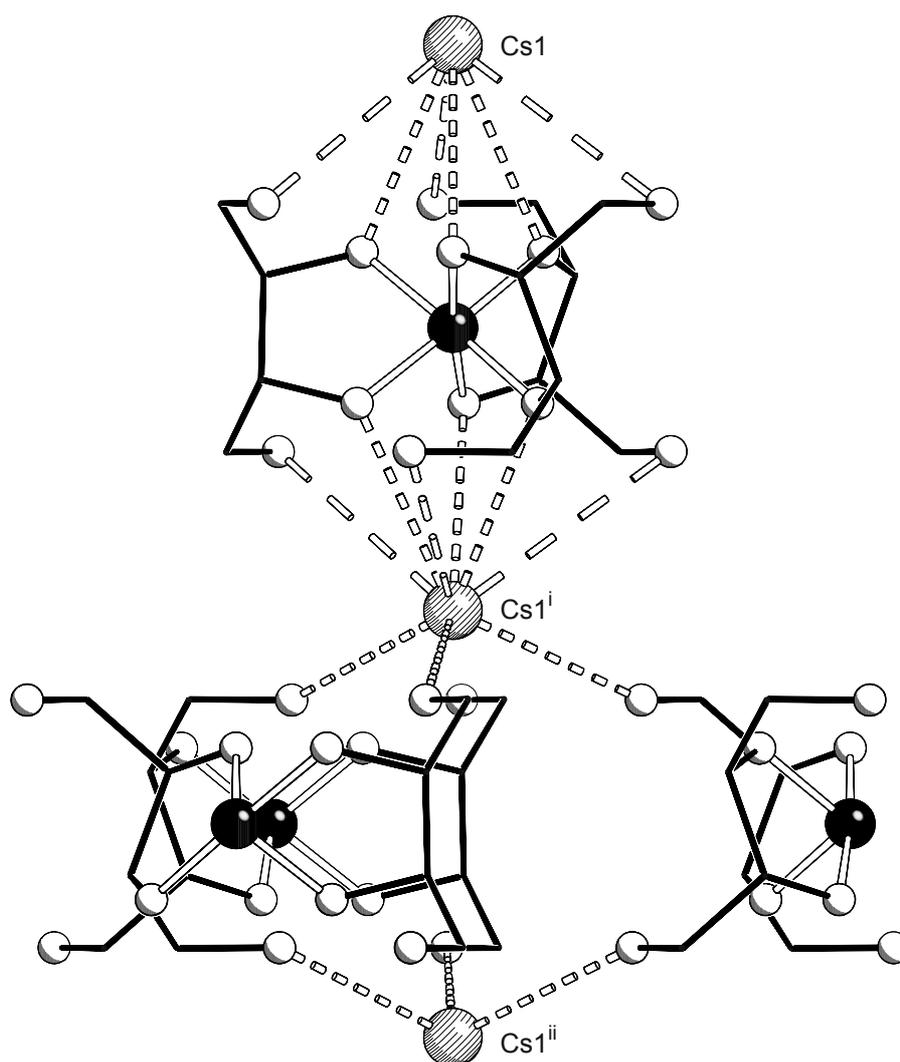


Abbildung 2.31: SCHAKAL-Darstellung der Cäsium-Ionen-Koordination in **15**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Cäsium (gestreift), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Wasserstoff (nicht abgebildet). Symmetriechlüssel: ⁱ $1 - y, 1 - x, 1/2 - z$; ⁱⁱ $x, y, -1 + z$.

Die der *threo*-Gruppierung benachbarten endständigen Hydroxygruppen bilden ausschließlich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Alkoxofunktionen und tragen nicht zur Ausbildung des Kristallverbandes bei. Das potenzielle Donor-Akzeptor-Verhältnis beträgt 6:24; realisiert wird ein Verhältnis von 6:6. Ohne Berücksichtigung der zweiten Koordinationssphäre werden zwölf Akzeptorstellen durch Cäsium-Ionen abgesättigt und sechs bleiben unbesetzt. Abbildung 2.32 zeigt eine schematische Darstellung des in **15** zugrunde liegenden Wasserstoffbrückenbindungssystems.

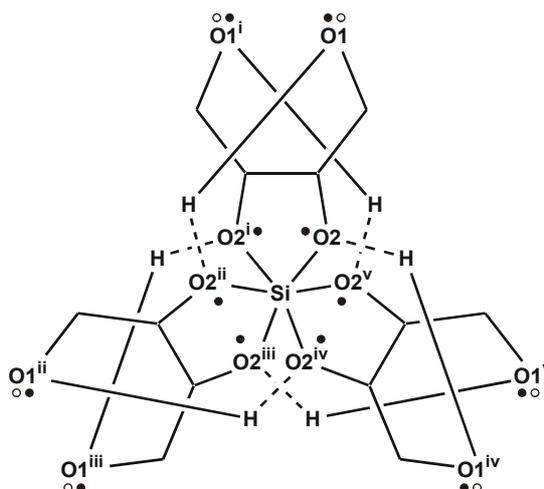


Abbildung 2.32: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **15**. Die Bindung an ein Cäsium-Ion ist durch einen Kreis symbolisiert (ausgefüllt für $d_{\text{CsO}} < 3.6 \text{ \AA}$; ohne Füllung für $d_{\text{CsO}} = 3.6\text{--}4.1 \text{ \AA}$). Alle Sauerstofflagen sind mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - y, 1 - x, 1\frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $1 - y, x - y, z$; ⁱⁱⁱ $x, x - y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{iv} $1 - x + y, 1 - x, z$; ^v $1 - x + y, y, 1\frac{1}{2} - z$.

Tabelle 2.21: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindung in $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]$ (**15**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1	H81	O2 ⁱ	0.82(8)	1.93(8)	2.710(9)	160(7)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - y, x - y, z$.

Die Neigung, die Stabilität eines solch hochsymmetrischen Strukturmotivs zu überschätzen, bewahrheitet sich bei der Untersuchung eines Trihydrats $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ **16**, welches neben **15** als zweite Komponente isoliert werden kann. Allerdings lassen die Einkristallstrukturanalysen immer wieder die schlechte Qualität der Kristalle von **16** erkennen. Es gelingt zwar eine unbefriedigende Strukturlösung, aber glücklicherweise auch die Isolierung von Kristallen sehr guter Qualität der isotypen Verbindung $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**17**).

2.3.5 Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

Auch aus wässrigen Lösungen von D-Threitol, Siliciumdioxid und Rubidiumhydroxid lassen sich durch langsames Einengen stark verwachsene Kristalle erhalten, deren ²⁹Si-MAS-NMR-Untersuchungen ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta = -142.0$ ergeben. Die Einkristallstrukturanalyse eines Bruchstücks belegt analog zu **16** ein Trihydrat desselben Bauprinzips.

Die Strukturlösung von **17** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Komplexanionen, vier Rubidium-Ionen und sechs Kristallwassermolekülen in der

Elementarzelle. Die Struktur des Λ -konfigurierten Anions ist in Abbildung 2.33 dargestellt.

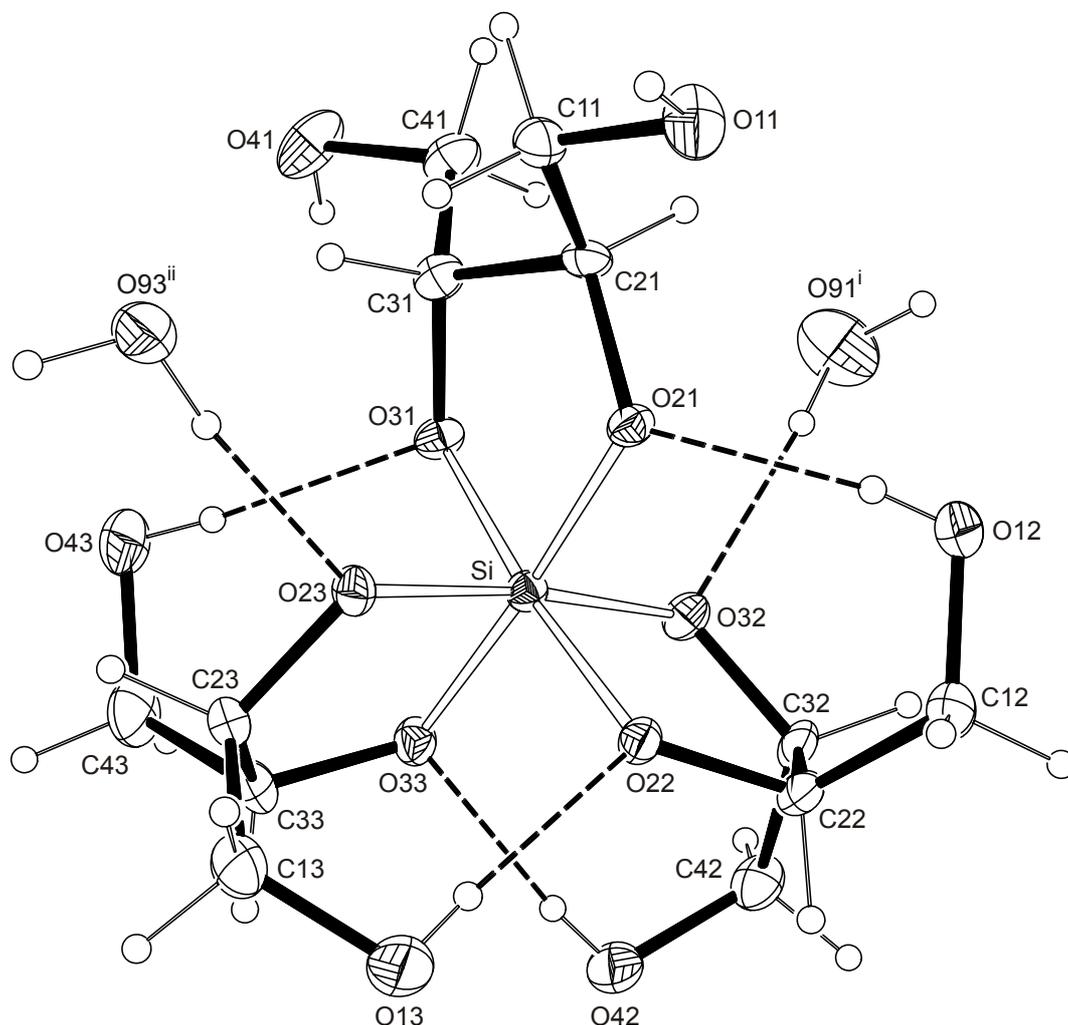


Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Si(D-Thre2,3H-}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ in **17**. Die das Ligandentrimmer bildenden Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; ⁱⁱ $-x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$.

Tabelle 2.22: Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si(D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**17**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. Winkel am Zentralatom sind nur bei Abweichung von mehr als 3 % von den Idealwerten angegeben.

Abstand		Winkel	
Si-O21	1.7754(18)	O32-Si1-O23	173.32(8)
Si-O22	1.7896(18)	O33-Si1-O23	87.33(8)
Si-O23	1.7867(19)	O31-Si1-O23	94.65(8)
Si-O31	1.7835(18)	O32-Si1-O22	86.98(8)
Si-O32	1.780(2)	O33-Si1-O22	95.13(8)
Si-O33	1.7821(19)	O31-Si1-O22	174.02(9)

Drei zweifach deprotonierte D-Threitolato-Liganden koordinieren in identischer Weise zu den Strukturen **14–16** ein Silicium-Atom nahezu ideal oktaedrisch über die *threo*-ständigen Sauerstoff-Atome O2 und O3. Jedoch ist auch hier die ideale D_3 -symmetrische Einheit des Ligandentrimers von **15** nicht eingehalten. Das Komplexanion besitzt lediglich nicht-kristallographische C_2 -Symmetrie. Die den chelatisierenden Alkoxygruppen benachbarten Hydroxyfunktionen eines der drei Liganden tragen nicht zur Ausbildung des Ligandentrimers bei. An deren Stelle wirken Kristallwassermoleküle als Donoren. Der mittlere Si-O-Abstand beträgt $\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.783(2) \pm 0.005 \text{ \AA}$ und die Winkel am Silicium weichen kaum von denen eines idealen Oktaeders ab ($\sigma_{90} = 3.01^\circ$). Die Torsionswinkel der drei koordinierenden Diolato-Einheiten $O3n-C3n-C4n-O4n$ betragen $21.3(3)^\circ$ ($n = 1$), $24.2(3)^\circ$ ($n = 2$), $19.7(3)^\circ$ ($n = 3$) und liegen damit im Bereich der bei **14** und **15** beobachteten, stark in Richtung einer ekliptischen Konformation verzerrten Winkel. Die Betrachtung der Chelatfünfringe mit der Abfolge Si-O $2n$ -C $2n$ -C $3n$ -O $3n$ nach *Cremer* und *Pople*^[107] ergibt für $n = 1$ eine ${}^{O31}T_{C31}$ -Konformation und für $n = 2$ und $n = 3$ eine zwischen einer ${}^{C32}T_{C22}$ und ${}^{C32}E$ bzw. einer E_{C23} und ${}^{C33}T_{C23}$ liegende Konformation.

Die Betrachtung der Koordination der Rubidium-Ionen zeigt eine deutliche Abweichung von der pseudo- C_3 -Achse des Komplexanions (Abbildung 2.34). Zwar teilen sich die Rubidium-Ionen nach wie vor jeweils eine mit dem Silicium-Atom gemeinsame Oktaederfläche der deprotonierten Alkoholfunktionen der Liganden, doch liegen im Gegensatz zu **14** und **15** die Kationen nicht auf einer Achse mit dem Zentralatom. Vor allem an Rb2 ist die Abweichung von der idealen Geometrie ersichtlich. Bei Betrachtung von Rubidium-Sauerstoff-Kontakten bis 3.6 \AA ist Rb1 durch sieben, Rb2 durch neun Sauerstoff-Atome koordiniert. Diese lassen sich in eine erste Koordinationssphäre mit jeweils sechs Sauerstoff-Atomen in Abständen bis zu 3.1 \AA und eine zweite Koordinationssphäre mit $d_{\text{RbO}} > 3.3 \text{ \AA}$ (Tabelle 6.25) aufteilen. Dabei belegt der Abstand Rb2-O33 mit $3.4184(18) \text{ \AA}$ deutlich die verzerrte Koordination an das Komplexanion. An die Rubidium-Ionen koordinieren neben den deprotonierten Alkoholgruppen des Komplexanions die Sauerstoff-Atome der Hydroxygruppen zweier bzw. dreier weiterer Komplexanionen. Diese ergeben in ähnlicher Weise wie in **15** eine Stapelung der Zentralatome $\text{Rb1} \cdot \text{Si} \cdot \text{Rb1} \cdot \square \cdot \text{Rb1}$ entlang [010].

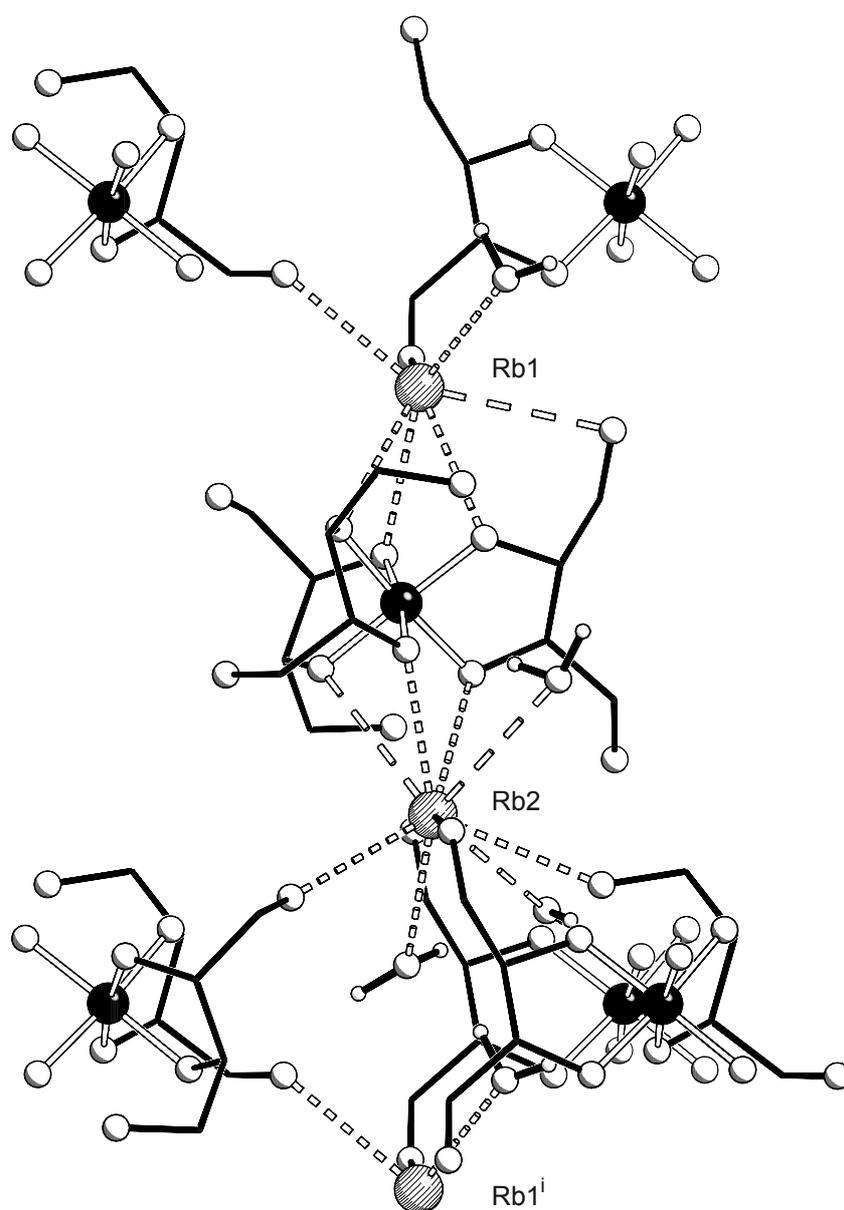


Abbildung 2.34: SCHAKAL-Darstellung der Rubidium-Ionen-Koordination in **17**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Rubidium (gestreift), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Wasserstoff (ohne Füllung, klein). Symmetrieschlüssel: $^i x, -1 + y, z$.

Diese eindimensionalen Ketten von Koordinationspolyedern bilden entlang [010] eine stark verzerrte hexagonale Stabpackung (Abbildung 6.24) und sind zusätzlich zu den ionischen Wechselwirkungen auch über kooperative Wasserstoffbrückenbindungssequenzen verknüpft. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems zeigt Abbildung 2.35. Das potentielle Donor-Akzeptor-Verhältnis beträgt 12:30; realisiert wird ein Verhältnis von 12:12. 15 Akzeptorstellen werden durch Rubidium-Ionen abgesättigt, drei bleiben unbesetzt.

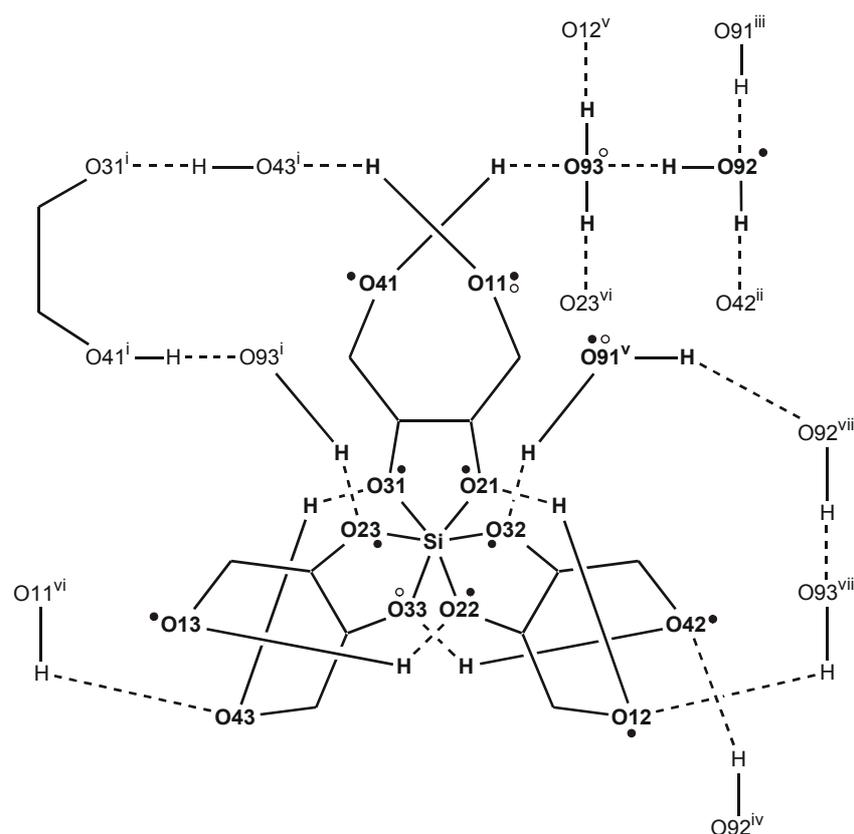


Abbildung 2.35: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **17**. Die Bindung an ein Rubidium-Ion ist durch einen Kreis symbolisiert (ausgefüllt für $d_{\text{RbO}} < 3.1 \text{ \AA}$; ohne Füllung für $d_{\text{RbO}} = 3.1\text{--}3.6 \text{ \AA}$). Nur fett dargestellte Sauerstofflagen sind mit vollständiger Umgebung abgebildet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 2 - z$; ⁱⁱⁱ $x, -1 + y, z$; ^{iv} $1 - x, \frac{1}{2} + y, 2 - z$; ^v $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; ^{vi} $-x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; ^{vii} $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$.

Tabelle 2.23: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**17**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O11	H811	O43 ⁱ	0.76(4)	1.99(4)	2.754(3)	173(4)
O41	H841	O93	0.87(5)	1.99(5)	2.789(3)	152(5)
O12	H812	O21	0.74(4)	1.93(4)	2.660(3)	170(4)
O42	H842	O33	0.75(4)	1.85(4)	2.600(3)	173(4)
O13	H813	O22	0.76(5)	1.92(5)	2.676(3)	173(5)
O43	H843	O31	0.75(5)	2.02(5)	2.754(3)	166(5)
O91	H911	O92 ⁱⁱ	0.98(5)	1.97(5)	2.907(4)	158(4)
O91	H912	O32 ⁱⁱⁱ	0.82(5)	1.98(5)	2.792(3)	168(5)
O92	H921	O93	0.95(6)	1.95(6)	2.779(3)	144(6)
O92	H922	O42 ^{iv}	0.96(5)	1.85(5)	2.778(3)	160(4)
O93	H931	O12 ^v	0.88(5)	1.97(5)	2.770(4)	150(4)
O93	H932	O23 ^{vi}	0.94(4)	1.81(4)	2.734(3)	169(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$; ⁱⁱ $x, 1 + y, z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$; ^{iv} $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 2 - z$; ^v $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; ^{vi} $-x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$.

2.3.6 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**)

Wird nur eine der beiden endständigen Hydroxymethylgruppen des D-Mannitols durch ein Wasserstoff-Atom ersetzt, wird der achirale Zuckeralkohol Xylitol erhalten, der sowohl eine D- als auch eine L-*threo*-konfigurierte Kette vier aufeinander folgender Kohlenstoff-Atome besitzt. Aus alkalischen Silicat-Lösungen dieses Pentitols konnten mit Cäsium als Gegenion durch langsames Einengen farblose Kristalle von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) erhalten werden.

Die Strukturlösung von **18** gelingt als racemischer Zwilling in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Komplexanionen, acht Cäsium-Ionen und acht Kristallwassermolekülen in der Elementarzelle. Die Strukturanalyse ergibt eine weitere Variante eines hexakoordinierten Silicat-Ions, welches durch das bekannte Muster an Wasserstoffbrückenbindungen gestützt wird (Abbildung 2.36). Im Gegensatz zu **14–17** ist **18** nicht homochiral bezüglich der koordinierenden Threitol-Einheiten der Xylitol-Moleküle. Das hier dargestellte Λ -konfigurierte Enantiomer wird durch ein L-Threitol- und zwei D-Threitol-Fragmente gebildet. Die beiden D-Threitol-Einheiten sind verglichen mit **15** parallel zur gedachten C_3 -Achse des Silicat-Ions ausgerichtet, der dritte, L-*threo* koordinierende Xylitol-Ligand senkrecht dazu. Umgekehrt werden die Δ -konfigurierten Silicat-Ionen im racemischen Zwilling analog durch ein D-Threitol- und zwei L-Threitol-Einheiten gebildet. Auch in **18** wird dem Silicium-Atom über Chelatfünfringe dreier Liganden eine nahezu ideal oktaedrische ($\bar{d}_{\text{SiO}} = 1.778(6) \pm 0,009 \text{ \AA}$, $\sigma_{90} = 2.75^\circ$) Umgebung geboten. Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ betragen $6.5(8)^\circ$ ($n = 1$), $3.4(9)^\circ$ ($n = 2$) und $26.0(8)^\circ$ ($n = 3$). Die geometrischen Charakteristika der Chelatfünfringe ergeben sich aus den Faltungsparametern. Die zwei, verglichen mit **15**, parallel zur gedachten C_3 -Achse ausgerichteten Chelatfünfringe mit der Abfolge $\text{Si-O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ ($n = 1$ bzw. 2) liegen in ${}^{\text{Si}}T_{\text{O}2n}$ -Konformation vor. Diese ist in beiden Fällen in Richtung einer Briefumschlagkonformation, zum einen – für $n = 1$ – mit O21, zum anderen – für $n = 2$ – mit Si als weggeklappter Ecke, verzerrt. Der horizontal dazu liegende Chelatrings mit der Abfolge $\text{Si-O}23\text{-C}23\text{-C}33\text{-O}33$ besitzt eine zwischen einer ${}^{\text{C}23}T_{\text{C}33}$ und $E_{\text{C}33}$ liegende Konformation.

Tabelle 2.24: Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) in $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle, Winkel am Zentralatom sind nur bei einer Abweichung von mehr als 2.75 % von den Idealwerten angegeben.

	Abstand		Winkel	
Si1-O21	1.784(6)	O21-Si1-O33	94.3(3)	
Si1-O22	1.774(7)	O22-Si1-O23	92.8(3)	
Si1-O23	1.784(6)	O22-Si1-O32	87.4(3)	
Si1-O31	1.760(6)	O23-Si1-O33	86.9(2)	
Si1-O32	1.784(6)	O31-Si1-O32	95.7(3)	
Si1-O33	1.780(5)	O31-Si1-O33	87.4(3)	

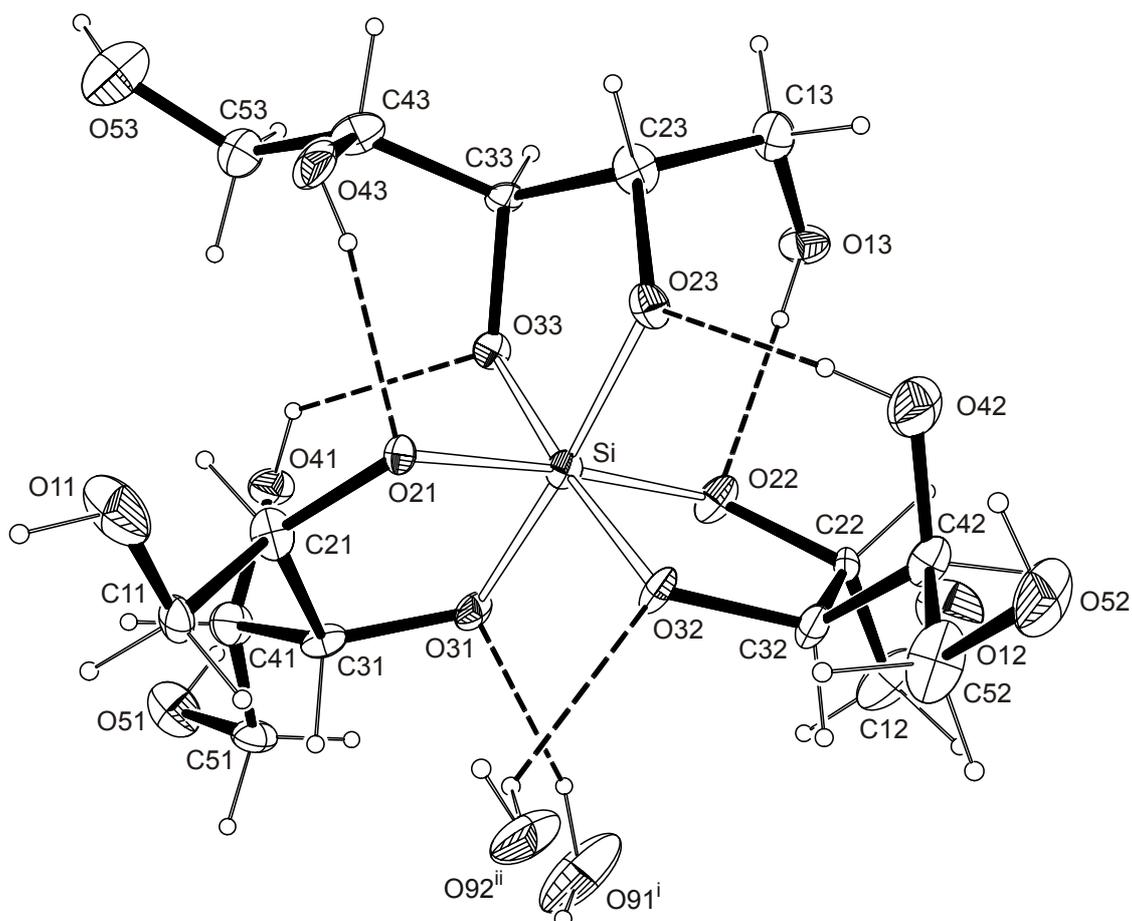


Abbildung 2.36: ORTEP-Darstellung des Λ -konfigurierten Komplexanions $[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3]^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in **18**. Die das Ligandentrimmer bildenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieschlüssel: $^i \frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, z$; $^{ii} -\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, z$.

Die zwei Cäsium-Ionen sind bei Beachtung von Cäsium-Sauerstoff-Kontakten bis 4 Å jeweils über zwölf Sauerstoff-Atome koordiniert. Da jeweils die Abstände in einem kontinuierlichen Bereich zwischen 3.041(4) und 4.090(9) Å (Tabelle 6.26) liegen, wird eine Auftrennung in eine erste und eine zweite Koordinationssphäre erschwert. Cs1 und Cs2 koordinieren in derselben Art und Weise wie Na1 und Na2 in **14** bzw. Cs in **15** jeweils über eine mit dem Silicium-Atom gemeinsame Oktaederfläche an die deprotonierten Alkoxygruppen der Liganden. Des Weiteren koordinieren in nächster Umgebung an jedes Cäsium-Ion ein Kristallwassermolekül sowie die Hydroxygruppen zweier Xylitol-Liganden weiterer zwei Komplexanionen. Durch die Verbrückung über zwei Komplexanionen ergibt sich entlang [100] eine Stapelung der Zentralatome mit der Abfolge Cs1 · Si · Cs2 · □ · Cs1 (Abbildung 2.37). Senkrecht zu [010] bilden sich Schichten solch Cäsium-verbrückter Komplexanionen, die ihrerseits ausschließlich über die Wasserstoffbrückenbindungen der beiden Kristallwassermoleküle miteinander verbunden werden.

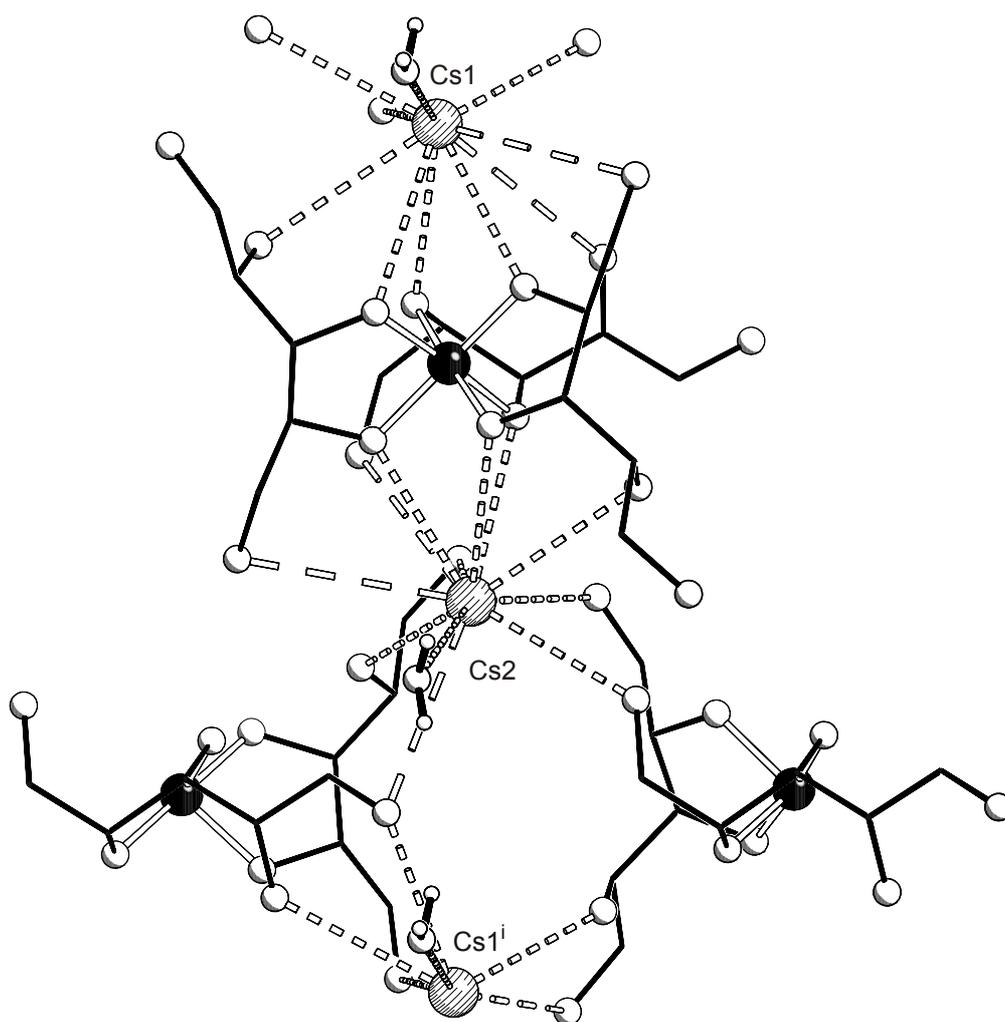


Abbildung 2.37: SCHAKAL-Darstellung der Cäsium-Ionen-Koordination in **18**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Cäsium (gestreift), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Wasserstoff (ohne Füllung, klein). Symmetrieschlüssel: i $1 + x, y, z$.

Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.25) verknüpfen die Komplexanionen dreidimensional im Kristall und bilden verschiedene kooperative Sequenzen. Das potenzielle Donor-Akzeptor-Verhältnis beträgt 13:34; realisiert wird ein Verhältnis von 13:13. Abbildung 2.38 zeigt eine schematische Darstellung des in **18** zugrunde liegenden Wasserstoffbrückenbindungssystems.

Tabelle 2.25: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_2)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O11	H811	O52 ⁱ	0.84(4)	1.99(4)	2.790(13)	159(5)
O41	H841	O33	0.960(19)	2.04(5)	2.734(9)	128(5)
O51	H851	O13 ⁱⁱ	0.84(6)	1.91(6)	2.729(10)	165(5)
O12	H812	O63 ⁱⁱⁱ	0.81(2)	1.97(4)	2.727(13)	155(7)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O42	H842	O23	0.84(4)	1.99(5)	2.776(11)	156(7)
O52	H852	O43 ^{iv}	0.86(5)	1.85(6)	2.657(10)	155(5)
O13	H813	O22	0.82(3)	1.83(4)	2.637(8)	171(6)
O43	H843	O21	0.81(5)	1.90(4)	2.651(8)	155(7)
O53	H853	O92 ⁱⁱ	0.82(8)	2.18(8)	2.902(13)	146(7)
O91	H911	O31 ^v	0.83(3)	1.96(5)	2.754(10)	159(6)
O91	H912	O53 ^{iv}	0.87(5)	1.97(5)	2.727(14)	145(6)
O92	H921	O32 ^{vi}	0.86(5)	2.17(6)	2.700(9)	119(5)
O92	H922	O91 ^{vi}	0.86(5)	2.22(4)	2.867(13)	131(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, -1 + z$; ⁱⁱ $2 - x, 2 - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱⁱ $2 - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$; ^{iv} $1 - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$;
^v $-\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, z$; ^{vi} $\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, z$.

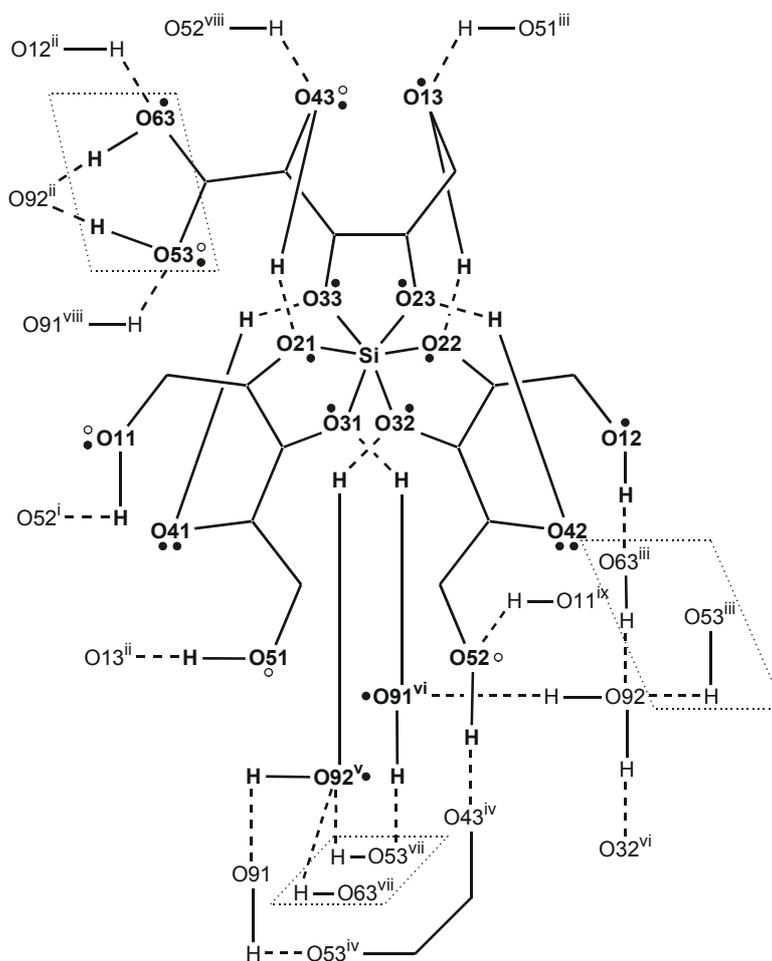


Abbildung 2.38: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **18**. Die Bindung an ein Cäsium-Ion ist durch einen Kreis symbolisiert (ausgefüllt für $d_{\text{CsO}} < 3.6 \text{ \AA}$; ohne Füllung für $d_{\text{CsO}} = 3.6\text{--}4.1 \text{ \AA}$). Nur fett dargestellte Sauerstofflagen sind mit vollständiger Umgebung dargestellt. Die beiden Lagen der fehlgeordneten Hydroxygruppe sind gepunktet eingerahmt abgebildet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, -1 + z$; ⁱⁱ $2 - x, 2 - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱⁱ $2 - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$; ^{iv} $1 - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$; ^v $-\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, z$; ^{vi} $\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, z$; ^{vii} $1\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$;
^{viii} $1 - x, 2 - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{ix} $x, y, 1 + z$.

2.3.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen in wässriger Lösung

Durch die vorangegangenen strukturellen Untersuchungen lässt sich die Chelatisierung des Siliciums in wässriger alkalischer Lösung zum einen durch *cis*-ständige Diol-Funktionen, die Teil eines Furanoserings sind, zum anderen durch *threo*-konfigurierte Diol-Einheiten eines 1,2,3,4-Tetraols belegen. Unter Ausbildung von Chelatfünfringen erfolgt eine Fünf- bzw. Sechsfachkoordination der Siliciumzentren; eine Vierfachkoordination durch 1,2-Diolato-Liganden unter Bildung von Chelatfünfringen kann aber anhand der ^{29}Si -NMR-Daten ausgeschlossen werden. Die Bildung höher koordinierter Komplexanionen steht in wässriger Lösung somit immer in Konkurrenz zur Entstehung des Monosilicats bzw. teilkondensierter Oligosilicate als einzigen vierfach koordinierten Spezies.

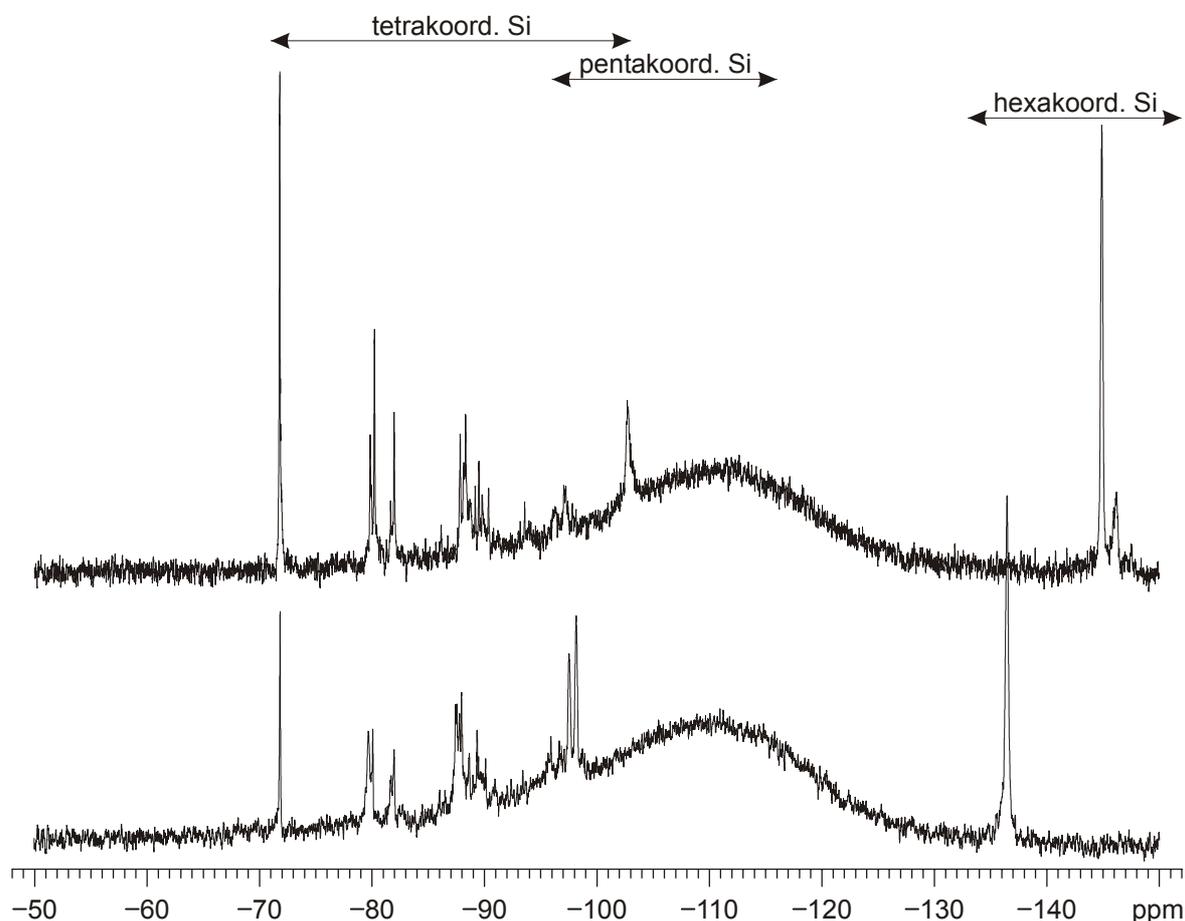


Abbildung 2.39: ^{29}Si -NMR-Spektren bezüglich Silicium ca. 1.0 M wässriger Silicatlösungen der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{D-Mannitol} = 1:2:3$ (oben) bzw. $\text{SiO}_2:\text{KOH}:\text{Cytidin} = 1:2:3$ (unten).

Vergleicht man nun die gefundenen Bindungsmuster und Polyole in ihrer Fähigkeit, Silicium fünf- oder sechsfach zu koordinieren, sollten sich die Anforderungen an einen optimalen Liganden ableiten lassen. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bietet eine einfache Möglichkeit, über die Integration der Signale der in ihrer chemischen Verschiebung deutlich unterscheidbaren tetra-, penta- und hexakoordinierten Spezies relative quantitative Aussagen zu erhalten und somit eine Rangliste der Liganden aufzustellen. Typischerweise

finden sich in den ^{29}Si -Spektren wässriger Polyol-haltiger Alkalisilicatlösungen drei sich leicht überlappende Bereiche: tetrakoordinierte Silicat-Ionen, deren Resonanzen mit zunehmendem Kondensationsgrad weiter ins Hochfeld verschoben sind, pentakoordinierte Siliciumanionen und durch Sauerstoff hexakoordiniertes Silicium. Abbildung 2.39 zeigt typische ^{29}Si -NMR-Spektren Cytidin- bzw. D-Mannitol-haltiger Silicatlösungen. Ein ^{29}Si -NMR-Spektrum einer entsprechenden Anhydroerythritol-haltigen Lösung ist bereits in Abbildung 2.20 dargestellt worden.

Eine Auswahl an Polyolen, die in vergleichenden Versuchen zur Koordinationsfähigkeit eingesetzt wurden, ist in den Tabellen 2.26 und 2.27 zusammengestellt. Hierbei wurden bezüglich Silicium 1 M bzw. 0.5 M Lösungen der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Polyol} = 1:2:3$ quantitativ ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigt sich zum einen, dass innerhalb der *threo*-konfigurierten 1,2,3,4-Tetraole bzw. der furanoiden Diole mit steigender Acidität der OH-Gruppen die Tendenz zur Ausbildung höher koordinierten Siliciums steigt. Zum anderen ist die Koordination des Siliciums in der Koordinationszahl fünf und sechs durch furanoide Diole gegenüber offenkettigen Polyolen bevorzugt. Die einzelnen Zahlenwerte sind aber mit Bedacht zu betrachten, da sich geringfügige Abweichungen der Konzentration und Stöchiometrie deutlich in den ^{29}Si -NMR-Spektren abzeichnen.

Tabelle 2.26: Anteil der Q-, P- und H-Spezies in bezüglich Silicium 1.0 M Lösungen der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Polyol} = 1:2:3$.¹

	Q	P	H	$\Sigma(\text{P}, \text{H})$
D-Threitol	90 %	10 %	0 %	10 %
Xylitol	30 %	10 %	60 %	70 %
D-Mannitol	25 %	15 %	60 %	75 %
Anhydroerythritol	50 %	50 %	0 %	50 %
Cytidin	40 %	15 %	45 %	60 %
D-Ribose	15 %	10 %	75 %	85 %

Tabelle 2.27: Anteil der Q-, P- und H-Spezies in bezüglich Silicium 0.5 M Lösungen der Stöchiometrie $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Polyol} = 1:2:3$.¹

	Q	P	H	$\Sigma(\text{P}, \text{H})$
D-Threitol	95 %	5 %	0 %	5 %
Xylitol	50 %	10 %	40 %	50 %
D-Mannitol	45 %	15 %	40 %	55 %
Anhydroerythritol	70 %	30 %	0 %	30 %
Cytidin	55 %	25 %	20 %	45 %
D-Ribose	25 %	20 %	55 %	75 %

¹ Aufgrund der Schwerlöslichkeit von $\text{Na}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{Cyt}2,3\text{H}_2)_3]$ wurde für Cytidin KOH als Base verwendet.

Auch weitere Polyole, die die entsprechenden Bindungsmuster aufweisen und nicht in obigen Tabellen aufgeführt sind, belegen in den jeweiligen ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Fähigkeit zur Koordination des Siliciums. Dies gilt insbesondere für verschiedene Aldosen und Ketosen sowie für andere Zuckerderivate, wie zum Beispiel den Ar-Säuren. Xylarsäure vermag bereits bei pH-Werten von 5–7 Silicium fünf- und sechsfach zu koordinieren. Die ^{29}Si -NMR-Spektren frisch bereiteter wässriger Lösungen von $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Xyl-1,5-A} = 1:4:3$ zeigen Signale bei $\delta = -107.4$ bis $\delta = -107.9$ und $\delta = -149.8$ bis $\delta = -150.2$. Die Verschiebungen sprechen für die ausschließliche Bildung fünf- und sechsfach koordinierter Spezies. Allerdings neigen diese wässrigen Alkalisilicatlösungen der Xylarsäure zur Polymerisation und sind nur wenige Stunden stabil. Im Gegensatz dazu sind entsprechende alkalische Aldose-haltige Lösungen bei 4 °C nahezu unbegrenzt haltbar.

Gemeinsam ist ihnen aber, dass die Anordnung der Liganden um das Silicium-Atom bzw. die Strukturen der entstehenden Komplexe aus den ^{29}Si -NMR-Spektren nicht bestimmt werden können. Da auch die ^{13}C -NMR-Signale für die an die koordinierenden Sauerstoff-Atome gebundenen Kohlenstoff-Atome keinen ausgezeichneten *coordination induced shift* aufweisen, durch schnelle Gleichgewichtsreaktionen stark verbreitert sein können, und die Interpretation etwaiger Tieffeldverschiebungen, wie im Falle des Mannit (Kapitel 2.3.3), unter Umständen zu völlig falschen Annahmen führen kann, lassen sich die Molekülstrukturen der entstehenden Komplexe und insbesondere die Konformation der Liganden nicht ohne weiteres ermitteln. So ist man auf die Kristallisation entsprechender Vertreter dieser Substanzklassen angewiesen.

2.4 Anionische fünffach koordinierte Spirosilicate mit Kohlenhydraten als Liganden

2.4.1 D-Ribose als Ligand in pentakoordinierten Spirosilicaten – die Kristallstruktur von $[K(18\text{-krone-6})][PhSi(\alpha\text{-D-Ribf}1,2H_2)_2]$ (19)

Die ^{13}C -NMR-Spektren konzentrierter wässriger, D-Ribose-haltiger Alkalisilicatlösungen zeigen im Vergleich zu denen reiner D-Ribose einen stark erhöhten Anteil der Furanoseform sowie, abhängig von der Stöchiometrie, in den ^{29}Si -NMR-Spektren neben tetrakoordinierten Silicat-Ionen die Ausbildung penta- bzw. hexakoordinierten Siliciums. Die Signale sind aber stark verbreitert und eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Um dennoch mehr über die Strukturen der in wässriger Lösung entstehenden Komplexe zu erfahren, war es Ziel, Modellverbindungen zu isolieren, die über die Molekülstrukturen Aufschluss geben. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten: Entweder Liganden, die in der entsprechenden Form unter Einschränkung der Koordinationsmöglichkeiten fixiert sind, einzusetzen, z. B. α - oder β -Methylribofuranosid, oder durch einen Wechsel des Lösemittels zumindest die im wässrigen Medium herrschende Konkurrenz zwischen den erwarteten Koordinationsverbindungen und der Bildung von Silicat-Ionen zu unterbinden. Erstere Variante ist aufgrund der festgelegten Konfiguration und der eingeschränkten Koordinationsmöglichkeiten nicht zu bevorzugen, da sie keine Aussagen über das Verhalten der freien Ribose erlaubt. Für die zweite Möglichkeit ergeben sich aber gleichzeitig zusätzliche Anforderungen an ein solches Lösemittel. Dieses sollte nach wie vor die Löslichkeit der Zucker gewährleisten und die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Isomeren der Ribose nicht behindern. Ideal erscheint in diesem Zusammenhang Methanol.

Werden nun zum Beispiel drei Äquivalente D-Ribose in Methanol gelöst und wird die Lösung mit zwei Äquivalenten Natriummethoxid und einem Äquivalent Tetramethoxysilan versetzt, fällt nach wenigen Minuten ein feinpulvriger, amorpher, farbloser Niederschlag aus, dessen ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum Hinweise auf fünf- und sechsfach koordiniertes Silicium gibt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Filtrats ist von einem Signalsatz für die D-Ribose dominiert und es ist nur eine Siliciumresonanz bei $\delta = -97.7$ auszumachen, die für ein pentakoordiniertes Spirosilicat-Ion spricht. NMR-spektroskopische Untersuchungen alkalischer methanolischer Lösungen von D-Ribose und Tetramethoxysilan der Stöchiometrie D-Rib:Base:TMOS = 2:1:1 belegen alle die bevorzugte Ausbildung eines einzigen Isomeren, der α -D-Ribofuranose. Die Zuordnung der Signale gelingt über $^1H/^1H$ -COSY-Experimente (Abbildung 2.40) und $^1H/^13C$ -HMQC- bzw. $^1H/^13C$ -HETCOR-Experimente (Abbildung 2.41), die Klärung der vorliegenden Konfiguration, insbesondere des Anomeren, kann durch $^1H/^1H$ -NOESY-Experimente und den Vergleich mit Literaturdaten erfolgen. In Tabelle 2.28 sind die entsprechenden NMR-Verschiebungen zusammengestellt.

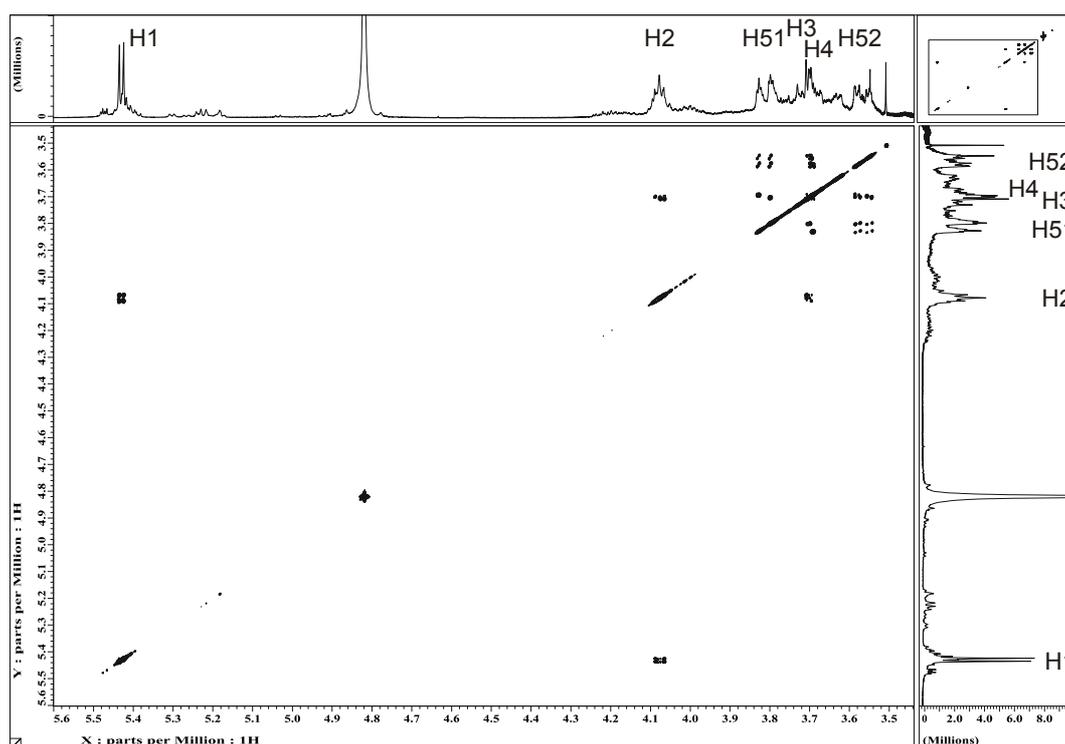


Abbildung 2.40: $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum einer methanolischen Lösung mit der Stöchiometrie D-Rib:TMOS:NaOMe von 2:1:1. Zu sehen sind die *cross*-Peaks, die durch die 2J - und 3J -Kopplungen der Wasserstoff-Atome der Ribose entstehen. Die Nummerierung der Wasserstoff-Atome bezieht sich auf die der Kohlenstoff-Atome. Die beiden an C5 bindenden Wasserstoff-Atome werden mit H51 und H52 bezeichnet.

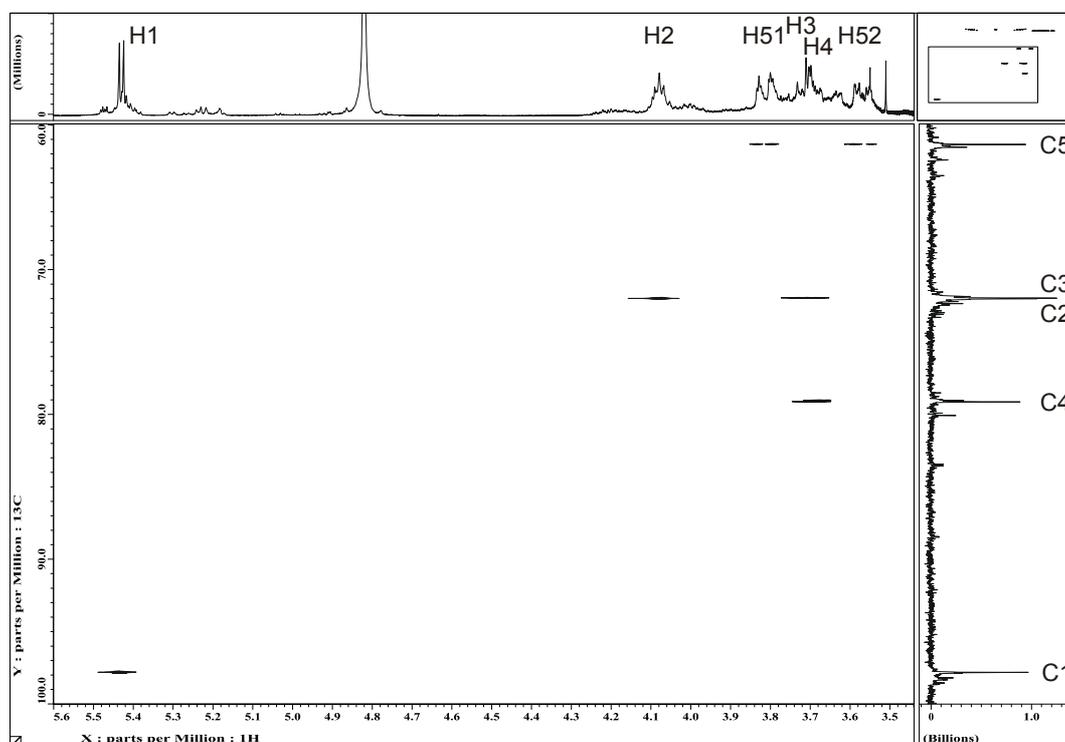


Abbildung 2.41: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum einer methanolischen Lösung mit der Stöchiometrie D-Rib:TMOS:NaOMe von 2:1:1. Die dargestellten *cross*-Peaks ergeben sich durch die 1J -Kopplung der jeweils aneinander gebundenen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome.

Tabelle 2.28: Verschiebungen (δ) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von D-Ribose mit Tetramethoxysilan und entsprechender Base (D-Rib:Base:TMOS = 2:1:1; Konzentration bzgl. Silicium ca. $0.3\text{--}0.7\text{ mol L}^{-1}$). Weiter angegeben sind die literaturbekannten Verschiebungen der α - und β -D-Ribofuranose.^[115–117]

	C1	C4	C2	C3	C5	Si
KOMe	98.8	79.9	73.2	73.1	62.4	-97.3
KOMe, 18-krone-6	98.3	80.0	72.9	72.4	62.0	-97.8
NaOMe	98.6	79.9	72.8	72.8	62.3	-97.7
NaOMe, 15-krone-5	98.5	80.1	73.0	72.6	62.2	-97.9
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98.2	79.8	72.9	72.5	62.1	-97.9
NEt_3	98.1	79.8	72.8	72.6	62.1	-98.0
α -D-Ribf ^[116]	97.1	82.8	75.6	70.8	61.7	
β -D-Ribf ^[116]	101.7	83.3	75.6	70.4	62.9	

Der Zusatz von Kronenether zu den Alkalimethoxiden erhöht die Löslichkeit der Salze der entstehenden penta- und hexakoordinierten Silicat-Ionen und erleichtert die Charakterisierung in Lösung. Selbst Amine wie Dimethylethanolamin und Triethylamin sind in der Lage, in Anwesenheit von D-Ribose die Ausbildung eines pentakoordinierten Siliciums zu fördern. Ersteres dürfte wohl zur Bildung zwitterionischer Moleküle führen. Doch selbst die Synthese zwitterionischer Strukturen erleichtert nicht die Kristallisation und gestattet keinen weiteren Beleg für die Konfiguration des Monosaccharids und die Klärung der entsprechenden Bindungsstellen, da auch kein eindeutiger CIS in den ^{13}C -NMR-Spektren auszumachen ist.

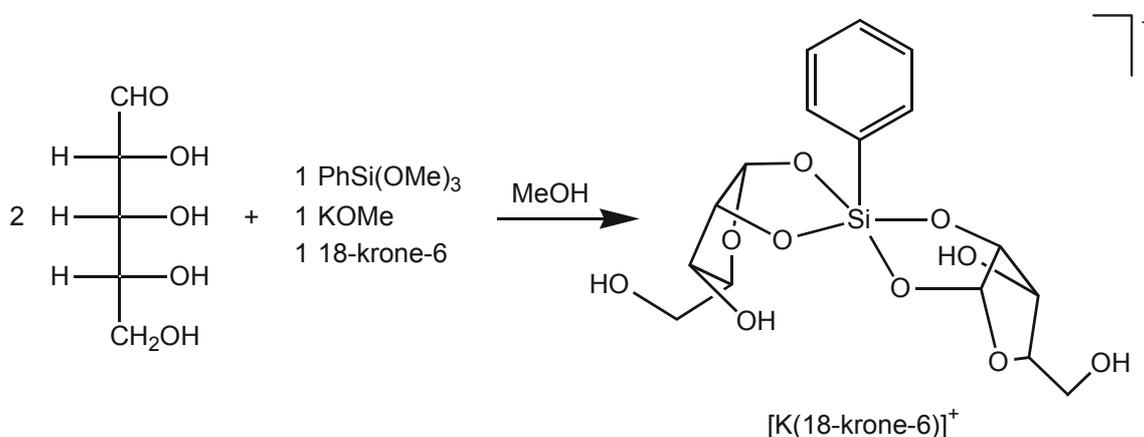
Der Vergleich der ^{29}Si -NMR-Verschiebung mit der des Anions $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$ in **10** ($\delta = -97.6$) lässt die Vermutung zu, dass die Koordination am Zentralatom Silicium sehr ähnlich sein muss. Zwei 1,2-Diolato-Funktionen zweier α -D-Ribofuranose-Liganden koordinieren also unter Ausbildung von Chelatfünfringen und eine anionische Lewis-Base, wie OH^- , OMe^- oder $\text{HMe}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, besetzt die fünfte Koordinationsstelle.

Um dies zu überprüfen, wird Trimethoxyphenylsilan mit zwei Äquivalenten D-Ribose und einem Äquivalent Kaliummethoxid in Methanol umgesetzt. Es bildet sich wiederum nur die α -D-Ribofuranose, und die erhaltenen ^{13}C -NMR-Verschiebungen (Tabelle 2.29) des Zuckers entsprechen denen der Versuche mit Tetramethoxysilan. Allein die ^{29}Si -Resonanz ist durch den formalen Austausch des Alkoxids gegen einen Phenylrest um ca. $\Delta\delta = 10$ tieffeldverschoben.

Tabelle 2.29: Verschiebungen (δ) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von D-Ribose mit Trimethoxyphenylsilan und entsprechender Base (D-Rib:Base:TMOPhS = 2:1:1; Konzentration bzgl. Silicium ca. 0.3–0.7 mol L $^{-1}$).

	C1	C4	C2	C3	C5	Si
KOMe, 18-krone-6	98.6	79.8	72.9	72.4	62.0	-86.8
NaOMe, 15-krone-5	98.4	79.5	72.6	72.3	61.8	-87.0
Me $_2$ NCH $_2$ CH $_2$ OH	98.7	79.8	72.9	72.7	62.1	-86.2

Durch Konzentrieren methanolischer Lösungen von D-Ribose, Kaliummethoxid, 18-krone-6 und Trimethoxyphenylsilan im molaren Verhältnis 2:1:1:1 lassen sich letztendlich Kristalle von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2]$ (**19**) isolieren, und die Struktur des Komplexanions kann aufgeklärt werden.



19 kristallisiert solvensfrei in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit zwei Komplexeinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur des kristallographisch C_2 -symmetrischen Anions ist in Abbildung 2.42 dargestellt. Die jeweiligen Diolato-Gruppen O1/O2 zweier α -D-Ribofuranose(2 $-$)-Liganden binden das SiPh-Fragment über nahezu planare Chelatfünfringe. Das Siliciumzentrum wird dadurch quadratisch-pyramidal mit der Phenylgruppe in apicaler Position koordiniert. Die Abweichung von der idealen quadratischen Pyramide beträgt auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate 12.6 %. Die Si-O-Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.30 zusammengestellt. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O1-C1-C2-O2 beträgt $-5.4(2)^\circ$. Zudem wird die Konformation der Furanoseringe durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O3–H83 \cdots O2 $^-$ geprägt, die als Akzeptor ein deprotoniertes Alkoxid besitzt. Dadurch ergibt sich für den Oxolanring O4-C1-C2-C3-C4 eine nahezu ideale Briefumschlagkonformation, wobei das Atom C4 exständig^[118] weggeklappt ist.

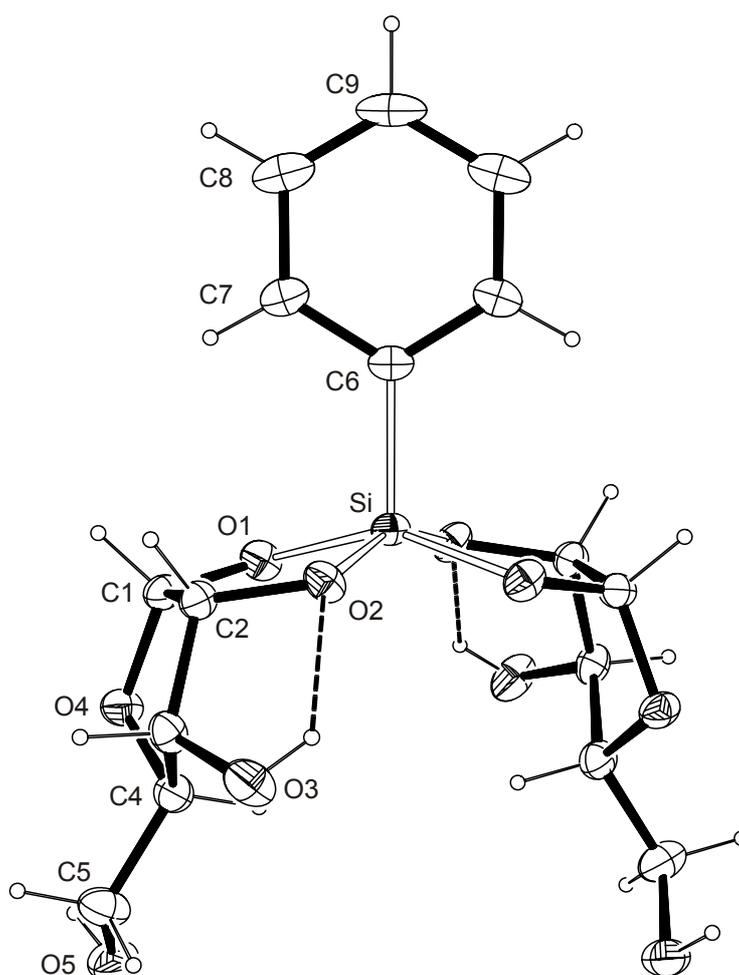


Abbildung 2.42: ORTEP-Darstellung des C_2 -symmetrischen $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf } 1,2\text{H-}2)_2]^-$ -Ions in **19**. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparameter:^[107] Si1-O1-C1-C2-O2 $Q = 0.1281(16)$ Å, $\varphi = 157.9(9)^\circ$; O4-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.377(2)$ Å, $\varphi = 321.3(4)^\circ$.

Tabelle 2.30: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{K}(18\text{-krone-}6)][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf } 1,2\text{H-}2)_2]$ (**19**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

Abstand		Winkel		Winkel	
Si1-O1	1.7222(17)	O1-Si1-O2	88.03(8)	O1 ⁱ -Si1-O2	85.31(8)
Si1-O2	1.7327(16)	O1-Si1-C6	105.87(5)	O2-Si1-O2 ⁱ	155.48(8)
Si1-C6	1.885(2)	O1-Si1-O1 ⁱ	148.25(8)	O1 ⁱ -Si1-C6	105.87(5)
		O1-Si1-O2 ⁱ	85.31(8)	O2 ⁱ -Si1-C6	102.26(5)
		O2-Si1-C6	102.26(5)	O1 ⁱ -Si1-O2 ⁱ	88.03(8)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, y, 2 - z$.

Ebenso wie das oben beschriebene Komplexanion liegt auch das Kation $[\text{K}(18\text{-krone-}6)]^+$ auf einer kristallographischen zweizähligen Achse (Abbildung 6.26). Dabei wird das Kalium-Ion von den sechs Sauerstoff-Atomen des 18-krone-6-Moleküls

sowie zwei Sauerstoff-Atomen O4 zweier α -D-Ribofuranose-Moleküle unter Ausbildung einer hexagonalen Bipyramide koordiniert.

Entlang [001] bildet sich eine Schichtstruktur aus, die abwechselnd Schichten der Komplexanionen des Typs $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2]^-$ und Schichten der Komplexkationen $[\text{K}(18\text{-krone-6})]^+$ enthält. Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen O5–H85...O81 (Tabelle 2.31) verbinden das Anion zusätzlich zu den K-O-Kontakten mit den nächsten Kronenetherkomplexen. Zwischen den einzelnen Komplexanionen einer Schicht bestehen aber keine Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 2.31: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2]$ (**19**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O3	H83	O2	0.83(3)	2.02(3)	2.634(2)	130(3)
O3	H83	O51 ⁱ	0.83(3)	2.60(3)	3.069(3)	117(2)
O5	H85	O81	0.84(4)	2.08(4)	2.831(2)	149(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ x, y, 1 + z.

Auf diese Weise ist letztendlich die Koordination des Siliciums über die acideste 1,2-Diolato-Funktion der Ribose zu einem fünffach koordinierten Spirosilicat-Ion bewiesen. Für alle anderen untersuchten Verbindungen $\text{M}[\text{Si}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2\text{X}]$ (M = Kation, X = Donor) kann demnach die in Abbildung 2.43 dargestellte Struktur angenommen werden.

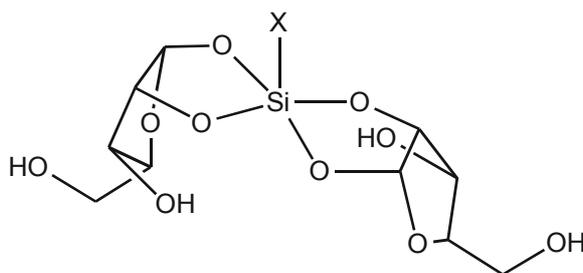


Abbildung 2.43: Schematische Darstellung der Komplexanionen $[\text{Si}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2\text{X}]^-$. Hierbei steht X für einen Rest wie zum Beispiel Phenyl, Methoxy, Dimethylammoniummethoxy oder Hydroxy.

2.4.2 Die Synthese und Kristallstruktur von

$[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**)

Bei der Pentose Arabinose, dem Epimer zur Ribose, stehen die beiden Sauerstoff-Atome O2 und O3 *trans* zueinander. Daher ist eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu den koordinierenden Alkoxofunktionen des Typs O3–H83...O2⁻, wie in **19** beobachtet, aber auch eine alternative Koordination über das Diol O2/O3 nicht möglich. Auch muss, um das in **19** beobachtete Bindungsmuster zu realisieren, die Arabinofuranose als β -Anomeres vorliegen.

Tatsächlich weist das ^{13}C -NMR-Spektrum der D-Arabinose einer methanolischen äquimolaren Lösung von Trimethoxyphenylsilan, Kaliummethoxid, Kronenether und zwei Äquivalenten D-Arabinose neben geringfügigen Mengen anderer Isomere nur eine einzige Hauptspezies auf, und das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt dabei Verschiebungen im Bereich der Pentakoordination. Die ^{13}C -Signale lassen sich den einzelnen Kohlenstoff-Atomen durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie zuordnen. Da im ^1H -NMR-Spektrum das Signal des Protons H1 im Vergleich zu denen der übrigen Protonen bei deutlich tieferem Feld erscheint, kann auch die 3J -Kopplungskonstante des Protonenpaares H1/H2 bestimmt werden. Die anderen ^1H -Signale, die sich stark überlagern, entziehen sich genauerer Auswertung. Bei einer Koordination über einen nahezu planaren Chelatfünfring müsste der Torsionswinkel H1-C1-C2-H2 nahe 0° sein. Gemäß der Karpluskurve^[119] beträgt die 3J -Kopplungskonstante in diesem Fall ca. 8–13 Hz, nimmt bis zu einem Torsionswinkel von 90° auf ca. 0–1 Hz ab und anschließend im Bereich bis 180° erneut auf ca. 10–15 Hz zu. Beobachten lässt sich eine Kopplungskonstante von 7.6 Hz – in $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_2)_2]^-$ beträgt sie $^3J_{\text{H1H2}} = 7.4$ Hz. Demgemäß sollte sich der Signalsatz im ^{13}C -NMR-Spektrum der zur Koordination erforderlichen β -Furanoseform zuordnen lassen.

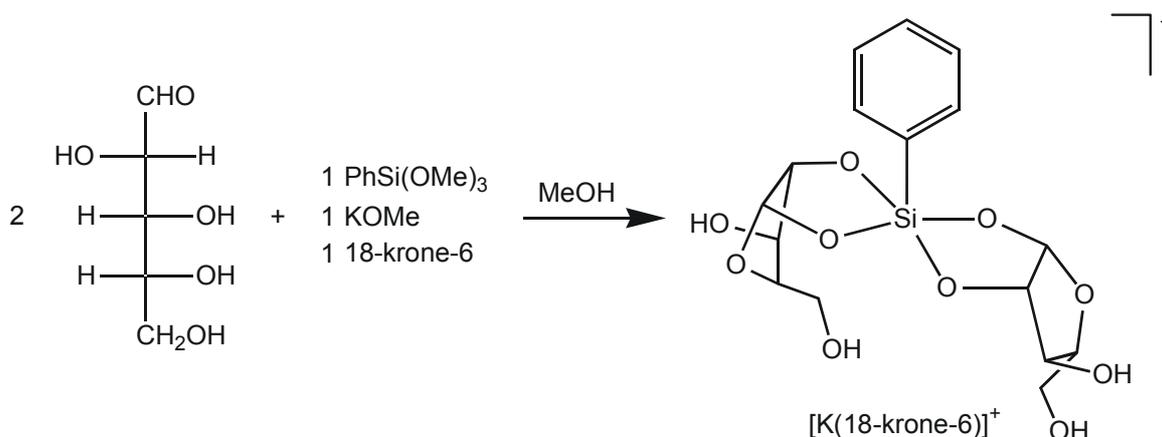


Tabelle 2.32: Verschiebungen (δ) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren einer methanolischen Lösung der Kristalle von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**). Weiter angegeben sind die literaturbekannten Verschiebungen der α - und β -D-Arabinofuranose.^[117]

	C1	C4	C2	C3	C5	Si
20	100.5	86.6	79.9	78.6	63.6	-88.7
$\alpha\text{-D-Araf}^{[117]}$	101.9	82.3	76.5	83.8	62.0	
$\beta\text{-D-Araf}^{[117]}$	96.0	77.1	75.1	82.2	62.0	

Letztendlich belegt die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**), die bei 4°C aus konzentrierten Lösungen obiger Stöchiometrie gewonnen werden konnten, die Bildung der β -D-Arabinofuranose.

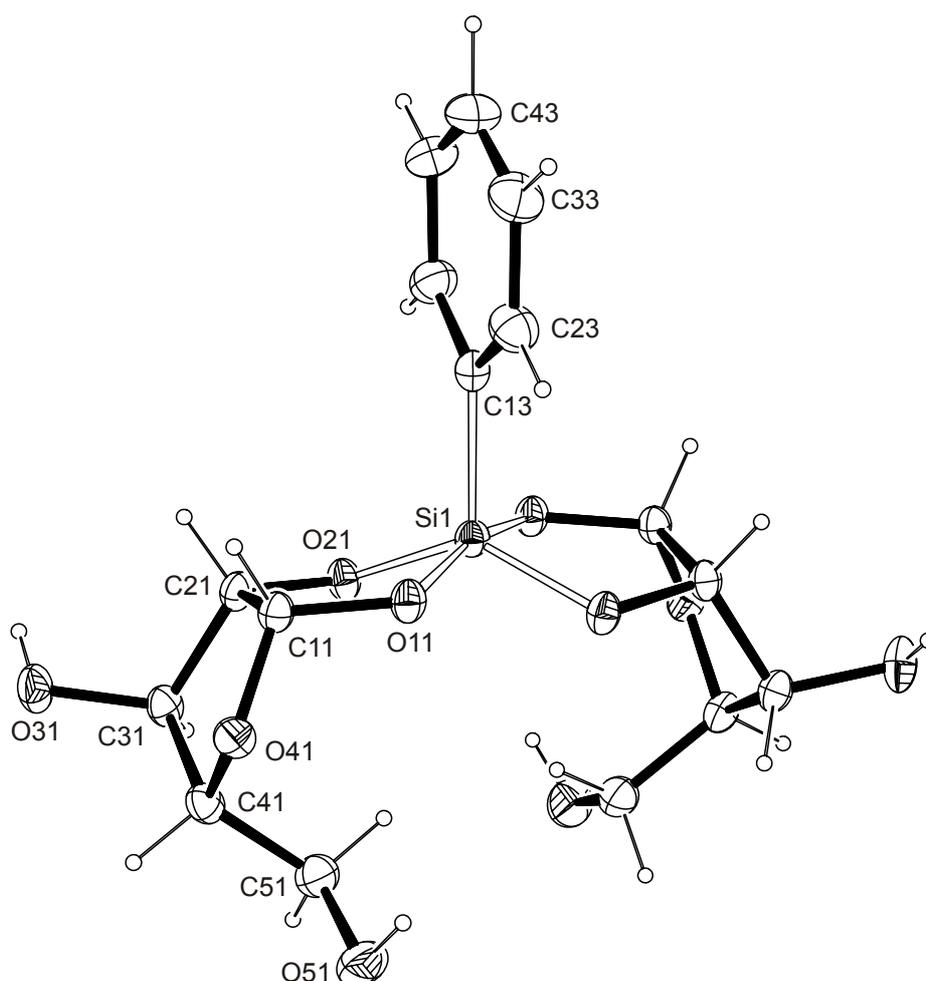


Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen C_2 -symmetrischen Komplexanionen $[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})_2]^-$ in **20**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparemeter^[107] $\text{Si}1n\text{-O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-O}2n$: $Q = 0.2612(16)$ Å, $\varphi = 350.5(5)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.2073(16)$ Å, $\varphi = 356.5(6)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.33: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

Abstand		Winkel		Winkel	
Si1-O11	1.7730(16)	O11-Si1-O21	88.34(8)	O12-Si2-O22	88.41(8)
Si1-O21	1.6806(16)	O11-Si1-C13	96.91(6)	O12-Si2-C14	96.96(6)
Si1-C13	1.891(3)	O11-Si1-O11 ⁱ	166.18(9)	O12-Si2-O12 ⁱⁱ	166.07(10)
Si2-O12	1.7767(16)	O11-Si1-O21 ⁱ	86.24(8)	O12-Si2-O22 ⁱⁱ	86.32(8)
Si2-O22	1.6820(16)	O21-Si1-C13	113.14(6)	O22-Si2-C14	112.26(6)
Si2-C14	1.891(4)	O21-Si1-O21 ⁱ	133.72(10)	O22-Si2-O22 ⁱⁱ	135.48(10)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, y, 2 - z$; ⁱⁱ $1 - x, y, 1 - z$.

20 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$. In der Elementarzelle befinden sich vier Komplexanionen und -kationen sowie acht Methanolmoleküle. Die Struktur eines der beiden symmetrisch unabhängigen, aber jeweils kristallographisch C_2 -symmetrischen Anionen ist in Abbildung 2.44 dargestellt. Zwei β -D-Arabinose(2-)-Liganden koordinieren über die Diolato-Gruppe O1/O2 unter Ausbildung von Chelatfünfringen an Silicium. Im Gegensatz zur D-Ribose-Verbindung **19**, in der das Siliciumzentrum nahezu ideal quadratisch-pyramidal koordiniert ist, liegt die Koordination in **20** zwischen der einer trigonalen Bipyramide und der einer quadratischen Pyramide. Die Abweichung von der idealen trigonalen Bipyramide beträgt auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate 42.5 % für Si1 und 46.0 % für Si2. Dies mag durch die sterische Wechselwirkung der Hydroxymethylgruppen bedingt sein, die sich beim Übergang zu einer trigonal-bipyramidalen Struktur leichter aus dem Wege gehen können. Die Chelatfünfringe befinden sich in einer zwischen einer ${}^{\text{Si}}T_{O2n}$ und einer ${}^{\text{Si}}E$ liegenden Konformation. Die Si-O-Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.33 zusammengestellt und entsprechen der Erwartung. Auch die koordinierenden Diolato-Einheiten $O1n-C1n-C2n-O2n$ weichen mit Torsionswinkeln von $4.8(3)^\circ$ ($n = 1$) und $1.3(3)^\circ$ ($n = 2$) kaum von der ekliptischen Konformation ab. Die β -D-Arabinofuranoseringe liegen in einer C4-*endo*-Briefumschlagkonformation vor (Faltungsparameter^[107] $O4n-C1n-C2n-C3n-C4n$: $Q = 0.288(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 134.9(5)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.282(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 141.7(5)^\circ$ ($n = 2$)).

Die Koordination des Kaliums erfolgt über die sechs Sauerstoff-Atome des Kronenethers sowie durch zwei weitere Sauerstoff-Atome zweier Komplexanionen von einer Seite bezüglich der $[K(18\text{-krone-}6)]^+$ -Ebene. Dadurch liegt das Kalium-Ion außerhalb der Ringebene des Kronenethers, der in einer verzerrten Konformation vorliegt. Die Koordinationsgeometrie um das Kalium lässt sich als verzerrter Kubus beschreiben.

Neben dem Kalium-Ion verbinden auch noch zwei Wasserstoffbrückenbindungen die Komplexanionen in Richtung [001] zu einem unendlichen Strang (Abbildung 2.45). Die Anbindung zweier Methanolmoleküle an die Komplexanionen über Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt neben den Kronenether-Kalium-Komplexen und den Phenylgruppen eine hydrophobe Abschirmung dieser Komplexanionen-Stränge, die entlang [001] eine dichteste Stabpackung bilden (Abbildung 6.27).

Die sechs Wasserstoffbrückenbindungen bilden zwei kooperative Sequenzen der Form $O-H\cdots O-H\cdots O^-$. Jedoch wird nur zu einer der an Silicium koordinierenden Alkoxofunktionen des D-Arabinoseliganden eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet. Das potentielle Donor-Akzeptor-Verhältnis beträgt 6:36; realisiert wird ein Verhältnis von 6:6. Acht Akzeptorstellen werden durch Kalium-Ionen abgesättigt, die restlichen 22 bleiben unbesetzt. Tabelle 2.34 gibt eine Aufstellung über die Wasserstoffbrückenbindungen in **20**.

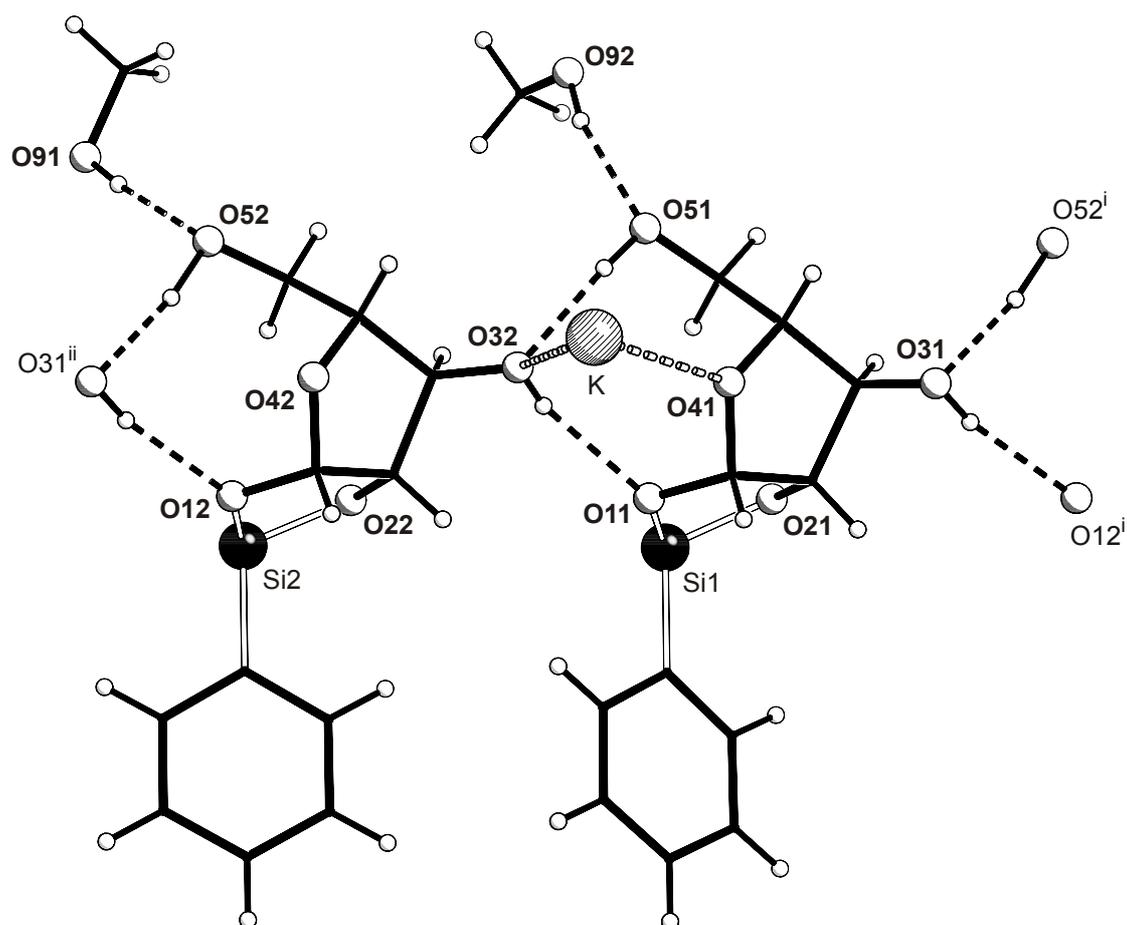


Abbildung 2.45: Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **20**. Der Übersichtlichkeit halber wird auf eine Darstellung des in der Papierebene liegenden Kronenethermoleküls sowie auf die vollständige Abbildung der C_2 -symmetrischen Komplexanionen verzichtet. Nur fett dargestellte Sauerstofflagen sind mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, 1 + z$; ⁱⁱ $x, y, 1 - z$.

Tabelle 2.34: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[K(18\text{-kronen-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf } 1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O31	H831	O12 ⁱ	0.79(3)	1.97(4)	2.745(3)	168(3)
O51	H851	O32	0.89(5)	1.92(5)	2.797(3)	166(5)
O32	H832	O11	0.69(4)	2.04(4)	2.716(3)	165(4)
O52	H852	O31 ⁱⁱ	1.14(4)	1.73(4)	2.831(3)	162(3)
O91	H91	O52	0.84(5)	1.92(5)	2.751(4)	172(4)
O92	H92	O51	0.84(7)	1.95(7)	2.759(6)	162(5)

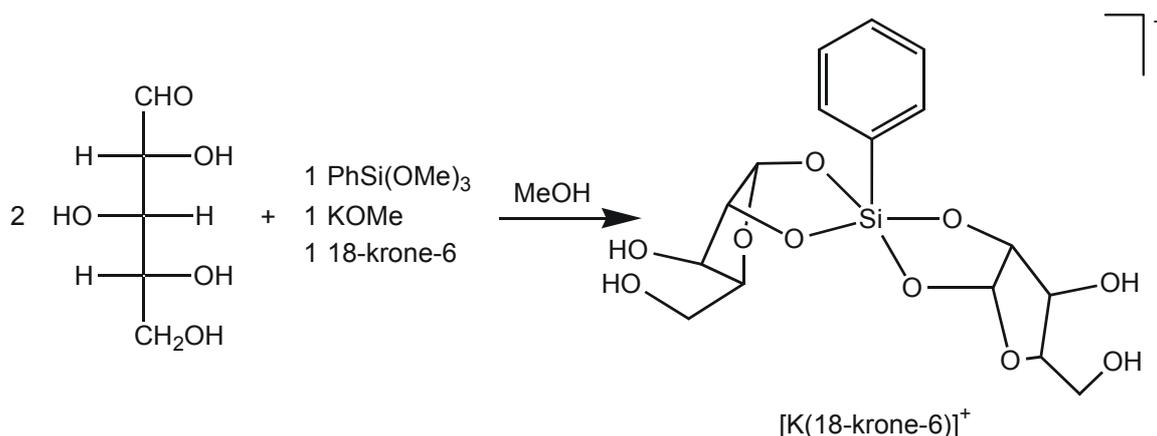
Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, 1 + z$; ⁱⁱ $x, y, -1 + z$.

2.4.3 Die Synthese und Kristallstruktur von [K(18-krone-6)][PhSi(α -D-Xylf1,2H₂)₂] · CH₃COCH₃ (**21**)

Allem Anschein nach ist, wenn man die Strukturen der Verbindungen **19** und **20** vergleicht, die Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen für die Komplexierung nicht entscheidend. Demnach sollte auch Xylose – ein weiterer C₅-Zucker, der verglichen mit der Ribose nur an C3 die entsprechend andere Konfiguration besitzt – durch ein an die Diolato-Gruppe O1/O2 bindendes pentakoordiniertes Siliciumfragment in der α -Furanoseform fixiert werden können.

In wässrig-alkalischer Silicatlösung vermag Xylose penta- und hexakoordiniertes Silicium anzureichern. Jedoch liegen hier zu viele Spezies im Gleichgewicht vor, als dass es möglich wäre, sie anhand der ¹³C-NMR-Spektroskopie zu identifizieren. Methanolische Lösungen von Tetramethoxysilan, Xylose und verschiedenen Basen weisen in den ²⁹Si-NMR-Spektren allein Verschiebungen für pentakoordiniertes Silicium ($\delta = -100$) auf. Allerdings gelingt es nicht, einen Vertreter zu kristallisieren und auf diese Weise eindeutig die, in der Furanoseform der Xylose auch denkbare, Koordination über die 1,3-Diolato-Funktion O3/O5 auszuschließen.

Zum Erfolg, einmal hinsichtlich der Kristallisation, zum anderen bezüglich auswertbarer NMR-Spektren, führt wiederum die Einführung eines Phenylrests als fünfter Substituent am Silicium. Aus methanolischen Lösungen von D-Xylose, Kaliummethoxid, 18-krone-6 und Trimethoxyphenylsilan im Molverhältnis 2:1:1:1 lassen sich nach Zugabe von Aceton innerhalb einiger Wochen bei 4 °C Kristalle der Verbindung [K(18-krone-6)][PhSi(α -D-Xylf1,2H₂)₂] · CH₃COCH₃ (**21**) isolieren.



Die Lösung der Kristallstruktur gelingt mit Hilfe von Beugungsdaten eines farblosen Kristallplättchens, welches aus stark verwachsenen Agglomeraten herausgeschnitten werden konnte. **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Paaren symmetrisch unabhängiger Komplexanionen, acht durch Kronenether komplexierten Kalium-Ionen sowie acht Acetonmolekülen in der Elementarzelle. Die Struktur eines der beiden symmetrisch unabhängigen Anionen ist in Abbildung 2.46 dargestellt.

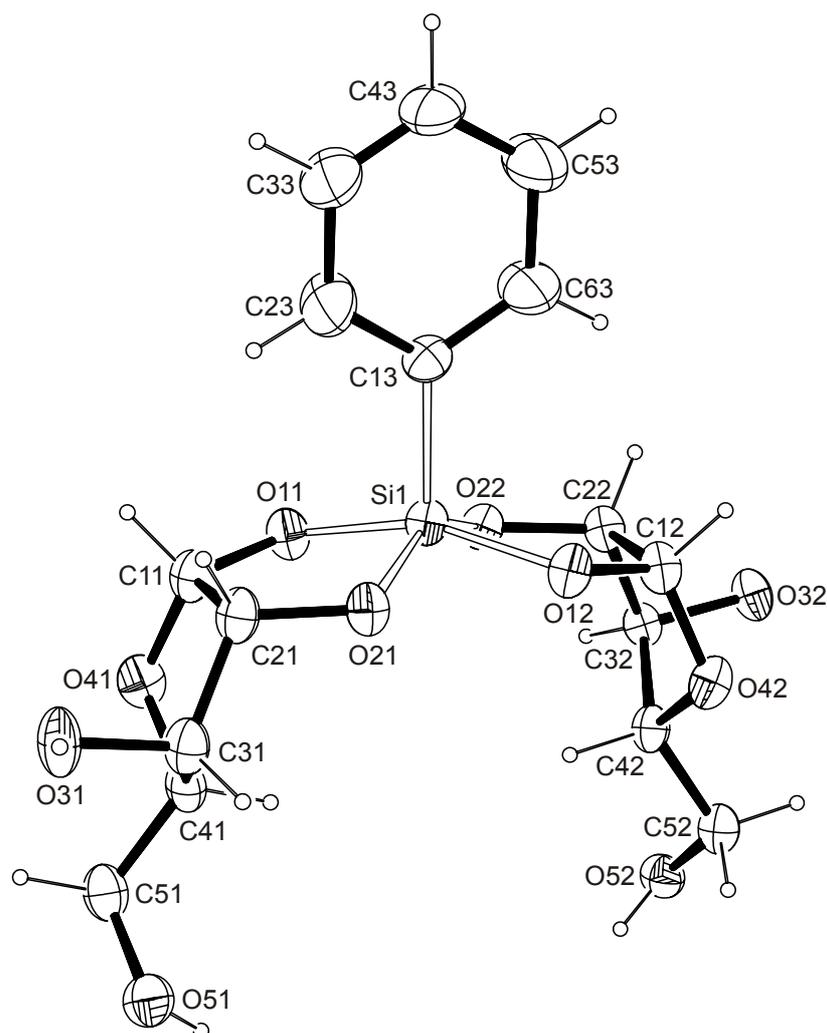


Abbildung 2.46: ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Komplexanionen $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H-}_2)_2]^-$ in **21**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Faltungsparameter^[107] $\text{Si}1n\text{-O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-O}2n$: $Q = 0.195(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 156.8(13)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.181(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 154.9(12)^\circ$ ($n = 2$); $Q = 0.173(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 145.2(13)^\circ$ ($n = 4$); $Q = 0.181(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 152.4(13)^\circ$ ($n = 5$).

Zwei $\alpha\text{-D-Xylofuranose}(-2)$ -Liganden binden in Analogie zu **19** und **20** unter Ausbildung gewöhnlicher Chelatfünfringe über die Diolato-Gruppe O1/O2 an Silicium. Das Siliciumzentrum wird dadurch nahezu quadratisch-pyramidal mit der Phenylgruppe in apicaler Position koordiniert. Die Abweichung von der idealen quadratischen Pyramide beträgt auf einer Berry-Pseudorotations-Koordinate 22.7 %. Die Anionen sind zwar nicht kristallographisch, aber wie aus den Bindungslängen, -winkeln (Tabelle 2.35) und Faltungsparametern hervorgeht, annähernd C_2 -symmetrisch. Die Torsionswinkel $\text{O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-O}2n$ weichen mit $-8.5(5)$ ($n = 1$), $-8.6(4)$ ($n = 2$), $-11.0(5)$ ($n = 4$) und $-9.2(5)$ ($n = 5$) etwas von der ekliptischen Konformation ab. Die Chelatfünfringe $\text{Si}1n\text{-O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-O}2n$ sind nicht planar und besitzen eine zwischen einer ${}^{02n}E$ und einer ${}^{02n}T_{\text{Si}}$ liegende Konformation. Die $\alpha\text{-D-Xylofuranose}$ ringe weisen eine zwischen einer *twisted* $C3n\text{-endo}/C4n\text{-exo}$ und einer *envelope* $C4n\text{-exo}$ liegende Konformation auf.

Tabelle 2.35: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) der beiden symmetrieunabhängigen Komplexanionen in $[K(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**21**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Winkel		Winkel
Si1-O21	1.722(3)	O21-Si1-O22	144.88(15)	O15-Si2-O24	85.16(15)
Si1-O22	1.731(3)	O21-Si1-O11	87.34(14)	O15-Si2-O14	152.93(17)
Si1-O11	1.734(3)	O22-Si1-O11	85.48(14)	O24-Si2-O14	88.16(14)
Si1-O12	1.740(3)	O21-Si1-O12	85.77(14)	O15-Si2-O25	88.18(14)
Si1-C13	1.896(4)	O22-Si1-O12	87.56(14)	O24-Si2-O25	150.44(16)
Si2-O15	1.722(3)	O11-Si1-O12	156.90(16)	O14-Si2-O25	84.79(14)
Si2-O24	1.722(3)	O21-Si1-C13	106.11(18)	O15-Si2-C16	103.29(19)
Si2-O14	1.724(3)	O22-Si1-C13	109.02(18)	O24-Si2-C16	104.1(2)
Si2-O25	1.730(3)	O11-Si1-C13	102.32(18)	O14-Si2-C16	103.78(18)
Si2-C16	1.892(5)	O12-Si1-C13	100.77(18)	O25-Si2-C16	105.5(2)

Zwei solcher symmetrisch unabhängigen Komplexanionen sind über vier gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.36) zu einer dimeren Einheit verbunden, die in Abbildung 2.47 dargestellt ist. Wasserstoffbrückenbindungsdonoren sind die freien Hydroxymethylgruppen $\text{C}_5\text{nH}_2\text{O}_5\text{nH}$, Akzeptoren die an Silicium bindenden Diolato-Funktionen $\text{O}_{1\text{n}}/\text{O}_{2\text{n}}$. Über die Hydroxygruppen $\text{O}_{3\text{n}}\text{H}$ als Donoren und $\text{O}_{5\text{n}}\text{H}$ als Akzeptoren erfolgt die Vernetzung der Komplexanionen entlang $[100]$. Es bilden sich entlang $[100]$ Stränge von Komplexanionenpaaren aus, die zueinander keinen Kontakt besitzen.

Tabelle 2.36: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[K(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**21**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O31	H831	O55 ⁱ	0.837(10)	1.88(3)	2.675(4)	159(7)
O51	H851	O24	0.841(10)	2.16(3)	2.896(4)	146(5)
O51	H851	O15	0.841(10)	2.35(2)	3.103(4)	150(3)
O32	H832	O54 ⁱⁱ	0.842(10)	1.803(16)	2.636(4)	170(7)
O52	H852	O25	0.838(11)	2.07(3)	2.820(4)	148(5)
O52	H852	O14	0.838(11)	2.46(2)	3.216(4)	150(3)
O34	H834	O52 ⁱ	0.837(11)	2.00(4)	2.718(4)	144(7)
O54	H854	O21	0.842(10)	1.99(4)	2.707(4)	143(6)
O54	H854	O12	0.842(10)	2.576(18)	3.289(4)	143.2(16)
O35	H835	O51 ⁱⁱ	0.833(10)	1.900(13)	2.721(4)	168(4)
O55	H855	O22	0.839(10)	1.976(11)	2.788(4)	163(3)
O55	H855	O11	0.839(10)	2.70(5)	3.299(4)	129(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱ $-1 + x, y, z$.

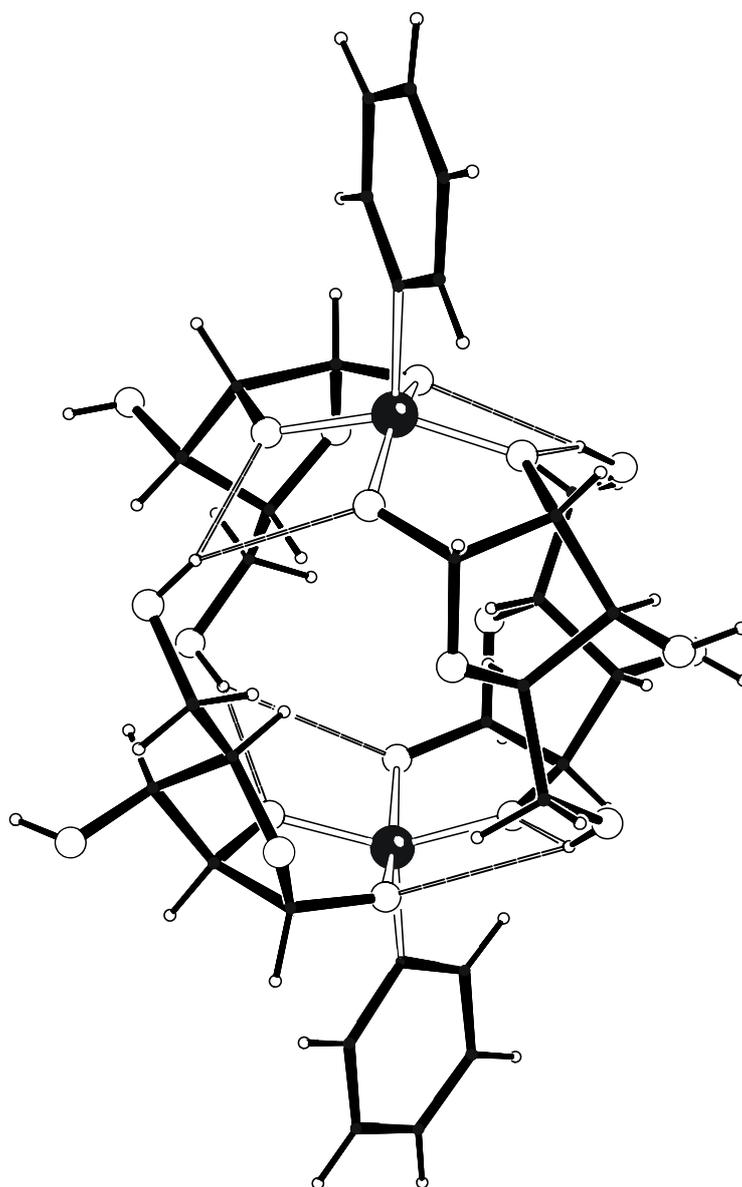


Abbildung 2.47: Darstellung der über gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Einheit der beiden symmetrieunabhängigen Komplexanionen $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf } 1,2\text{H}_{-2})_2]^-$ in **21**. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

In den Zwischenräumen erfolgt die Stapelung der $[\text{K}(18\text{-krone-6})]^+$ -Kationen. Jedes Komplexanion koordiniert an einen Kalium-18-krone-6-Komplex. Das Kalium-Ion befindet sich etwas außerhalb der Ringebene des leicht verzerrten Kronenethermoleküls. Das zweite Kalium-Ion wird ebenfalls durch sechs Sauerstoff-Atome eines Kronenethermoleküls koordiniert. Die Koordinationszahl wird durch die Carbonylfunktion eines Aceton-Moleküls auf sieben erhöht. Dieses Komplexkation liegt jedoch als solches isoliert im Kristallverband vor.

Werden nun die isolierten Kristalle in Methanol gelöst, lassen sich fast identische ^{13}C -NMR-Verschiebungen für vier Signalsätze der D-Xylose ausmachen. Zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Lösung erlauben es, die

Signale der Hauptspezies, die mehr als die Hälfte des in Lösung vorliegenden Isomers ausmacht, zuzuordnen und als α -D-Xylofuranose zu identifizieren (Tabelle 2.37). Auch das ^{29}Si -NMR-Spektrum belegt neben dem Signal bei $\delta = -89.9$ drei weitere pentakoordinierte Spezies. Eine offene Frage bleibt, ob ein Gemisch von vier unterschiedlichen Isomeren kristallisiert, und nur **21** bestimmt werden konnte, oder sich nach dem Lösen von Grund auf erneut ein Gleichgewicht verschiedener Isomere einstellt. Da sich die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signalsätze von der Hauptspezies kaum unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass die Xylose in allen Isomeren in der α -Furanoseform vorliegt. Jedoch darf nicht ausgeschlossen werden, dass Silicium unter Umständen nicht nur über die 1,2-Diolato-Funktion O1/O2 koordiniert wird, sondern auch eine Koordination über die 1,3-Diolato-Funktion O3/O5 erfolgt, die bei der Ribo- und Arabinofuranose nicht möglich ist.

Tabelle 2.37: Verschiebungen (δ) der Signale der Hauptspezies in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren einer methanolischen Lösung der Kristalle von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf } 1,2\text{H}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**21**). Weiter angegeben sind die literaturbekannten Verschiebungen der α -D-Xylofuranose.^[120]

	C1	C4	C2	C3	C5	Si
21	98.8	78.4	77.2	79.1	60.3	-89.9
α -D-Xylf ^[120]	96.0	77.8	76.2	79.3	61.0	

2.4.4 Weitere Aldosen und Ketosen als Liganden in pentakoordinierten anionischen Spirosilicaten

Die Konkurrenz mehrerer Chelatisierungsmöglichkeiten ist bei der Lyxose, der vierten Pentose, noch stärker ausgeprägt. In der β -Furanoseform zeigen alle Alkoholfunktionen auf eine Seite des Furanoserings (Abbildung 2.48). So ermöglicht sie zum einen die „gewöhnliche“ Koordination an die 1,2-Diolato-Funktion O1/O2, aber auch, mit geringfügigem Verlust an Acidität, an O2/O3 oder an 1,3- und 1,4-Diolate. Der Vergleich mit der α -D-Ribose, die ebenso eine *all-cis*-Konfiguration der Alkoholgruppen am Oxolanring aufweist, zeigt, dass eine Koordination an O2/O3 oder O1/O3 keine Rolle spielt. Zum anderen ist aber darüber hinaus auch eine Koordination an drei oder sogar vier Sauerstoff-Atome eines Lyxofuranose-Liganden denkbar.

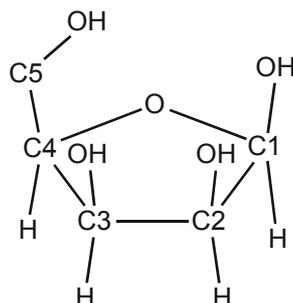


Abbildung 2.48: Schematische Darstellung der β -D-Lyxofuranose.

Es verwundert also nicht, dass die ^{13}C -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von D-Lyxose, Tetramethoxysilan bzw. Trimethoxyphenylsilan und Kaliummethoxid der Molverhältnisse 2:1:1 und 3:1:2 mehrere Signalsätze für das Monosaccharid aufweisen, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen. Allen Lösungen ist jedoch gemeinsam, dass Silicium pentakoordiniert und ein Großteil des Kohlenhydratligenanden in Furanoseformen vorliegt, wie der Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen mit Literaturdaten ergibt.^[117] Ebenso kann in wässriger Lösung mit verschiedenen O^- -Donoren Fünffachkoordination nachgewiesen werden. Die Kristallisation bzw. der Nachweis eines bestimmten Isomers gelang nicht.

Es bleibt zu klären, ob das Strukturprinzip eines spirocyclischen Bis(*cis*-2,3-oxolanylendioxy)phenylsilicat-Ions allgemein auf alle Aldosen und im Speziellen auch auf die Hexosen ausgeweitet werden kann. Mit Hilfe ^{29}Si -NMR-spektroskopischer Untersuchungen lässt sich nachweisen, dass Mannose, die sich von an C5 um eine Hydroxymethylgruppe verlängerter Lyxose ableitet, ebenfalls in alkalischer wässriger Lösung Siliciumdioxid unter Ausbildung penta- und hexakoordinierter Spezies zu lösen vermag. Die ^{13}C -NMR-Spektren einer methanolischen äquimolaren Lösung von Trimethoxyphenylsilan, Kaliummethoxid, Kronenether und zwei Äquivalenten D-Mannose belegen die Anreicherung eines Isomeren auf über 50 % (Abbildung 2.49). Die Signale können mittels $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HETCOR- und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COLOC-Experimenten einer β -Furanoseform zugeordnet werden (Tabelle 2.38). Diese liegt in wässriger Lösung normalerweise nur zu einem Anteil von 0.2 % im Gleichgewicht mit sechs weiteren möglichen Isomeren – den beiden anomeren Pyranoseformen, der α -Furanoseform, einem offenkettigen Aldehyd, dem entsprechenden Hydrat und einer Heptanoseform – vor.^[121, 122]

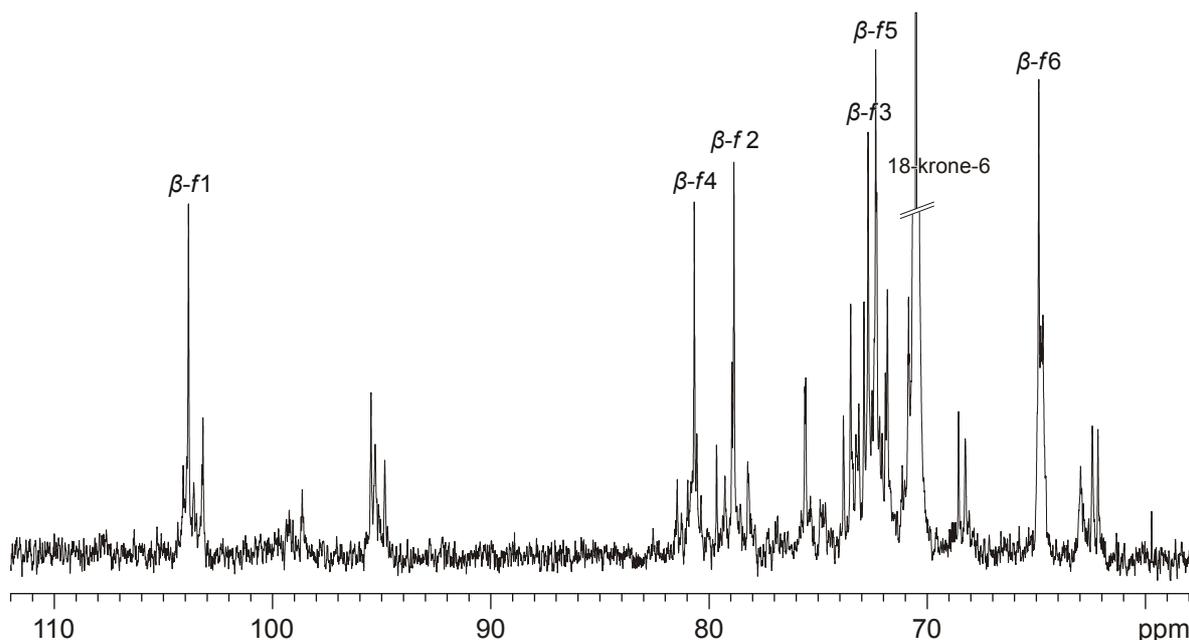


Abbildung 2.49: ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Lösung der Stöchiometrie D-Mannose:TMOPhS:[K(18-krone-6)]OMe von 2:1:1. Es ist nur der Bereich $\delta = 60$ –110 abgebildet, dadurch sind die Signale für den Phenylsubstituenten nicht zu sehen.

Die Anreicherung der β -Furanoseform – mit der *cis*-ständigen Diolfunktion O1/O2 – legt die Vermutung nahe, dass analog zu **19–21** zwei β -D-Mannofuranose(2-)-Liganden an ein Phenylsilicium-Fragment koordinieren. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum belegt mit einer Verschiebung von $\delta = -87.0$ die Pentakoordination. Der *coordination induced shift* für C1 und C2 kann jedoch nicht als Nachweis dienen, da sich in anderen, strukturell gesicherten Silicium-Koordinationsverbindungen dieser Arbeit die Änderung der chemischen Verschiebung in erster Linie durch eine bestimmte Konformation ergibt und nicht durch einen induktiven Effekt des Zentralmetalls.

Auch die Allose, die in der Furanoseform eine der Ribose identische Konfiguration der Hydroxygruppen am Oxolanring aufweist, vermag Silicium in methanolischer Lösung fünffach koordiniert zu komplexieren. In der α -Furanoseform sind die Sauerstoff-Atome O1/O2 *cis*-konfiguriert und es besteht die Möglichkeit, eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des Typs O3–H83 \cdots O2 $^-$ auszubilden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.50) zeigt wie erwartet die bevorzugte Anreicherung eines Isomers, welches sich mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie der α -D-Allofuranose zuordnen lässt (Tabelle 2.38). Neben der Anreicherung des für die Koordination an O1/O2 benötigten Anomeren deutet auch das ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -86.9$) auf die Bildung eines zu **19** analogen pentakoordinierten Spirosilicats hin. Aus einer konzentrierten methanolischen Lösung der Stöchiometrie D-Allose:TMOPhS: [K(18-krone-6)]OMe von 2:1:1 gelingt es zwar, bei 4 °C farblose Kristallnadeln zu erhalten, die aber ein zu geringes Streuvermögen besitzen und somit eine Strukturbestimmung nicht ermöglichen.

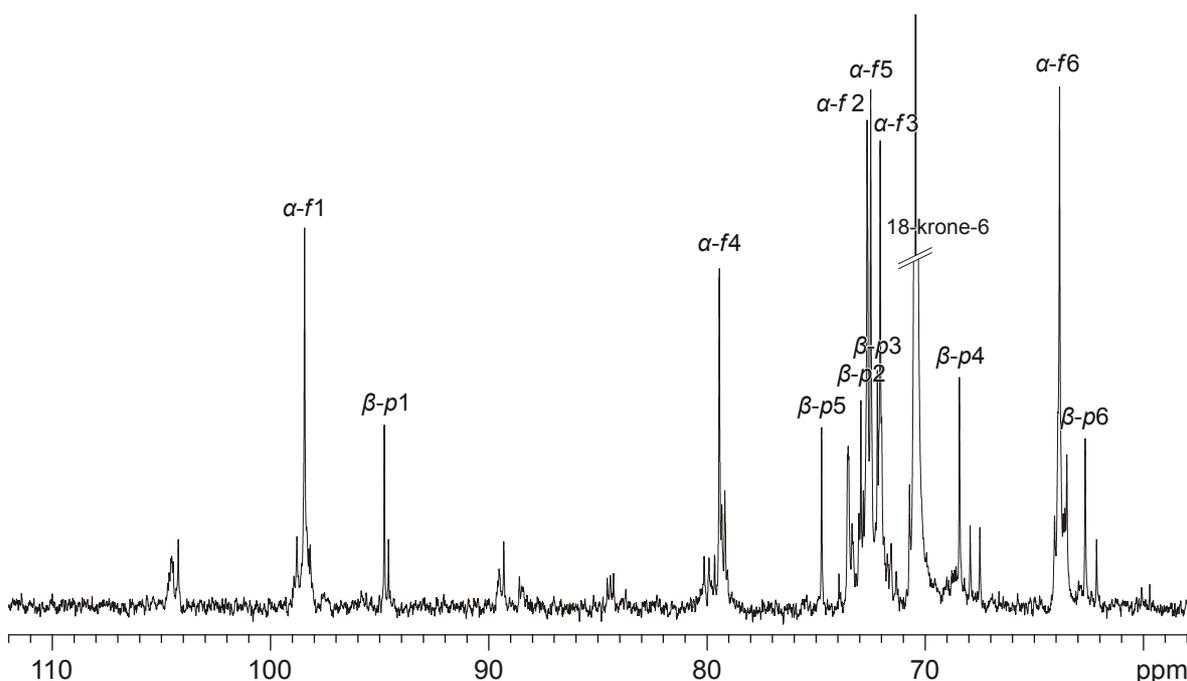


Abbildung 2.50: ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Lösung der Stöchiometrie D-Allose:TMOPhS:[K(18-krone-6)](OMe) von 2:1:1. Es ist nur der Bereich $\delta = 60$ –110 abgebildet, dadurch sind die Signale für den Phenylsubstituenten nicht zu sehen.

Sogar „Traubenzucker“, D-Glucose, vermag Silicium in Lösung fünffach zu koordinieren. Allerdings gelingt es nicht, ein ^{13}C -NMR-Spektrum, das eine Zuordnung der stark verbreiterten Signale ermöglicht, geschweige denn Kristalle zu erhalten. Allein Resonanzen in den ^{13}C -NMR-Spektren bei $\delta \approx 80$ und der Vergleich mit Literaturdaten^[117] zeugen von der Anreicherung der sonst neben den Pyranoseformen nur zu einem Anteil von 0.01–0.04 % vorhandenen Furanoseformen. Ähnliche Probleme einer eindeutigen Charakterisierung bereitet auch Galactose und erlaubt nur die Feststellung, dass in alkalischen Silicium-haltigen Lösungen durch Zugabe des Kohlenhydrats fünffach und im wässrigen auch sechsfach koordinierte Siliciumspezies nachweisbar sind.

Ebenso sollte das Strukturprinzip der Verbindungen **19–21** auf Ketosen auszudehnen sein, zumal diese im Vergleich zu den Aldosen, mit Ausnahme von Sorbose, in Lösung einen deutlich höheren Anteil der Furanoseformen aufweisen.^[121] So liegt die D-Fructose in einer methanolischen Lösung (D-Fructose:Tetramethoxysilan:Kaliummethoxid/18-krone-6 = 2:1:1) zu einem Anteil von ca. $\frac{2}{3}$ in der β -Furanoseform vor. Über zweidimensionale NMR-Experimente lassen sich die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums zuordnen (Tabelle 2.38). Im ^{29}Si -NMR belegt eine einzige Resonanz bei $\delta = -89.6$ die Ausbildung nur einer einzigen pentakoordinierten Spezies. Letztendlich gelingt es auch, die erste Koordinationsverbindung einer Ketose zu kristallisieren und damit auch strukturell zu charakterisieren.

Tabelle 2.38: Verschiebungen (δ) der Signale der Hauptspezies in den ^{13}C -NMR-Spektren methanolischer Lösungen der Stöchiometrie D-Mannose (I), D-Allose (II) bzw. D-Fructose(III): TMOPhS:[K(18-krone-6)]OMe von 2:1:1. Weiter angegeben sind jeweils literaturbekannte Verschiebungen.

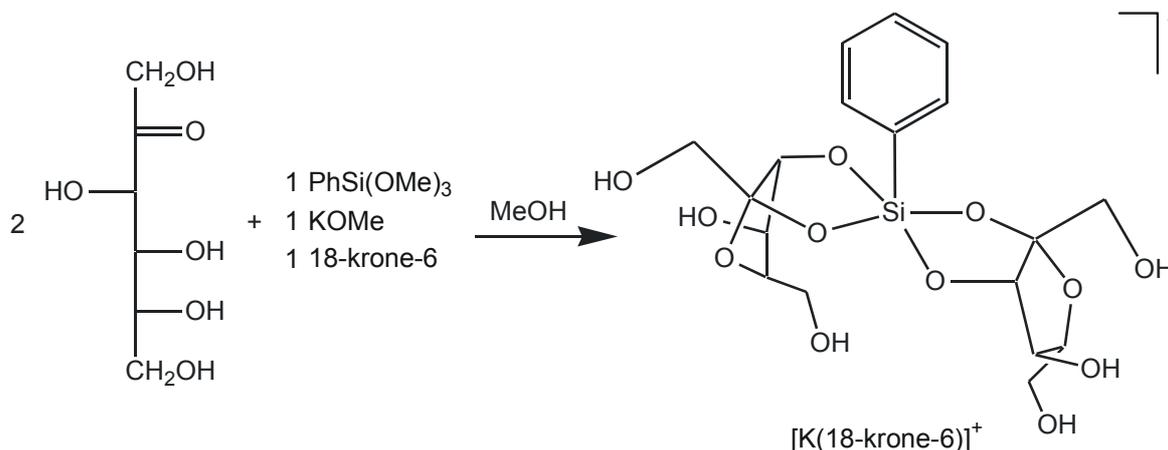
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
I	103.9	78.9	72.7	80.7	72.3	64.9
β -D-Manf ^{[117][a]}	103.6	73.1	71.2	80.7	71.0	64.4
β -D-Manf ^{[123][b]}	99.3	74.9	72.3	84.5	72.2	61.3
II	98.4	72.7	72.1	79.4	72.5	63.8
α -D-Allof ^[117]	96.8	72.4	–	84.3	70.2	63.1
III	64.1	102.6	77.1	76.2	82.6	63.6
β -D-Fruf ^[124]	64.7	103.7	77.5	77.0	83.6	64.7
β -D-Fruf ^[117]	63.6	102.6	76.4	75.4	81.6	63.2

^[a] Verschiebungen von Methyl- β -D-Mannofuranosid.

^[b] Verschiebungen von $[\text{Al}_2(\beta\text{-D-ManfH}_{-5})_2]^{4-}$.

2.4.5 Die erste Kristallstruktur einer Koordinationsverbindung mit einer Ketose als Ligand: $[K(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf2,3H-}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**22**)

Aus methanolischen Lösungen von D-Fructose, Kaliummethoxid, 18-krone-6 und Trimethoxyphenylsilan lassen sich innerhalb einiger Wochen bei 4 °C farblose Prismen der Verbindung $[K(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf2,3H-}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**22**) erhalten.



22 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur des nahezu C_2 -symmetrischen Komplexanions ist in Abbildung 2.51 dargestellt. Wie erwartet wird Silicium durch zwei D-Fructofuranoseliganden und einen Phenylrest fünffach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie liegt zwischen der einer quadratischen Pyramide und der einer trigonalen Bipyramide mit einer Abweichung von der quadratischen Pyramide auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate von 38.6 %. In identischer Weise zu den Strukturen **19–21** wird das zentrale Silicium durch zwei Kohlenhydratliganden koordiniert, die abhängig von der Stereochemie der Hydroxygruppe an C2 – in diesem Fall gemäß der Nummerierung von Ketosen C3 – das entsprechende Anomere bilden, welches die Diolfunktion O1/O2 – in **22** O2/O3 – *cis*-ständig angeordnet hat. Die Si-O-Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.39 zusammengestellt. Die Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheiten $O2n-C2n-C3n-O3n$ weichen mit $13.07(18)^\circ$ für $n = 1$ und $16.06(19)^\circ$ für $n = 2$ verglichen mit **19–21** deutlich von den gewöhnlich nahe bei 0° liegenden ab. Somit sind die Chelatfünfringe auch nicht mehr planar, sondern liegen in einer Briefumschlagkonformation mit $O3n$ als weggeklappter Ecke vor. Die Furanoseringe mit der Abfolge der Atome $O5n-C2n-C3n-C4n-C5n$ besitzen eine ${}^{C51}T_{C41}$ bzw. E_{C42} Konformation.

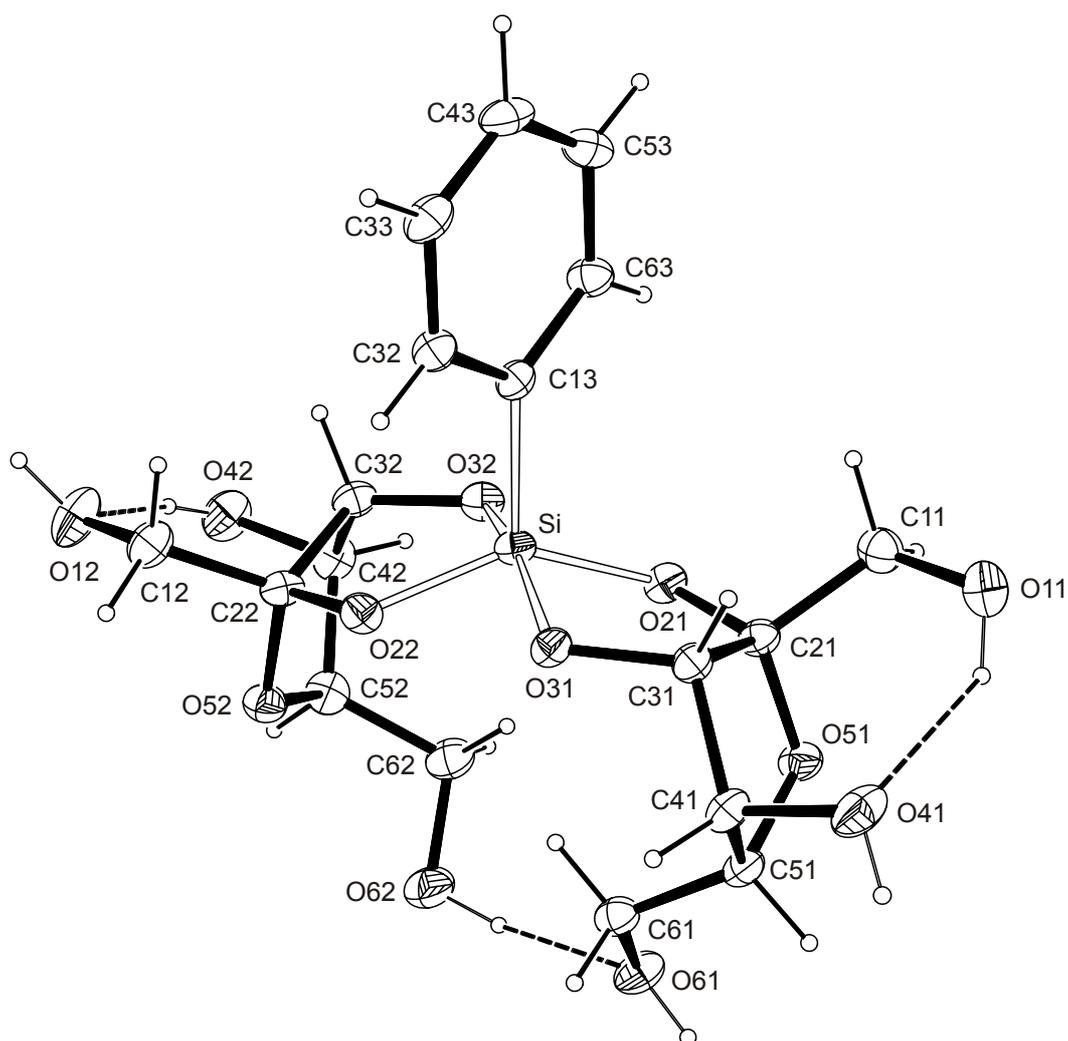


Abbildung 2.51: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}_{2,3\text{H}-2})_2]^-$ in **22**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Faltungsparameter^[107] $\text{Si1-O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$: $Q = 0.2523(13) \text{ \AA}$, $\varphi = 332.3(4)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.2058(15) \text{ \AA}$, $\varphi = 316.2(4)^\circ$ ($n = 2$); $\text{O}5n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n$: $Q = 0.3391(19) \text{ \AA}$, $\varphi = 125.7(3)^\circ$ ($n = 1$); $Q = 0.345(2) \text{ \AA}$, $\varphi = 113.3(3)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.39: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}_{2,3\text{H}-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**22**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

Abstand		Winkel		Winkel	
Si-O22	1.7073(13)	O22-Si-O21	139.81(7)	O31-Si-O32	161.34(6)
Si-O21	1.7104(12)	O22-Si-O31	85.62(6)	O22-Si-C13	109.63(7)
Si-O31	1.7484(13)	O21-Si-O31	88.57(6)	O21-Si-C13	110.55(7)
Si-O32	1.7554(13)	O22-Si-O32	88.42(6)	O31-Si-C13	99.10(7)
Si-C13	1.8819(18)	O21-Si-O32	84.61(6)	O32-Si-C13	99.56(7)

Die Koordination des Kalium-Ions erfolgt durch sechs Sauerstoff-Atome des Kronenethermoleküls sowie durch eine Hydroxygruppe eines der beiden Fructoseliganden. Damit ergibt sich eine hexagonal-pyramidale Umgebung und das Kalium-Ion liegt etwas außerhalb der Kronenether-Ringebene. Das Kalium-Kronenether-Kation ist als solches an einem Komplexanion lokalisiert und trägt nicht zur Vernetzung des Kristallverbandes bei.

Geprägt ist die Struktur des Anions von drei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 2.51): zum einen zwischen den Hydroxymethylgruppen $C1nH_2O1nH81n$ und den Hydroxygruppen $O4n$, zum anderen die die beiden Liganden verbindende Wasserstoffbrückenbindung $O62-H862\cdots O61$. Analog zu D-Arabinose in **20** und D-Xylose in **21** besteht keine Möglichkeit, die koordinierenden Alkoholato-Funktionen intramolekular über Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $O-H\cdots O^-$ zu stabilisieren. Dies erfolgt aber intermolekular für zwei der vier Ligand-Sauerstoff-Atome mit Methanol bzw. einer Hydroxymethylgruppe eines benachbarten Komplexanions als Donor. Die Komplexanionen werden über drei Sequenzen kooperativer Wasserstoffbrückenbindungen entlang $[100]$ zu einem eindimensionalen Strang verbunden. Diese Stränge sind durch die Phenylreste, die Methanolkoleküle und Kronenether-Kalium-Komplexe nach außen hydrophob abgeschirmt und zu einer verzerrten hexagonal-dichtesten Stabpackung angeordnet. Abbildung 2.52 und Tabelle 2.40 geben einen Überblick über das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **22**.

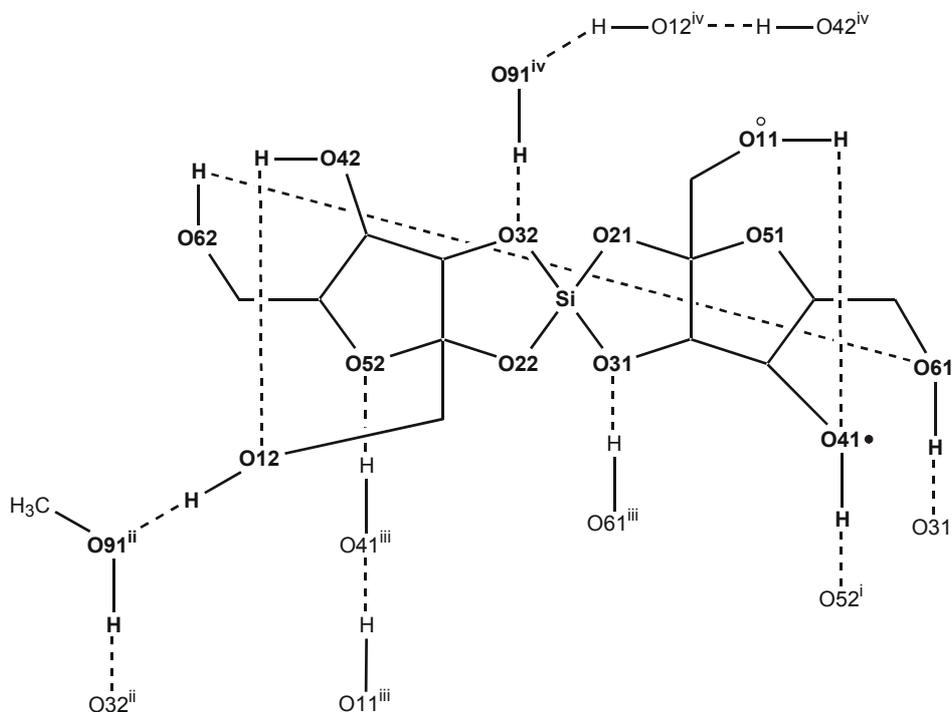


Abbildung 2.52: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **22**. Die Bindung an ein Kalium-Ion ist durch einen Kreis symbolisiert (ausgefüllt für $d_{KO} < 3.2 \text{ \AA}$; ohne Füllung für $d_{KO} = 3.2\text{--}3.6 \text{ \AA}$). Nur fett dargestellte Sauerstofflagen sind mit vollständiger Umgebung abgebildet. Symmetrieschlüssel: $i \frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, -z$; $ii -1 + x, y, z$; $iii -\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, -z$; $iv 1 + x, y, z$.

Tabelle 2.40: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in [K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Fruf2,3H₋₂)₂] · CH₃OH (**22**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O11	H811	O41	0.87(3)	2.24(3)	2.908(2)	133(3)
O41	H841	O52 ⁱ	0.84(3)	2.10(3)	2.861(2)	151(3)
O41	H841	O62 ⁱ	0.84(3)	2.42(3)	2.994(2)	127(3)
O61	H861	O31 ⁱ	0.85(3)	1.98(3)	2.8310(19)	173(3)
O12	H812	O91 ⁱⁱ	0.90(3)	1.79(3)	2.681(2)	175(3)
O42	H842	O12	0.87(3)	1.93(3)	2.762(2)	159(3)
O62	H862	O61	0.95(4)	1.90(4)	2.836(2)	167(3)
O91	H891	O32	0.74(4)	2.09(4)	2.796(2)	160(3)
O91	H891	O21	0.74(4)	2.45(4)	3.029(2)	136(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, -z$; ⁱⁱ $-1 + x, y, z$.

2.5 Weitere ausgewählte Kristallstrukturen

2.5.1 Die Kristallstruktur von Anhydroerythritol (23)

Im Folgenden werden die Strukturen dreier 1,2-Diole vorgestellt, die in vorangegangenen Kapiteln bereits als an Silicium koordinierende Liganden erwähnt wurden. Des Weiteren wird noch auf die Struktur eines Phosphorans eingegangen, welches aufzeigt wie sich die in dieser Arbeit für Silicium gewonnen Erkenntnisse auf Phosphor, den Nachbarn im Periodensystem, übertragen lassen könnten.

Anhydroerythritol zum Beispiel, ein in dieser Arbeit in sieben kristallinen Verbindungen vorkommender Ligand, ist unkoordiniert strukturell bislang nicht untersucht. Er besitzt im Vergleich zu Kohlenhydraten und vielen weiteren Polyolen den bereits häufig genutzten Vorteil,^[53, 125] dass sich ohne Konkurrenz zu anderen potentiellen Koordinationsmöglichkeiten die Komplexbildungseigenschaften eines furanoiden 1,2-Diolato-Liganden an einem Metall- bzw. Halbmetallzentrum untersuchen lassen. Auffällig ist jedoch die Variationsbreite des in Koordinationsverbindungen eingegangenen Torsionswinkels der Diolato-Funktion von zum Beispiel 0° in α -**9** bis hin zu 52° in $\text{Ba}(\text{AnErytH}_{-1})_2 \cdot 2 \text{MeOH}$.^[126]

Anhydroerythritol (**23**) lässt sich wie beschrieben (Kapitel 5.4.1) durch Wasserabspaltung aus Erythritol darstellen. Nach Trocknen über Phosphorpentoxid kristallisiert die Verbindung bei 4°C in Form farbloser, dünner, sehr hygroskopischer Plättchen. Die Einkristallstrukturanalyse in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ offenbart vier Paare symmetrisch unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle. Abbildung 2.53 zeigt die beiden Moleküle in nahezu identischer Konformation. Die mittleren C-C- und C-O-Abstände betragen $\bar{d}_{\text{CC}} = 1.5235(17) \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{CO}} = 1.4284(16) \text{ \AA}$, die Torsionswinkel $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ $38.12(16)^\circ$ für $n = 1$ bzw. $41.97(14)^\circ$ für $n = 2$. Eine Analyse der Faltung der Oxolanringe $\text{O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n$ nach Cremer und Pople ergibt für beide Moleküle eine zwischen einer *envelope* (E_{C2n}) und einer *twisted* (${}^{C3n}T_{C2n}$) liegende Konformation mit den Faltungsparametern $Q = 0.3675(15) \text{ \AA}$, $\varphi = 259.0(2)^\circ$ für $n = 1$ und $Q = 0.3815(13) \text{ \AA}$, $\varphi = 262.14(19)^\circ$ für $n = 2$.

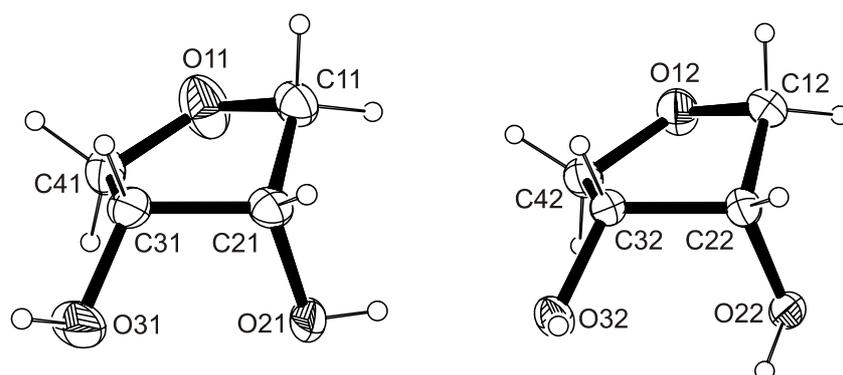


Abbildung 2.53: ORTEP-Darstellung der beiden symmetrieunabhängigen Anhydroerythritol-Moleküle in **23**. Die beiden Moleküle sind nicht entsprechend der Anordnung zueinander im Kristall abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die einzelnen Anhydroerythritol-Moleküle werden im Kristallverband durch das immer wiederkehrende Muster viergliedriger Ketten kooperativer Wasserstoffbrückenbindungen der Form $O31^i-H831^i \cdots O32^{ii}-H832^{ii} \cdots O21-H821 \cdots O22-H822 \cdots O12^{iii}$ ($^i -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; $^{ii} -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $^{iii} -1 + x, y, z$) dreidimensional vernetzt (Tabelle 2.41). Die Packung im Kristall ist in Abbildung 6.30 dargestellt.

Tabelle 2.41: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in Anhydroerythritol (**23**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O21	H821	O22	0.764(19)	2.002(19)	2.7624(12)	172.8(19)
O31	H831	O32 ⁱ	0.80(2)	2.10(2)	2.8854(13)	165.4(18)
O22	H822	O12 ⁱⁱ	0.88(2)	1.88(2)	2.7220(13)	159.2(17)
O32	H832	O21 ⁱⁱⁱ	0.86(2)	1.979(19)	2.8032(13)	159.7(17)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱ $-1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

2.5.2 Die Kristallstruktur von L-Anhydrothreitol (**24**)

Auch eines der Diastereomeren zum Anhydroerythritol, L-Anhydrothreitol (**24**), zeigt allein in der Struktur der Verbindung $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_2)]$ (**6**) eine große Variationsbreite in den Torsionswinkeln der koordinierenden Diolato-Einheiten, die von $81.6(4)^\circ$ bis $164.6(2)^\circ$ reichen. Diese Spanne der realisierten Winkel von über 80° und damit auch die eingegangenen unterschiedlichen Konformationen des Oxolanrings zeigen eindrucksvoll, dass die Flexibilität – und somit die Anpassung an die Bedürfnisse eines Zentralmetalls – einer 1,2-Diolato-Einheit an einem Fünfring um ein Vielfaches größer sein kann als die an einem Sechsring.

L-Anhydrothreitol (**24**), das sich durch Wasserabspaltung aus L-Threitol gewinnen lässt (Kapitel 5.4.2), fällt bei der Vakuumdestillation als kristalliner und stark hygroskopischer Feststoff an. Die Strukturanalyse gelingt an einer farblosen Kristallnadel. **24** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwölf Molekülen in der Elementarzelle.

Abbildung 2.54 zeigt die drei symmetrieunabhängigen L-Anhydrothreitol-Moleküle. Wiederum ist die nahezu identische Konformation der Moleküle auffallend. Die mittleren C-C- und C-O-Abstände entsprechen mit $\bar{d}_{CC} = 1.510(4) \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{CO} = 1.425(4) \text{ \AA}$ erwarteten Werten. Die Torsionswinkel der Diolato-Einheiten $O2n-C2n-C3n-O3n$ betragen $166.7(2)^\circ$ für $n = 1$, $166.9(2)^\circ$ für $n = 2$ und $167.2(2)^\circ$ für $n = 3$. Auch die Faltungparameter der Oxolanringe ($Q = 0.365(3) \text{ \AA}$, $\varphi = 278.3(5)^\circ$ für $n = 1$; $Q = 0.387(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 292.9(5)^\circ$ für $n = 2$; $Q = 0.371(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 266.3(5)^\circ$ für $n = 2$) der drei Moleküle weisen ebenfalls große Ähnlichkeit auf und ergeben mehr oder weniger verzerrte Briefumschlagkonformationen (${}^{C3n}E$).

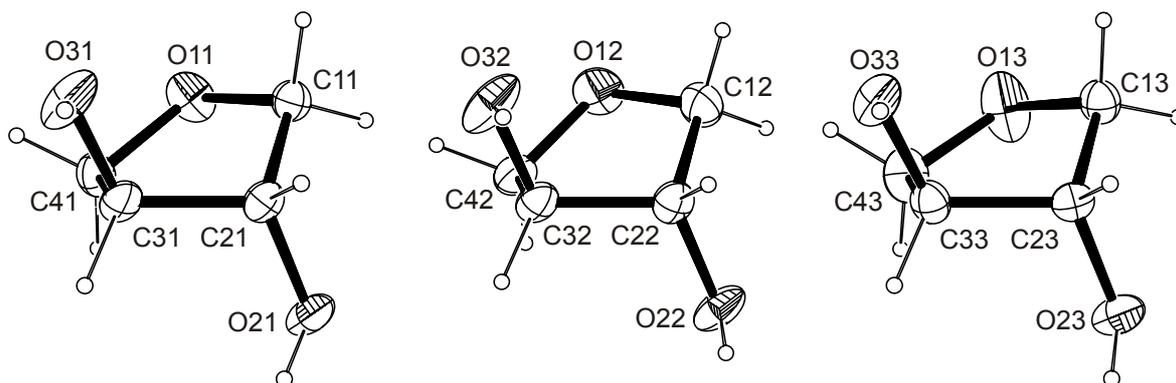


Abbildung 2.54: ORTEP-Darstellung der drei symmetrieunabhängigen Anhydroerythritol-Moleküle in **24**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die drei Moleküle sind nicht entsprechend der Anordnung zueinander im Kristall abgebildet.

Bemerkenswert ist das Wasserstoffbrückenbindungssystem. Es liegen zwei isolierte Doppelstränge von über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen L-Anhydrothreitol-Molekülen nebeneinander vor. Die Ausdehnung der beiden kooperativen Wasserstoffbrückenbindungssequenzen erfolgt gegenläufig entlang $[100]$. Abbildung 2.55 gibt eine schematische Darstellung über die beiden Sequenzen und Tabelle 2.42 einen Überblick über Abstände und Winkel.

Tabelle 2.42: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in L-Anhydrothreitol (**24**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O21	H821	O32 ⁱ	0.87(3)	2.17(3)	2.945(3)	148(3)
O21	H821	O12 ⁱ	0.87(3)	2.57(4)	3.267(4)	138(3)
O31	H831	O11 ⁱ	0.75(3)	1.95(4)	2.690(3)	169(5)
O22	H822	O12 ⁱ	0.69(3)	2.12(3)	2.768(3)	157(4)
O32	H832	O21	0.85(3)	2.05(3)	2.880(3)	167(3)
O23	H823	O23 ⁱⁱ	0.87(3)	2.09(3)	2.9133(17)	157(3)
O33	H833	O13 ⁱⁱⁱ	0.73(3)	2.04(3)	2.733(3)	159(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1 + x, y, z$; ⁱⁱ $\frac{1}{2} + x, 1\frac{1}{2} - y, -z$; ⁱⁱⁱ $1 + x, y, z$.

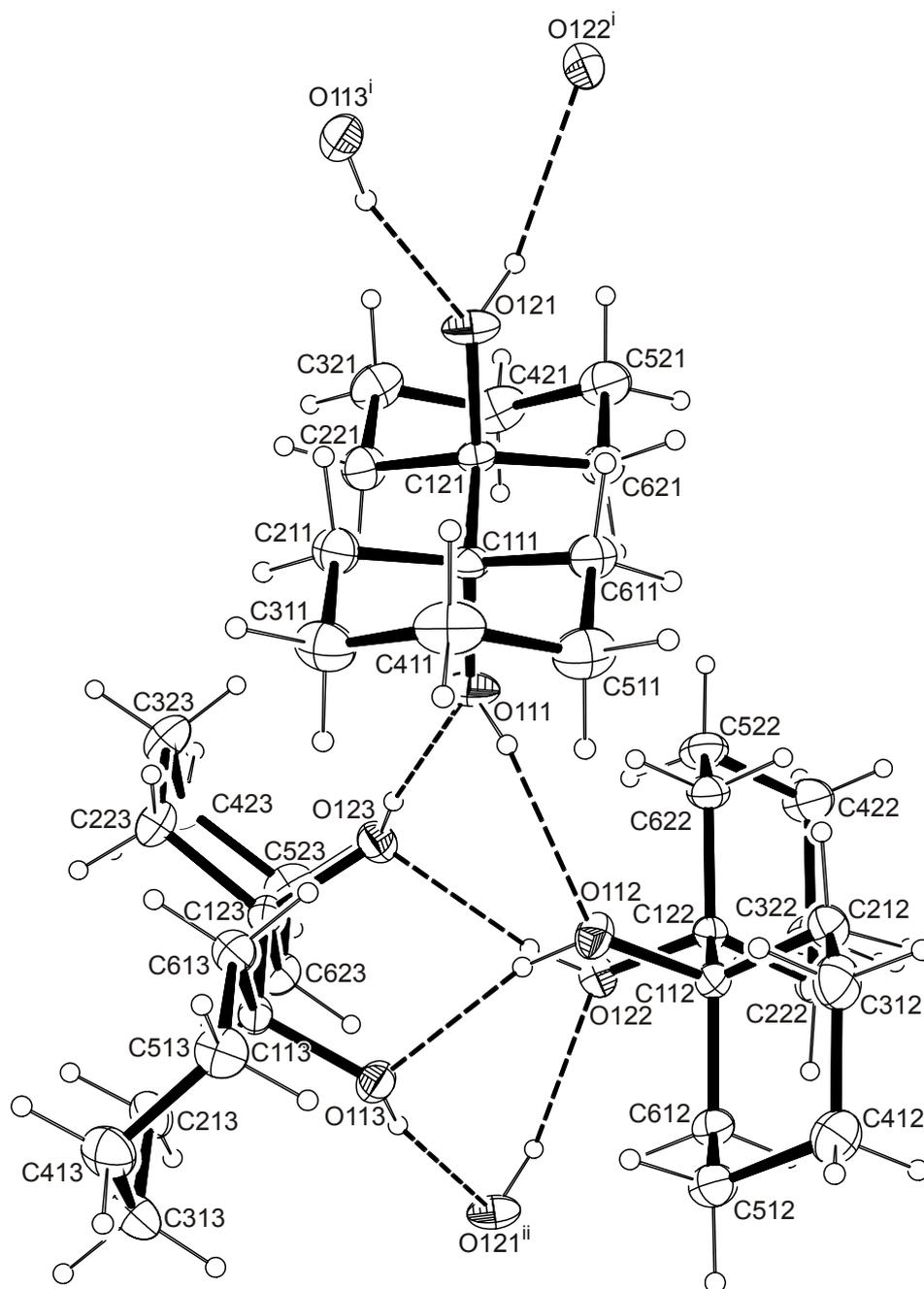


Abbildung 2.56: ORTEP-Darstellung der drei symmetrieunabhängigen 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol-Moleküle in **25**. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1 + x, y, z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$.

Im Kristallverband werden die drei symmetrisch unabhängigen Moleküle über einen sechsgliedrigen Ring kooperativer Wasserstoffbrückenbindungen der Form O111-H...O112-H...O113-H...O121ⁱⁱ-H...O122-H...O123-H...O111 (ⁱⁱ $1 + x, y, z$) miteinander verbunden (Abbildung 2.56, Tabelle 2.43). Über das Diol mit der *trans*-ständigen 1,2-Diolfunktion und unter Beteiligung des genannten sechsgliedrigen Rings erfolgt die Ausbildung einer eindimensionalen Kette entlang [100].

Tabelle 2.43: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (**25**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H··A	D··A	D-H··A
O111	H111	O112	0.835(10)	2.23(4)	2.8347(17)	129(4)
O121	H121	O122 ⁱ	0.831(10)	2.09(2)	2.8508(17)	151(4)
O112	H112	O113	0.842(10)	2.050(15)	2.8741(18)	166(4)
O122	H122	O123	0.843(10)	2.063(14)	2.8914(18)	167(4)
O113	H113	O121 ⁱⁱ	0.836(10)	2.065(15)	2.8819(17)	165(4)
O123	H123	O111	0.838(10)	2.015(14)	2.8392(18)	168(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1 + x, y, z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$.

2.5.4 Die Kristallstruktur von (PhO)₃P(AnErytH₂) (**26**)

Mit dem Ziel, Phosphor-Analoga der hier beschriebenen Siliciumverbindungen zu synthetisieren, wurde Pentaphenoxyphosphoran in Toluol mit einem Überschuss Anhydroerythritol umgesetzt.^[127] Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung belegt die Entstehung mehrerer Reaktionsprodukte. Zum einen lässt sich mit einer Resonanz von $\delta = -54.4$ die Substitution zweier Phenoxygruppen durch einen chelatisierenden Anhydroerythritolato(2-)-Liganden unter Bildung von (*cis*-3,4-Oxolanylendioxy)-triphenoxyphosphoran (**26**) belegen. Zum anderen deuten die chemischen Verschiebungen von $\delta = -16.9, -20.1, -23.0, -26.1$ auf die Substitution weiterer Phenoxygruppen hin. Denkbar ist hierbei die Bildung der Spiroverbindung Bis(*cis*-3,4-oxolanylendioxy)-phenoxyphosphoran oder aber auch durch Anhydroerythritol verbrückter Phosphorane.

Nach einigen Wochen bei 4 °C können farblose prismatische Kristalle isoliert werden. Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren der kristallinen Verbindung belegen die ausschließliche Kristallisation des (*cis*-3,4-Oxolanylendioxy)-triphenoxyphosphorans (**26**). Der Vergleich mit den chemischen Verschiebungen des Pentaphenoxyphosphorans ($\delta = -84.6$) und Pentamethoxyphosphorans ($\delta = -65.1$) zeigt, dass sich eine Chelatisierung durch einen furanoiden 1,2-Diolato-Liganden – analog zu den in vorangegangenen Kapiteln behandelten Siliciumverbindungen – durch einen deutlichen Tieffeld-*shift* auszeichnet.

26 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Drei Phenolato-Liganden und ein Anhydroerythritolato(2-)-Ligand koordinieren den Phosphor nahezu trigonal prismatisch mit einer Abweichung auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate von 14.4 % (Abbildung 2.57). Die Phosphor-Sauerstoff-Abstände und -Bindungswinkel sind in Tabelle 2.44 zusammengestellt. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Funktion O2-C2-C3-O3 beträgt $-1.4(3)^\circ$. Der Chelatfünfring P1-O2-C2-C3-O3 ist nahezu planar (Faltungswinkelparameter:^[107] $Q = 0.077(2)$ Å, $\varphi = 170(2)^\circ$), der Oxolanring des Liganden liegt in einer E_{O1} -Briefumschlagkonformation vor (Faltungswinkelparameter:^[107] $Q = 0.377(4)$ Å, $\varphi = 176.9(5)^\circ$).

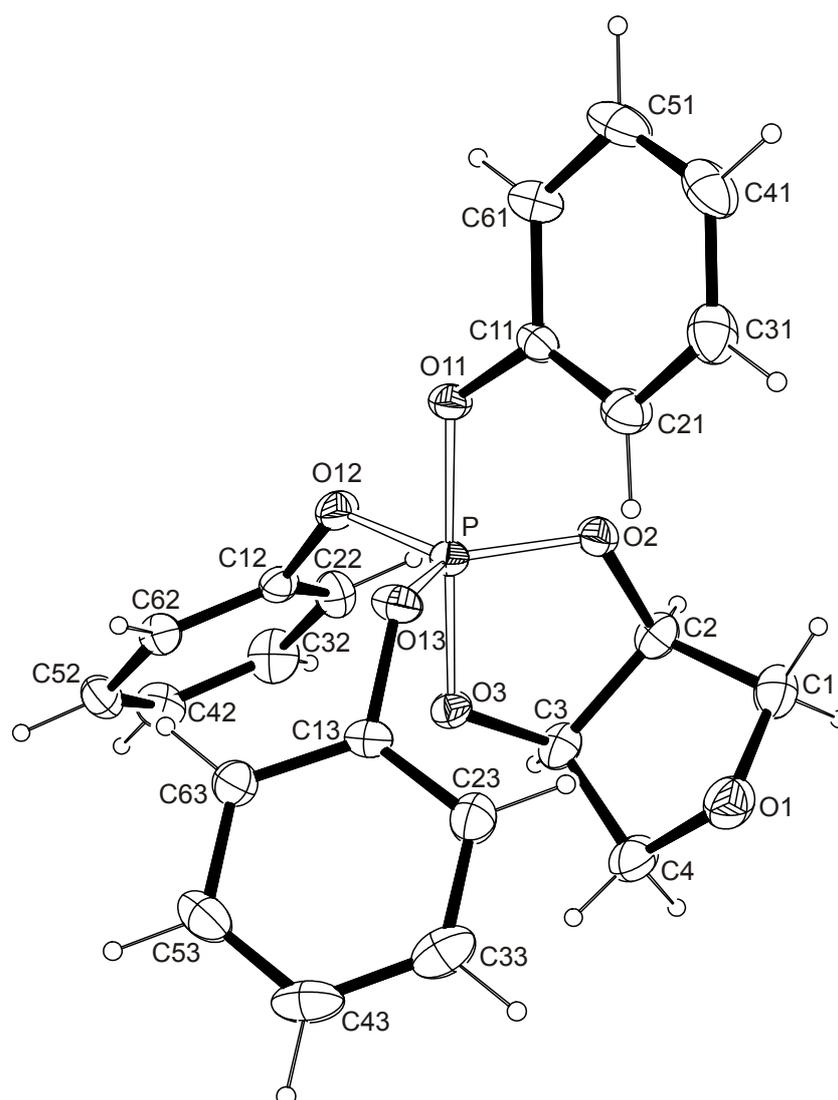


Abbildung 2.57: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhO})_3\text{P}(\text{AnErytH}_{-2})$ (**26**). Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.44: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in $(\text{PhO})_3\text{P}(\text{AnErytH}_{-2})$ (**26**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Winkel		Winkel
P-O2	1.607(2)	O2-P-O3	91.03(11)	O3-P-O12	95.50(11)
P-O3	1.661(2)	O2-P-O11	87.93(11)	O3-P-O13	92.30(11)
P-O11	1.674(2)	O2-P-O12	117.43(11)	O11-P-O12	85.31(11)
P-O12	1.599(2)	O2-P-O13	127.53(11)	O11-P-O13	88.04(11)
P-O13	1.602(2)	O3-P-O11	178.89(11)	O12-P-O13	114.30(11)

3 Diskussion

3.1 Strukturvorhersage aufgrund der ^{29}Si -NMR-Verschiebung

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass bestimmte Anordnungen von Alkoxogruppen, die Kohlenhydrate aufweisen, Silicium vier-, fünf- und sechsfach zu koordinieren vermögen. Allerdings waren es häufig erst die Einkristallstrukturanalysen, die letzte Gewissheit über die Koordinationsgeometrie am Silicium und die Koordinationsstellen am Liganden erbrachten. Da jedoch vor allem im wässrigen System die Kristallisation aufgrund der Konkurrenz zu Oxo- und Hydroxo-Silicaten selten zum Erfolg führt, ist eine Analysemethode nötig, die auch in Lösung oder in amorphen Feststoffen genügend Aussagekraft besitzt. Ebenso ist im Hinblick auf die Untersuchung potentieller Silicium-Transportformen in Organismen eine einfache Sonde wünschenswert. Als geeignet mag die NMR-Spektroskopie erscheinen, da sie keinen Einfluss auf Gleichgewichte oder die Strukturen einer Probe hat. Leider liefert jedoch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie in den beschriebenen Fällen keine Interpretationsmöglichkeiten oder verleitet unter Umständen sogar bezüglich der Koordinationsstellen an solchen polyfunktionalen Liganden zu falschen Schlüssen, da eine Koordination des Siliciums keinen eindeutigen *coordination induced shift* verursacht. In einigen Fällen, sofern die entsprechenden Signale nicht stark überlagert sind, bietet die ^1H -NMR-Spektroskopie, ansonsten noch die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie Möglichkeit zur Analytik.

Natürlich vorkommendes Silicium besteht aus drei Isotopen, ^{28}Si mit einer Häufigkeit von 92.23 %, ^{29}Si mit 4.68 % und ^{30}Si mit 3.09 %;^[128] doch nur ^{29}Si verfügt über ein magnetisches Moment ($\mu_{\text{N}} = -0.9609$) und einen Spin von $I = \frac{1}{2}$. So ähneln die Verhältnisse denen des leichteren Gruppenhomologen Kohlenstoff, der mit ^{13}C ebenfalls ein seltenes Isotop und ein vergleichsweise geringes magnetisches Moment aufweist. Unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit, der Magnetisierbarkeit und der Resonanzfrequenz ergibt sich, dass die Silicium- ungefähr doppelt so empfindlich ist wie die Kohlenstoff-Resonanz.^[129] Dennoch sind Messzeiten in Lösung bei Silicium mit natürlicher Häufigkeit selbst bei konzentrierten Proben lang, da CP-Messungen aufgrund der in den untersuchten Verbindungen großen Entfernung zwischen Protonen und Silicium sowie eines schnellen Ligandenaustauschs nicht möglich sind. Diese Probleme stellen sich glücklicherweise im Festkörper nicht, solange sich Protonen in der näheren räumlichen Umgebung zum Silicium befinden.

Anhand der chemischen Verschiebung der Siliciumresonanz lassen sich diverse Erkenntnisse gewinnen. Bekannt ist zum Beispiel, dass die Ringgröße Silicium-haltiger Heterocyclen^[106] oder einiger spirocyclischer vier- und fünffach koordinierter Diolatosilicate^[130] Einfluss auf die chemische Verschiebung hat. Ebenso wird im Allgemeinen bei Erhöhung der Koordinationszahl eine Hochfeldverschiebung

beschrieben.^[131] Mit den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen lässt sich zum einen die Liste bekannter chemischer Verschiebungen der Oxasilacycloalkane und der spirocyclischen vier- und fünffach koordinierten Diolatosilicate erweitern, zum anderen ein Beitrag leisten zu bislang kaum beschriebenen $\lambda^6\text{Si}$ -Zentren, die durch drei 1,2-Diole koordiniert werden. Zudem sollen im Folgenden einige Regeln abgeleitet werden, die eine Interpretation der ^{29}Si -NMR-Spektren von – zu dieser Arbeit ähnlichen – Verbindungen erleichtern.

Die Tabellen 3.1 und 3.2 geben einen Überblick über die chemischen Verschiebungen der in den letzten Kapiteln vorgestellten Verbindungen und stellen diese mit bekannten Siliciumresonanzen in Zusammenhang. Deutlich erkennbar sind die Hochfeldverschiebung bei Erhöhung der Koordinationszahl sowie die Tieffeldverschiebung bei zunehmender Ringspannung zum Beispiel beim Vergleich der Spirosilane mit den Tetraalkoxysilanen. Im Falle des Anhydroerythritols sind nun erstmals Verbindungen mit den Koordinationszahlen vier, fünf und sechs desselben 1,2-Diolato-Liganden bekannt, so dass sich an einer Verbindungsklasse die Größe einer solchen relativen Verschiebung bestimmen lässt. Für den Übergang vom vierfach koordinierten Spirosilicat **9** zum pentakoordinierten Dimeren **9**₂ ergibt sich eine Hochfeldverschiebung $\Delta\delta = 59.6$, für das Hydroxo-Addukt an **9** – $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\text{OH}]^-$ in **10** – nur eine geringfügig größere ($\Delta\delta = 60.9$). Die Erhöhung der Koordinationszahl auf sechs zu einem in Lösung nachweisbaren $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_3]^{2-}$ bewirkt eine zusätzliche Hochfeldverschiebung der Siliciumresonanz um $\Delta\delta = 38.3$. Schließt man die übrigen in der Tabelle aufgeführten Verbindungen mit in die Betrachtung ein, so erhält man für den Übergang von der Vierfach- zur Fünffachkoordination bei einfachen Alkoholatoliganden ca. $\Delta\delta = 50$, für $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate mit zwei 1,2-Diolato-Liganden und einem RO^- -Liganden $\Delta\delta = 60\text{--}65$. Eine Erhöhung der Koordinationszahl von fünf auf sechs unter Ausbildung von drei Chelatfünfringen zeigt sich an einer weiteren Hochfeldverschiebung der Siliciumresonanz um ca. $\Delta\delta = 40$. Der Ersatz des Alkoholats in $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicaten (SiO_5) durch einen Phenylrest zu einer SiO_4C -Einheit äußert sich in einem Tieffeld-*shift* von $\Delta\delta = 10$.

Damit ergeben sich für die Koordination von 1,2-Diolen unter Ausbildung von Chelatfünfringen folgende chemische Verschiebungen (Abbildung 3.1): $\lambda^4\text{Si}$ -Spirosilane $\delta = -35$ bis $\delta = -45$, $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate mit einem RO^- -Liganden $\delta = -94$ bis $\delta = -110$, mit Phenylrest $\delta = -85$ bis $\delta = -92$ und $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate $\delta = -135$ bis $\delta = -145$. Auf diese Weise ist es in Lösung aufgrund des deutlichen Unterschieds der chemischen Verschiebung zu einer Koordination von 1,3-Diol-Einheiten über Chelatsechsringe ($\lambda^4\text{Si}$ -Spirosilan ca. $\delta = -80$ und $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate ca. $\delta = -130$) möglich, am Silicium anhand der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen die Koordination über 1,2-Diolato-Einheiten zu belegen und die Koordinationszahl zu bestimmen.

Tabelle 3.1: Ausgewählte ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (δ) tetra-, penta- und hexakoordinierter (spiro-)Kieselsäureester und Silicat-Ionen.

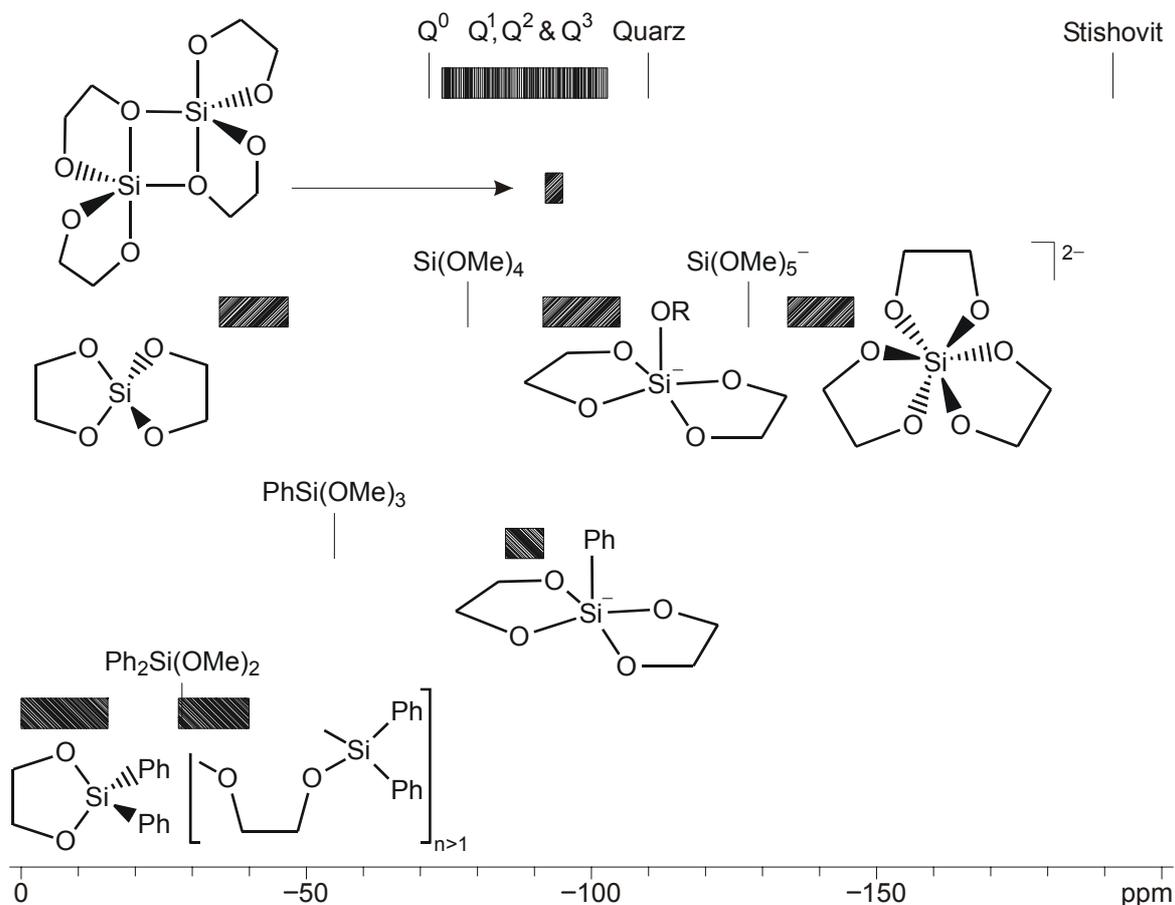
Q	δ	P	δ	H	δ
$\text{Si}(\text{OMe})_4$	-78.4 ^[132]	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{OMe})_5]$	-127.5 ^[132]		
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	-82.4 ^[132]	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{OEt})_5]$	-131.1 ^[132]		
$\text{Si}(\text{On-Pr})_4$	-82.9 ^[132]	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{On-Pr})_5]$	-131.6 ^[132]		
SiF_4	-112.9 ^[131]			$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	-187.7 ^[131]
Chelatfünfringe					
$\text{Si}(\text{GlycH}_{-2})_2$	-82.2 ^{p[130]}	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{GlycH}_{-2})_2(\text{Ot-Bu})]$	-102.7 ^[130]	$\text{Ba}[\text{Si}(\text{GlycH}_{-2})_3]$	-144 ^[81]
$\text{Si}(\text{ChxdH}_{-2})_2$	-83.7 ^p				
$\text{Si}(\text{PinkH}_{-2})_2$	-43.6 ^[130]	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{PinkH}_{-2})_2(\text{Ot-Bu})]$	-111.8 ^[130]		
$\text{Si}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ (7)	-43.7	$\text{K}^+[(\mathbf{7})\text{Ot-Bu}]$	-106.5 ^[130]	$(\text{NEt}_3\text{H})[\text{Si}(\text{cat})_3]$	-143.0 ^[132]
$\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2$ (8)	-36.8	8 ₂	-94.6		
8 (zerrieben)	-80.8 ^p				
		$(\text{NEt}_3\text{H})[(\mathbf{8})(\text{OMe})]$	-98.5		
$\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (9)	-36.7	9 ₂	-94.3		
		$(\text{NEt}_3\text{H})[(\mathbf{9})(\text{OMe})]$	-97.8		
		$\text{Na}[(\mathbf{9})(\text{OH})]$ in (10)	-97.6	$[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_3]^{2-}$	-135.9
		$[\text{Si}(\text{CytH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$	-97.8	$[\text{Si}(\text{CytH}_{-2})_3]^{2-}$ (13)	-136.1
		$[\text{Si}(\text{RibH}_{-2})_2(\text{OMe})]^-$	-97.7	$[\text{Si}(\text{RibH}_{-2})_3]^{2-}$	-138.8
		$[\text{Si}(\text{MannH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$	-102.7	$[\text{Si}(\text{MannH}_{-2})_3]^{2-}$ (14)	-141.4
		$[\text{Si}(\text{ThreH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$	-102.8	$[\text{Si}(\text{ThreH}_{-2})_3]^{2-}$ (15)	-141.0
		$[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_2(\text{OH})]^-$	-102.3	$[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3]^{2-}$ (18)	-142.9
Chelatsechsringe					
$\text{Si}(\text{PrpdH}_{-2})_2$	-81.7 ^[130]	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{PrpdH}_{-2})_2(\text{Ot-Bu})]$	-130.8 ^[130]		
$\text{Si}(\text{TprdH}_{-2})_2$	-81.6 ^[130]	$\text{K}^+[\text{Si}(\text{TprdH}_{-2})_2(\text{Ot-Bu})]$	-137.3 ^[130]		
Silatrane					
		$\text{Si}(\text{TreoH}_{-3})_2(\text{OMe})$	-95.4 ^[131]		
Kieselsäure/Silicate					
$\text{Si}(\text{OH})_4$	-71.8 ^[48]				
Quarz	-110.0 ^[133]				
Cristobalit	-114.0 ^[133]			Stishovit	-191.3 ^[134]

Abkürzungen: K^+ : $[\text{K}(18\text{-krone-6})]^+$; Glyk: Glykol; Pink: Pinakol; ^p: polymer; Prpd: 1,3-Propandiol; Tprd: 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-propandiol; Treo: Triethanolamin.

Tabelle 3.2: Ausgewählte ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (δ) Phenyl-substituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane und spirocyclischer pentakoordinierter Silicate mit SiO_4C -Gerüst.

Q	δ	P	δ
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	-28.4 ^[132]	$\text{K}^+[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_3]$	-107.7 ^[132]
$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH-}_2)]_2$ (2)	-35.2		
$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH-}_2)]_3$ (6)	-29.6		
$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH-}_2)]_2$ (4)	-3.7		
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH-}_2)$ (5)	-1.4		
$\text{PhSi}(\text{OMe})_3$	-54.9 ^[132]	$\text{K}^+[\text{PhSi}(\text{OMe})_4]$	-112.4 ^[132]
		$(\text{NEt}_3\text{H})[\text{PhSi}(\text{cat})_2]$	-87.1 ^[131]
		$[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf 1,2H-}_2)]_2^-$ in 19	-87.9
		$[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf 1,2H-}_2)]_2^-$ in 20	-88.7
		$[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf 1,2H-}_2)]_2^-$ in 21	-89.9
		$[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf 2,3H-}_2)]_2^-$ in 22	-89.6

Abkürzungen: K^+ : $[\text{K}(18\text{-krone-6})]^+$.

**Abbildung 3.1:** Chemische Verschiebungen (^{29}Si) der in dieser Arbeit vorgestellten, durch 1,2-Diole koordinierten Siliciumverbindungen. Zum Vergleich sind die Verschiebungen der entsprechenden Methoxysilane, Silicat-Ionen und Siliciumdioxid-Modifikationen angegeben.

3.2 Dimerisierung und Polymerisation von Spirokieselsäureestern

Vor 70 Jahren^[135] wurde erstmals von anionischen und dianionischen Organosilicaten mit Fünf- und Sechsfachkoordination berichtet. Anfang 1960 wurde gezeigt, dass bei aliphatischen spirocyclischen Kieselsäureestern durch Titration mit Alkoholaten fünffach koordinierte Alkoxolate des Siliciums entstehen, wobei die Bildungstendenz für Chelatfünfringe besonders ausgeprägt ist und mit steigender Chelatringgröße abnimmt.^[67] *Frye* berichtete ebenso über die Beobachtung, dass Spirokieselsäureester sogar durch Zugabe von tertiären Aminen oder Alkanolaminen zur Ausbildung pentakoordinierter Verbindungen neigen, ohne dass es zuvor nötig wäre, die entsprechende Spiroverbindung zu isolieren. Auch äußerte er bereits die Vermutung, diese hohe Neigung zur Erhöhung der Koordination könne womöglich an der Ringspannung der Chelatfünfringe liegen.^[68] Damit ließ sich auch begründen, dass vierfach koordinierte Spiroverbindungen des Siliciums zur Polymerisation tendieren und deshalb für gewöhnlich nicht in ihrer monomeren Form isoliert werden können.^[57, 66] Bisher waren dabei zwei Ausnahmen bekannt: in Bis(tetramethylethyldioxy)silan^[64] tetraedrisch stark verzerrtes Silicium und die – bislang nicht bestätigte – planare Verbindung $\text{Si}(\text{cat})_2$.^[61]

Diese Hypothese trifft auch auf **8** zu, deren Monomer nur in Lösung oder in der Schmelze beobachtet werden kann. In den Kristallen, die aus toluolischer Lösung oder durch Sublimation gewonnen werden konnten, findet man jedoch erstaunlicherweise kein Polymer vor – z.B. des $[\text{Si}(\text{cat})_2]_n$ -Typs^[66] –, vielmehr gelingt erstmals die Isolierung einer neuen Substanzklasse: dimer vorliegende, neutrale Spirokieselsäureester mit Fünffachkoordination am Silicium.

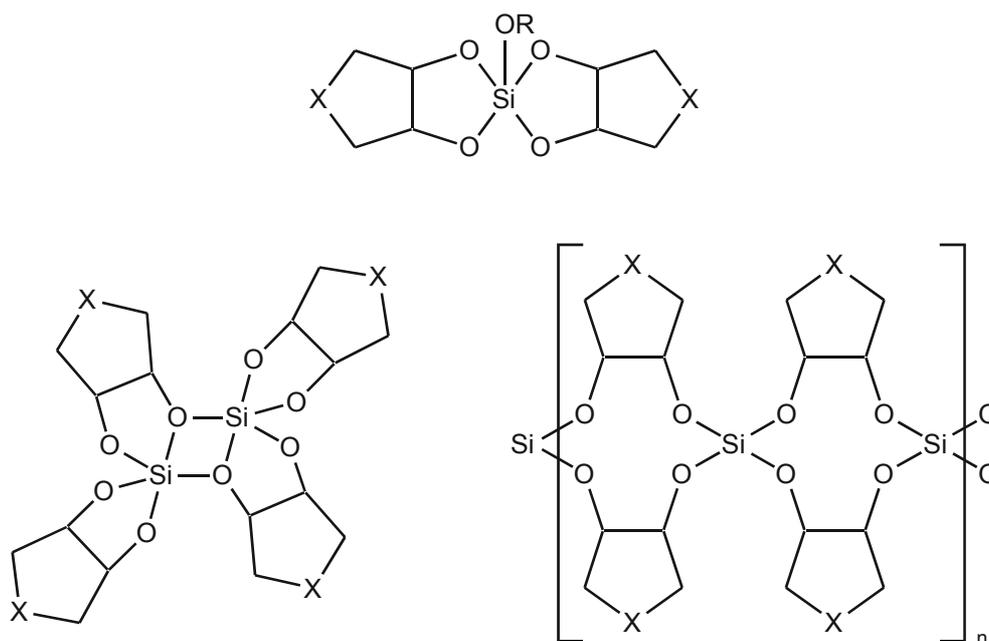


Abbildung 3.2: Möglichkeiten, die verzerrte tetraedrische Koordination in Spirokieselsäureestern zu umgehen (X = CH₂, O).

Anionische, fünffach durch Sauerstoff koordinierte Verbindungen sind in der Literatur häufig beschrieben,^[71] als neutrale Verbindungen werden hingegen nur zwei Lewis-Säure-Base-Addukte von Triphenyl- und Tripiperidinophosphanoxid an $\text{Si}(\text{cat})_2$ erwähnt;^[72] bei dem Addukt von THF an $\text{Si}(\text{cat})_2$ liegt Silicium oktaedrisch koordiniert vor.^[136] Grundsätzlich weichen die beschriebenen Spiroverbindungen also den konformativ ungünstigen verzerrten Tetraederwinkeln am Silicium auf drei Arten aus: entweder durch Erhöhung der Koordinationszahl bei der Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten oder den Dimeren **8**₂ und **9**₂ – trigonale Bipyramide bzw. Oktaeder bevorzugen selbst kleinere Winkel am Zentralatom – oder durch Polymerisation zu idealen Silicium-Sauerstoff-Tetraedern des Typs $[\text{Si}(\text{cat})_2]_n$ (Abbildung 3.2).

Vergleicht man nun die Si-O-Bindungslängen in **8**₂ und **9**₂ mit denen in **10** und den Addukten von Phosphanoxidderivaten an Bis(o-phenylendioxy)silanen^[72], zeigt sich, dass die fünfte Bindung in den Dimeren verhältnismäßig lang ist, obwohl sie Teil des Chelatfünfrings im Monomeren war. In den Addukten von OPPh_3 bzw. $\text{OP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3$ an $\text{Si}(\text{cat})_2$ hingegen liegen alle Sauerstoffbindungen in einem schmalen Bereich zwischen 1.697(9) und 1.747(9) Å bzw. 1.699(7) und 1.723(5) Å. Auch im Addukt eines Hydroxo-Liganden an **9** – $[\text{Si}(\text{AnErytH}_2)_2\text{OH}]^-$ in **10** – liegen die Bindungslängen dicht beieinander: Der Si-O-Abstand des Hydroxo-Liganden ist mit 1.662(2) Å der kürzeste, die anderen liegen zwischen 1.720(2) und 1.730(2) Å (Tabelle 2.15). In den Dimeren **8**₂ und **9**₂ ergeben sich Si-O-Bindungslängen von 1.64–1.95 Å (Tabelle 2.6 und 2.12), die von normalen Si-O-Abständen in Silicaten bzw. in monomeren Kieselsäureestern bis hin zu einer Bindungslänge reichen, wie sie auch im erwähnten Addukt zweier THF-Moleküle an $\text{Si}(\text{cat})_2$ beschrieben wird. In dem kristallographisch inversionssymmetrischen Komplex koordinieren zwei Catecholato-Liganden das Silicium quadratisch planar mit Si-O-Bindungen von 1.728 und 1.719 Å, die Sauerstoff-Atome der THF-Moleküle erweitern die Koordination senkrecht zur Silicium-Catecholebene in einem Abstand von 1.931 Å zu einem gestreckten Oktaeder.^[136] Theoretische Rechnungen an dem zu **8**₂ und **9**₂ analogen dimeren Spirokieselsäureester des Glykols zeigen, dass die Bindungsordnung des kovalenten Bindungsanteils des langen Si-O-Kontakts nur knapp ein Drittel derjenigen der kurzen Bindungen beträgt.^[108]

Andererseits können die Strukturen von **8**₂ und **9**₂ auch als Zwischenstufen bei der Polymerisation zum Beispiel von Siloxanen angesehen werden. Ein solcher fünffach koordinierter Übergangszustand wurde zwar vielfach postuliert,^[71d] war bislang jedoch nicht strukturell greifbar. Theoretische Rechnungen ergeben im Durchschnitt für die Polymerisation der Kieselsäureester des Glykols und Ethendiols einen Energiegewinn von ca. 25–30 kJ mol⁻¹ pro monomerer Einheit.^[108] Des Weiteren konnte *Boatz* zeigen, dass sich für gesättigte 1,2-Diole als Liganden – Glykol, Anhydroerythritol, *cis*-1,2-Cyclopentandiol – lokale Minima für die isolierten pentakoordinierten Dimere auf der Energiehyperfläche ausmachen lassen, die aber im Vergleich zu zwei monomeren

Einheiten schwach endotherm sind. Für Glykol lässt sich daneben auch ein bezüglich zweier Monomere exothermes, vierfach koordiniertes Dimer mit tetraedrischer Umgebung am Silicium beschreiben: Zwei Ethandiolato-Liganden mit einem O-C-C-O-Torsionswinkel von 64° verbrücken die beiden Siliciumzentren analog zu den Verbindungen **1–3**. Mit Catechol und Ethendiol sind nur solche vierfach koordinierten Dimere Minimumsstrukturen. Die Polymerisation zu eindimensionalen Ketten, wie sie von $[\text{Si}(\text{cat})_2]_n$ bekannt sind, verläuft für alle untersuchten 1,2-Diolato-Liganden exotherm.

Weitere DFT-Untersuchungen^[108] zeigen, dass die Dimerisierung nicht, wie man vielleicht vermuten könnte, konzertiert abläuft, sondern erst der nucleophile Angriff eines Sauerstoff-Atoms eines Monomeren am Silicium des anderen Monomers erfolgt und anschließend durch einen nachfolgenden nucleophilen Angriff die Pentakoordination am zweiten Silicium-Atom entsteht. Für Anhydroerythritol und *cis*-1,2-Cyclopentandiol bleibt die Fünffachkoordination im dimeren Produkt erhalten, bei Ethendiol-Liganden geht sie zugunsten unverzerrter Tetraeder verloren. Die Addition weiterer monomerer Bausteine führt sowohl für Spirokieselsäureester von Ethandiol- als auch Ethendiol-Liganden zu vierfach koordinierten Polymeren und stellt eine lebende Polymerisation dar.

Um der Frage nachzugehen, welche Triebkraft die Erhöhung der Koordinationszahl bei Spirokieselsäureestern bedingt, wurden DFT-Rechnungen an der Modellverbindung $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiF}_2$ durchgeführt.^[108] In Abhängigkeit des Bindungswinkels F-Si-F zeigte sich, dass im Bereich von 72.5° und 97.5° sowohl das penta- als auch das tetrakoordinierte Dimer lokale Minima darstellen (Abbildung 3.3).

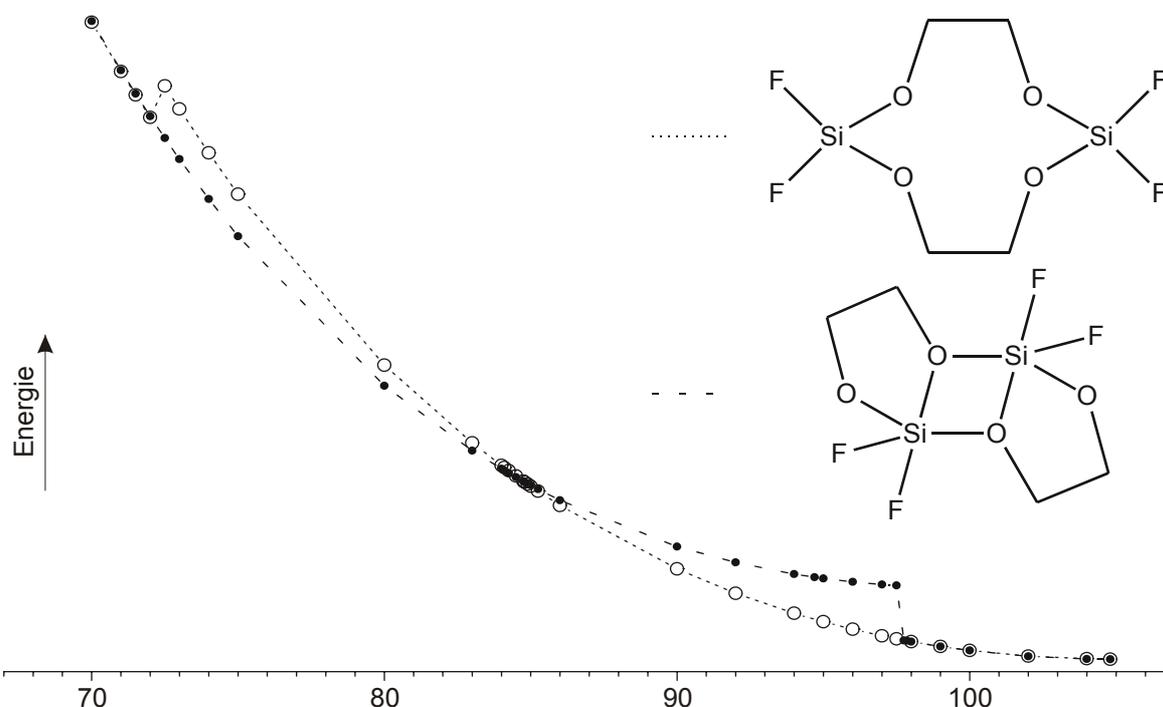


Abbildung 3.3: Diagramm der relativen Energien des Dimeren $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiF}_2$, aufgetragen gegen den F-Si-F Winkel θ . Dargestellt sind zwei Potentialkurven: Bei der einen Optimierungsreihe (●) ist ein Dimer mit pentakoordiniertem Silicium Ausgangspunkt, bei der zweiten (○) das vollständig relaxierte tetrakoordinierte Dimer.

Aufgrund der oben beschriebenen hohen Polymerisationsneigung verwundert es nicht, dass sich ein monomeres $\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2$ (**8**) nicht isolieren lässt. Dagegen erstaunt die erfolgreiche Kristallisation des monomeren $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**9**) in drei Modifikationen umso mehr. In beiden Fällen zeigt sich die hohe Lewis-Acidität dieser verzerrten Spirocyclen in deren Neigung, entsprechende Dimere **8**₂ und **9**₂ zu bilden. Darüber hinaus findet im Fall von **8**₂ beim Erstarren der Schmelze als auch bei Reibung Polymerisation statt, was zu einer unverzerrten, vierfach koordinierten Siliciumumgebung führt. Diese Polymerisationstendenz deutet sich bereits in der Dimerisierungs- bzw. Trimerisierungsbereitschaft der Cycloalkylendioxydiphenylsilane (**1–6**) an, bei denen die Phenylgruppen am Silicium einer weiteren Polymerisation im Wege stehen. Im Falle des *cis*-1,2-Cyclopentandiol wird ersichtlich, dass der Energieunterschied zwischen der monomeren und der dimeren Verbindung gering ist. Bei Raumtemperatur ist in Lösung nur das Monomer nachzuweisen, im Festkörper hingegen das Dimer: Während in Lösung aufgrund des Entropiegewinns nur das Monomere belegbar ist, scheitern alle Versuche, dieses kristallin zu erhalten, so dass im Festkörper nur der Nachweis des dimeren Tetraoxadisiladecans (**4**) glückt.

Andererseits gelingt mit Anhydroerythritol sowohl die Isolierung des monomeren Oxolanylendioxydiphenylsilans als auch die der Spiroverbindung **9**, obwohl der einzige Unterschied zwischen beiden Diolen nur im Austausch einer CH_2 -Gruppe gegen ein Sauerstoff-Atom besteht. Der Cyclopentanring erlaubt im Gegensatz zu einem offenkettigen Diol die Einnahme von Torsionswinkeln nahe 0° , ohne aufgrund hoher konformativer Spannung energetisch viel höher zu liegen. Koordiniert nun das Diol über einen fast planaren Chelatfünfring, ergibt sich dabei eine Briefumschlagkonformation mit O1 bzw. C5 als weggeklappter Ecke, wobei der Bindungswinkel des weggeklappten Atoms als der kleinste innercyclische Winkel resultiert. In Anbetracht der VSEPR-Regeln sollten Bindungswinkel einer R-O-R-Einheit im Allgemeinen kleiner sein als die einer R- CH_2 -R-Einheit. Das heißt, bei einem geforderten Torsionswinkel von 0° am Silicium ist die Anordnung des Fünfrings für ein Sauerstoff-Atom besser geeignet als für eine CH_2 -Gruppe, wodurch es für Anhydroerythritol günstiger sein sollte, die Briefumschlagkonformation einzunehmen, als für Cyclopentandiol. Genau dies könnte eine mögliche Erklärung für die Isolierbarkeit der monomeren Verbindungen **5** und **9** sein.

Die bei der Bildung des Dimeren **9**₂ bevorzugte Kristallisation des *anti*-Isomeren – im Gegensatz zur Isolierung der *syn*-konfigurierten Modifikationen von **8**₂ – erklären zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C–H \cdots O mit den Sauerstoff-Atomen zweier Oxolanringe als Akzeptoren, die nur in dieser Konfiguration möglich sind. Diese Annahme wird durch DFT-Rechnungen^[108] erhärtet, die das jeweils kristallin erhaltene Isomere als das energetisch leicht günstigere ergeben und im Falle der *syn*-Konfiguration von **9**₂ die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestätigen.

3.3 Der Torsionswinkel des koordinierenden Diolats – eine entscheidende Größe

Nicht nur die tetrakoordinierten Bis(ethylendioxy)silane sondern auch penta- und hexakoordinierten Silicat-Ionen werden in den meisten Fällen durch 1,2-Diolato-Liganden über nahezu planare Chelatfünfringe koordiniert. Dadurch ergibt sich für die koordinierende Diolato-Einheit die Forderung, der Torsionswinkel müsse möglichst klein werden. Unter energetischen Gesichtspunkten ist dies für ein Diol an einem Fünfring verhältnismäßig leicht zu erreichen, da sich ein Großteil der ekliptischen Wechselwirkungen in Form der *Pitzer*-Spannung bereits in der Bildungsenthalpie des Fünfrings niederschlägt und somit nicht durch die Komplexbildungsenthalpie oder sekundäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen kompensiert werden muss.

Anschaulich lässt sich dies an den durch drei 1,2-Diolato-Liganden hexakoordinierten Silicat-Ionen darlegen. *Kinrade et al.* beschreiben die Beobachtung, dass Zuckeralkohole, die eine *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Einheit aufweisen, im Gegensatz zu Polyolen mit ausschließlicher *erythro*-Konfiguration – in großem Überschuss eingesetzt – in alkalischer wässriger Lösung Silicium fünf- und sechsfach koordiniert zu lösen vermögen.^[55a] Diese *threo*-Selektivität führen sie auf die Ausbildung von eigentlich für kleine Zentralatome recht ungewöhnlichen Chelatsiebenringen zurück. Die Kristallstrukturen der Verbindungen **14–18** sowie der Vergleich ihrer ²⁹Si-NMR-Verschiebungen im Festkörper und in Lösung zeigen jedoch, dass sich die gewöhnlichen Chelatfünfringe ausbilden, und die Koordination nicht über die der *threo*-Gruppierung benachbarten Alkoholate O1/O4, sondern durch das *threo*-konfigurierte Diolat O2/O3 selbst erfolgt. In Abbildung 3.4 ist links eine *Newman*-Projektion des Anions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_2)_3]^{2-}$ in **15** dargestellt. Der Vergleich zur rechts daneben abgebildeten *Newman*-Projektion eines analogen denkbaren Anions $[\Lambda\text{-Si}(\text{Eryt}2,3\text{H}_2)_3]^{2-}$, welches sich durch die Koordination dreier *erythro*-Tetraol-Einheiten ergibt, lässt die *threo*-Selektivität augenscheinlich werden. Die Hälfte der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O–H \cdots O[–] kann nicht ausgebildet werden. Viel entscheidender ist aber die Tatsache, dass die beiden der *threo*-Gruppierung benachbarten Hydroxymethylgruppen bei einem kleinen Torsionswinkel der Diolato-Einheit energetisch sehr ungünstig nahezu ekliptisch zueinander stehen. Ist dieses *erythro*-konfigurierte Diol aber Teil eines Fünfrings (Abbildung 3.4 unten rechts), gehen diese Wechselwirkungen in erster Linie in der *Pitzer*-Spannung des Oxolanrings auf. Schließt man solche Furanoside in die Betrachtung obiger Lösungsstudien ein, zeigt sich eindrucksvoll, dass diese in wässriger Lösung Silicium fünf- und sechsfach koordiniert anreichern können, obwohl kein solches Muster an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen möglich ist (Tabelle 2.26 und 2.27). Dieses Erkenntnis und die Informationen aus den Strukturanalysen der Verbindungen **13–18**

weisen auf die Bedeutung des Siliciumchelatrings hin. Aufgrund des kleinen Zentralatoms Silicium sollte also der O-C-C-O-Torsionswinkel nicht weit von 0° abweichen, was in folgender Reihenfolge zunehmend ungünstiger wird: furanoides < offenkettiges < pyranoides Diol. Um einen flexiblen Furanosering einer gewünschten Torsion anzupassen, wird nicht viel Energie benötigt, die ekliptische Konformationsspannung der offenkettigen *threo*-Dirole mag zudem durch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen aufgewogen werden. Für Pyranosen ist ein Torsionswinkel von 0° aufgrund der großen resultierenden Spannung nicht realistisch.

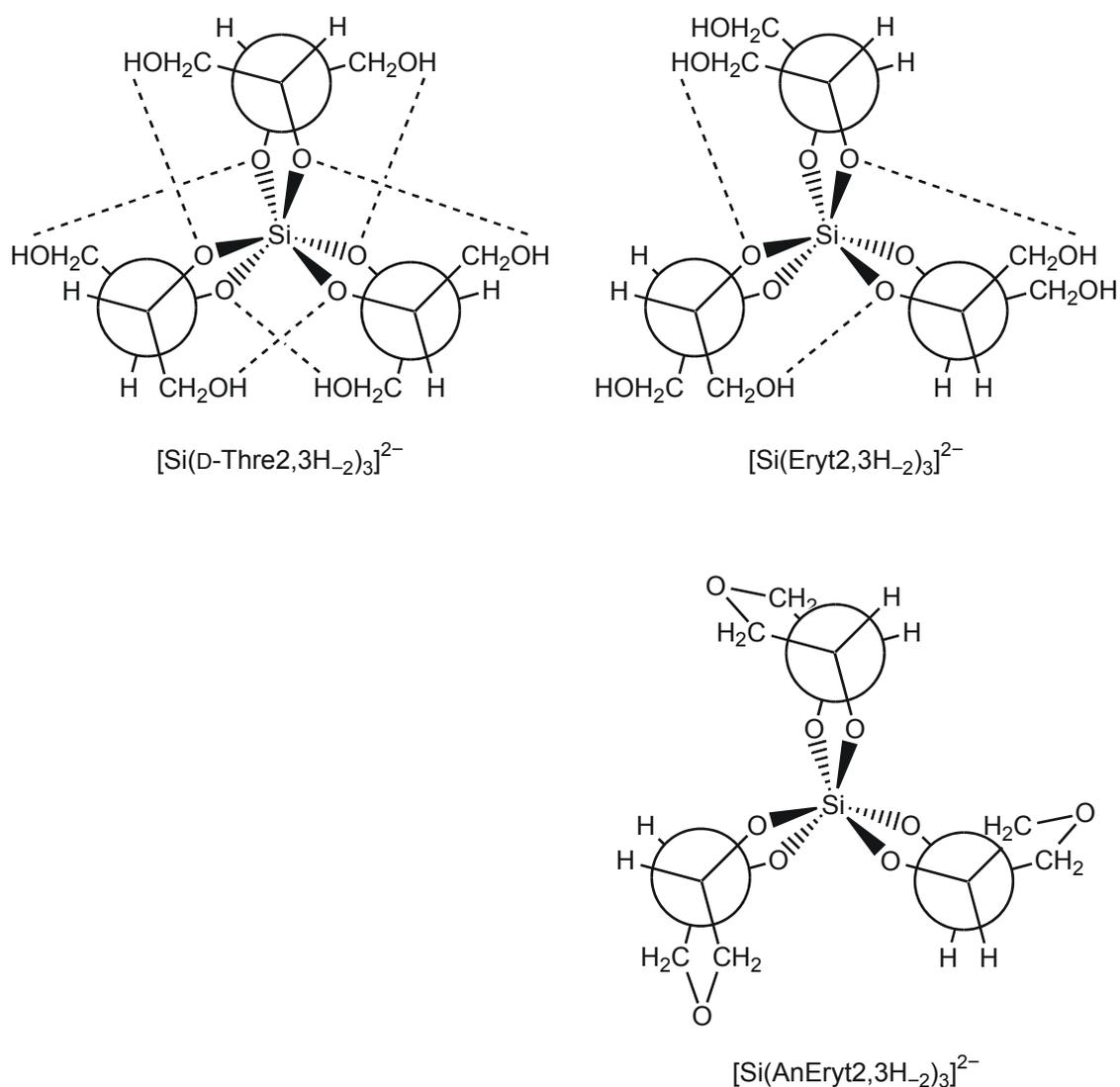


Abbildung 3.4: Vergleich der *Newman*-Projektion des Anions $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ in **15** (links oben) mit der eines denkbaren Anions $[\Lambda\text{-Si}(\text{Eryt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ (rechts oben) und des in Lösung nachgewiesenen Anions $[\Lambda\text{-Si}(\text{AnEryt}2,3\text{H}_{-2})_3]^{2-}$ (rechts unten).

3.4 $\lambda^4\text{Si}$ -, $\lambda^5\text{Si}$ - und $\lambda^6\text{Si}$ -Koordination des Siliciums durch Kohlenhydrate und ihre Derivate

Kohlenhydrate und ihre Derivate sind mehrfach deprotonierbar und verhindern durch Koordination an Metallzentren in alkalisch wässriger Lösung die Fällung entsprechender Hydroxide. Wie gezeigt werden konnte, verzögern bzw. unterbinden sie im Fall des Siliciums auch die Polymerisation zu Kieselgelen. Die Mehrzähnigkeit solcher Liganden und vor allem die Tatsache, dass die Aldosen und Ketosen in wässriger Lösung im Gleichgewicht der Anomeren und Konformeren vorliegen, macht eine Vorhersage der zu erwartenden Koordination nahezu unmöglich. So wird auch die Suche nach dem idealen Liganden, der für eine biologische Silicium-Transportform Pate stehen könnte, erschwert.

Gemäß dem HSAB-Prinzip von Pearson bevorzugen harte Säuren harte Basen. Zwar ist Silicium(IV) eine harte Säure und die Alkoxo-Liganden sind harte Basen, aber letztere stehen in wässriger Lösung doch in Konkurrenz zu Hydroxo- und Oxo-Liganden. So spielen zwei (unvereinbare) Faktoren für die Eignung zum „Ideal-Liganden“ eine Rolle: Zum einen sollte ein solches Polyol möglichst leicht deprotonierbar sein, also möglichst azide Hydroxygruppen besitzen, um bei physiologischem pH-Wert Silicium koordinieren können, zum anderen sollen die resultierenden Alkoxo-Funktionen eine möglichst hohe Ladungsdichte aufweisen. Ar-Säuren wie die Xylarsäure oder andere α -Hydroxysäuren erfüllen die erste Voraussetzung. Sie sind leicht deprotonierbar und tatsächlich gelingt es, mit ihnen in wässriger Lösung bei nahezu neutralen pH-Werten Silicium fünf- und sechsfach zu koordinieren. Jedoch hydrolysieren solche Verbindungen der Xylarsäure als auch der Zitronensäure^[83] innerhalb kürzester Zeit zu Silicagelen. Allem Anschein nach ist eine Carboxylat-Funktion aufgrund der Delokalisation der Ladung, verglichen mit den in Konkurrenz stehenden Hydroxo- und Oxo-Liganden, nicht Lewis-basisch genug, um Silicium stabil zu koordinieren. Allerdings hydrolysiert auch das Lewis-saure Spirosilicat **9** in wässriger neutraler Lösung. In alkalischer Lösung hingegen lassen sich am Silicium fünffach koordinierte Salze der konjugierten Säure $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH}_2)$ nachweisen sowie aus solchen Lösungen kristallin isolieren (**10–12**). Anhydroerythritol ist aber nicht ausreichend azide, um Silicatlösungen in sehr großer Menge an höher koordiniertem Silicium anzureichern. Der Übergang zu Furanosiden wie den Nucleosiden oder der freien Ribose zeigt deutlich, dass mit der Azidität der Diol-Funktion auch der Anteil an fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium zunimmt.

Diese Beobachtung lässt sich auch bei den offenkettigen Polyolen machen: Verglichen mit D-Threitol im Prototypen des Baumotivs sechszähliger Alditol-Trimere (Abbildung 3.5) vermag der endständig um zwei Hydroxymethylgruppen längere Zuckeralkohol D-Mannitol alkalisch wässrige Silicat-Lösung um die sieben- bis zehnfache Menge an höher koordiniertem Silicium anzureichern. Selbst schon der nur um eine Hydroxymethylgruppe längere C5-Zuckeralkohol Xylitol kann Silicium in solchen

Alkalisilicatlösungen in nahezu gleichem Ausmaß wie Mannitol fünf- und sechsfach koordinieren. Allerdings erfolgt die Koordination des Siliciums in den isolierten Kristallen nicht durch drei D-konfigurierte Threitolato-Fragmente in der Λ -Konfiguration, sondern als racemisches Gemisch Δ (DLL)- und Λ (DDL)-konfigurierter Xylitolato-Trimere (Abbildung 3.5). So ergibt sich für das Zentralatom Silicium eine vielleicht etwas günstigere Umgebung, die zu dieser hohen Komplexierfähigkeit führt. Doch der Vergleich der Alkalisilicatlösungen reinen D-Threitols und eines äquimolaren D/L-Threitol-Gemisches, welches dieselbe Δ (DLL)- und Λ (DDL)-Ligandenkonfiguration zulassen sollte, offenbart nur eine geringfügig bessere Koordination des Threitols an Silicium und zeigt, dass die Größe und Konformation der Oktaederlücke nicht als einzige Erklärung für die vergleichsweise gute Koordinationsfähigkeit des Xylitols dienen können. Mit Chrom(III) konnten auch einkernige oktaedrische Koordinationsverbindungen mit den Liganden Mannitol und Threitol isoliert werden.^[114] Die Liganden koordinieren auch in diesem Fall über die *threo*-konfigurierten Diolato-Gruppen, allerdings sind die Liganden im entgegengesetzten Drehsinn, Δ -konfiguriert, angeordnet, was zu einer leicht größeren Oktaederlücke führt (Abbildung 3.5). Mit Xylitol als Ligand ergibt sich bei Chrom(III) ein völlig anderes Baumuster. Es konnte ein zweikerniges Bisxylitolato-dichromat(III)-Tetraanion isoliert werden, in dem zwei fünffach deprotonierte Xylitolato-Liganden zwei Chromzentren oktaedrisch koordinieren (Abbildung 3.5).^[114] Da in den wässrigen Xylitol-haltigen Alkalisilicatlösungen nur eine ²⁹Si-NMR-Verschiebung auszumachen ist, die sich dem isolierten Einkernkomplex zuordnen lässt, spielt letzteres Strukturmotiv für Silicium – wenn überhaupt – eine untergeordnete Rolle. Dieses Baumuster der Koordination zweier Metallzentren in Kanten-verknüpfter oktaedrischer Sauerstoffumgebung ist auch von zweikernigen Metallaten(III) mit Aluminium, Gallium, Vanadium, Chrom, Mangan oder Eisen und vollständig deprotonierter β -Mannofuranose als Ligand bekannt. Ein solches Strukturmotiv lässt sich im Fall des Siliciums ebenfalls nicht nachweisen, auch wenn wässrig-alkalische Mannose-Lösungen ²⁹Si-NMR-Resonanzen im Bereich der Penta- und Hexakoordination aufweisen und die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren verglichen mit wässrigen Lösungen reiner Mannose einen deutlich höheren Anteil an Furanoseformen ergibt. Als Grund für das Nichtgelingen die elektrostatische Abstoßung zweier Silicium-Ionen heranzuziehen, mag zwar nahe liegen, ist aber beim Vergleich der Metall-Metall-Abstände, die in den isolierten β -Mannofuranose-Metallaten zwischen 2.99 und 3.32 Å liegen, mit denen der dimeren α -**8**₂ (2.901 Å), β -**8**₂ (2.881 Å) und **9**₂ (2.899 Å) sowie der Hochdruckmodifikation des Siliciumdioxids – des Stishovits (2.665 Å)^[109] – nicht haltbar.

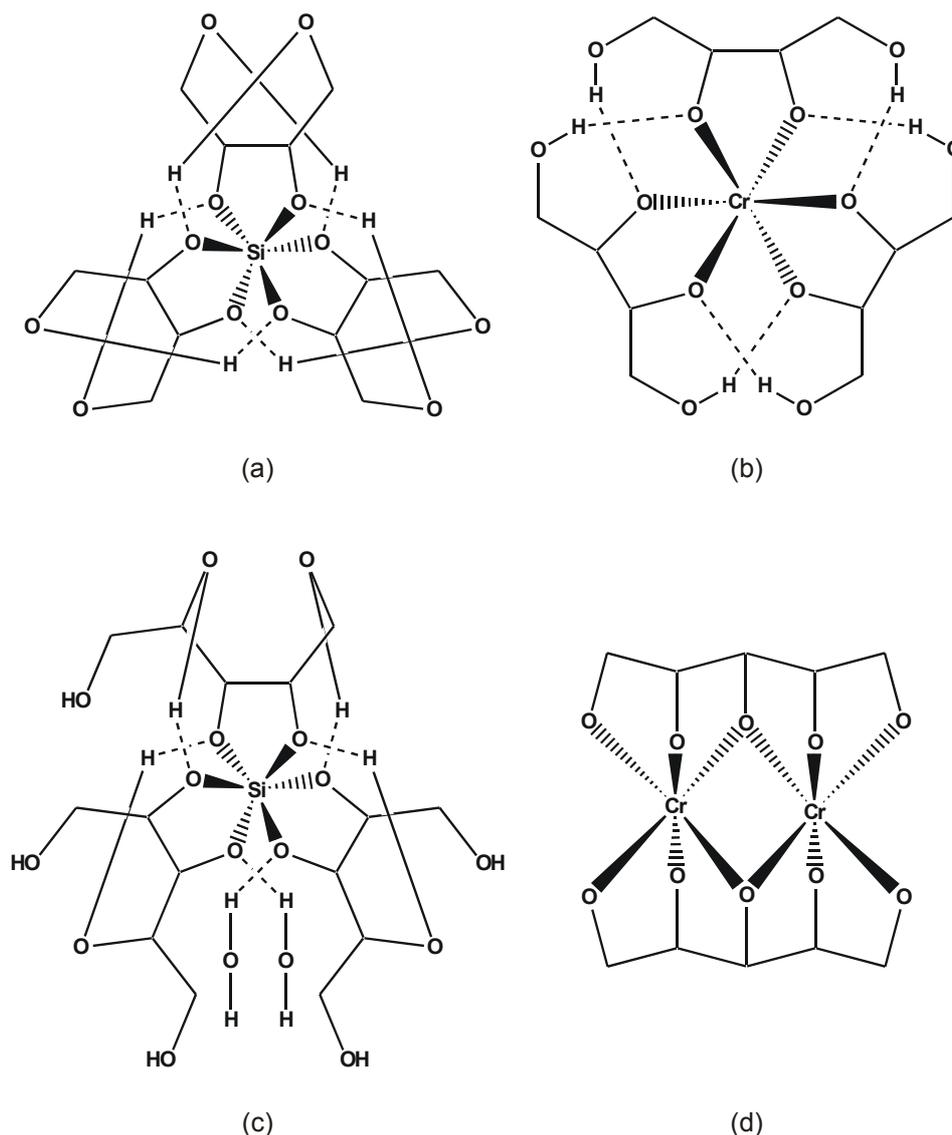


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Strukturmuster von $[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]^{2-}$ (a), $[\Delta\text{-Cr}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]^{3-}$ (b), $[\text{Si}(\text{XyltH-}_2)_3]^{2-}$ (c) und $[\text{Cr}_2(\text{XyltH-}_5)_2]^{4-}$ (d).

Auch in wässrig-alkalischen Silicatlösungen mit Ribose wird die Furanoseform angereichert, und Silicium liegt fünf- und sechsfach koordiniert vor. Die Struktur eines solchen Komplexes lässt sich jedoch nicht aus den NMR-Spektren ableiten. Zur Diskussion stehen unter anderem für die sechsfach koordinierte Siliciumspezies entweder eine Koordination des Siliciums durch zwei dreizählige $\alpha\text{-D-Ribf1,2,3H-}_3$ -Liganden (Koordination über O1/O2/O3) oder mit drei $\alpha\text{-D-Ribf1,2H-}_2$ -Diolaten (Koordination über O1/O2) – in Analogie zu **13**. Die pentakoordinierte Spezies sollte eine Struktur analog zu **10** besitzen. Versuche, aus solchen Lösungen Kristalle zu erhalten, scheitern an der Empfindlichkeit bzw. Zersetzung der Aldosen in alkalisch-wässriger Lösung^[92] und am Vorliegen zu vieler Spezies im Gleichgewicht: auf der einen Seite die Konkurrenz vierfach koordinierter Oxo- und Hydroxosilicat-Ionen mit penta- und hexakoordinierten Koordinationsverbindungen und die verschiedenen, aber in ihrer resultierenden

Koordinationsfähigkeit kaum unterschiedlichen Bindungsstellen der Kohlenhydratliganden auf der anderen Seite. Daher benötigt die Kristallisation aus wässriger Lösung sehr lange Zeit und währenddessen zersetzen sich die Kohlenhydrate langsam in den alkalischen Lösungen selbst unter Kühlung.

Durch die Wahl des Lösungsmittels Methanol sollte versucht werden, Modellverbindungen für die Spezies in wässriger Lösung zu erhalten und dabei die Konkurrenz zu Hydroxo- und Oxosilicaten zu umgehen, ohne das Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen eines Kohlenhydrats zu behindern. Wird also Tetramethoxysilan mit Ribose und Natriummethoxid in Methanol umgesetzt, bildet sich nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag, dessen ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum Signale bei $\delta = -101$, -140 , -153 und -158 aufweist. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen mit derjenigen von **10** ($\delta = -97.6$) lässt die Vermutung zu, dass das Signal bei $\delta = -101$ einer mit zwei 1,2-Diolato-Liganden und einem Hydroxo- beziehungsweise Alkoxy-Liganden pentakoordinierten Spezies zugeschrieben werden kann. Ebenso kann mit Blick auf die Verbindungen **13–18** davon ausgegangen werden, dass die ^{29}Si -NMR-Resonanz bei $\delta = -140$ einem durch drei 1,2-Diolato-Liganden hexakoordinierten Silicat-Dianion entspricht. Für die Lage der chemischen Verschiebungen bei $\delta = -153$ und $\delta = -158$ lassen sich jedoch auch in der Literatur keine vergleichbaren Werte für Alkoholato-koordiniertes Silicium finden, allein ein Bis[citrato1,2,6H₃]-silicat^[83] besitzt mit $\delta = -167.4$ eine derartige Hochfeldverschiebung. In wässriger Lösung sind neben Verschiebungen tetrakoordinierter Silicat-Ionen noch Signale bei ca. $\delta = -99$ und $\delta = -138$ auszumachen; somit spielen in wässriger Lösung nur zuvor genannte, durch 1,2-Diolato-Funktionen höher koordinierte Silicat-Ionen eine Rolle.

Die angenommene pentakoordinierte Struktur lässt sich verifizieren: Werden methanolische Lösungen von Kohlenhydraten mit Tetramethoxysilan, Kaliummethoxid und 18-krone-6 oder Aminbasen versetzt, dominiert in den ^{13}C -NMR-Spektren in der Regel eine Furanoseform und das Silicium liegt ausschließlich pentakoordiniert mit chemischen Verschiebungen von ca. $\delta = -100$ vor. Jedoch gelingt aus solchen Lösungen wiederum nicht die Isolierung der in den NMR-Spektren beobachteten Verbindung. Wird Tetramethoxyphenylsilan als Siliciumquelle eingesetzt, ändern sich die Signallagen in den ^{13}C -NMR-Spektren nur unwesentlich (Tabelle 2.28 und 2.29), lediglich die Siliciumresonanz erfährt eine Tieffeldverschiebung von ca. $\Delta\delta = 10$. Aus solchen Lösungen ist dann auch mit verschiedenen Aldosen und Ketosen die Kristallisation von Vertretern (**19–22**) einer neuen Verbindungsklasse erfolgreich.

Dieses Bindungsmuster lässt sich prinzipiell mit allen Aldosen und Ketosen zuverlässig realisieren. Sie alle bieten genau ein, unter Umständen in Lösung des reinen Zuckers nur zu Anteilen kleiner 1 % vorliegendes Isomer, bei welchem die Hydroxygruppen an C1 und C2 des Furanoserings *cis*-konfiguriert sind. Da die Kohlenhydrate zahlreiche, sehr ähnliche funktionelle Gruppen aufweisen, müssen bislang zur

Modifikation solcher Zucker häufig langwierige Synthesewege mit ausgefeilter Schutzgruppentechnik beschränkt werden. Eine denkbare Anwendung bestünde nun darin, diese in einer Konfiguration fixierten Kohlenhydrate auf einfache Weise effektiv zu funktionalisieren.

An diesen Verbindungen lässt sich aber auch eindrucksvoll zeigen, wie die Geometrie der pentakoordinierten Siliciumverbindungen von elektronischen – neben sterischen – Effekten beeinflusst wird. *Holmes et al.* beschreiben im Fall der quadratischen Pyramide stärkere Wechselwirkungen zwischen den Bindungen zum Zentralatom.^[71e] Daher sollten stark elektronegative Liganden die Elektronenpaar-Abstoßung am Silicium reduzieren und die Tendenz zur quadratisch-pyramidalen Form erhöhen. Auf denselben Grund lässt sich auch zurückführen, dass die elektronegativeren Liganden in den axialen Positionen einer verzerrten trigonalen Bipyramide kristallisieren.^[137] Sind die deprotonierten Alkoxo-Liganden auch Akzeptoren einer Wasserstoffbrückenbindung, reduziert sich die Ladungsdichte mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung und somit nimmt die Verzerrung einer trigonalen Bipyramide zu einer quadratischen Pyramide hin zu. Denselben Effekt sollten auch Kontakte zu etwaigen Kationen aufweisen.

Betrachtet man die Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_2)_2]$ (**19**), in der das Silicium nahezu quadratisch-pyramidal koordiniert wird (SP \rightarrow TBP: 12.6 %), so lassen sich im Anion zwei starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an zwei der vier koordinierenden Alkoxogruppen ausmachen. Die beiden anderen besitzen jeweils einen langen K-O-Kontakt (3.624(2) Å). In **21** sind alle koordinierenden Sauerstoff-Atome Akzeptoren gegabelter Wasserstoffbrückenbindungen; der Anteil an einer Wasserstoffbrückenbindung ist also für ein Ligand-Sauerstoff-Atom im Mittel dem in **19** ähnlich. Hier wirkt sich aber die Symmetrie der gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen auf die Verzerrung aus. Das Komplexanion mit den beiden unsymmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{H}\cdots\text{O}}$: 1.98(1)–2.70(5) Å) ist stärker in Richtung trigonaler Bipyramide verzerrt (SP \rightarrow TBP: 21.7%) als das mit nahezu symmetrisch ($d_{\text{H}\cdots\text{O}}$: 2.07(3)–2.46(2) Å) gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen (SP \rightarrow TBP: 4.1%). Ein ähnliches Bild eines pentakoordinierten Siliciums offenbart auch die Kristallstruktur von $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnErytH}_2)_2(\text{OH})]$ (**10**). Hier wird Silicium durch zwei 1,2-Anhydroerythritolato(–2)-Liganden und einen Hydroxo-Liganden koordiniert. Dabei sind die Sauerstoff-Polyeder des Siliciums und des Natriums kantenverknüpft, alle fünf Sauerstoff-Ligand-Atome koordinieren an Silicium und Natrium. Somit ergibt sich eine nahezu unverzerrte quadratisch-pyramidale Umgebung des Siliciums (SP \rightarrow TBP: 7.8%). In $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}1,2\text{H}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**22**) sind drei koordinierende Alkoxogruppen Akzeptoren von Wasserstoffbrückenbindungen, wobei zwei dieser Ligand-Sauerstoff-Atome Akzeptoren einer gegabelten Wasserstoffbrückenbindung sind. Die Verzerrung zu einer trigonal-bipyramidalen Struktur nimmt auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate auf 38.6 % zu, wobei aber sicher auch die drei intramolekularen

Wasserstoffbrückenbindungen, die von den endständigen Hydroxymethylgruppen der beiden Fructofuranose-Liganden ausgehen, einen Einfluss auf die eingenommene Geometrie haben. Die stärkste Verzerrung in Richtung trigonaler Bipyramide weist **20** auf (SP → TBP: 57.5% für Si1, 54.0% für Si2): Hier sind nur jeweils zwei der beiden symmetrisch unabhängigen Komplexanionen Akzeptoren von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Tatsache, dass die beiden „elektronegativeren“ Sauerstoff-Atome, die Wasserstoffbrücken-Akzeptoren sind, die axialen Positionen einnehmen, geht ebenfalls mit den obigen Hypothesen konform.

Zusammenfassend lässt sich nun festhalten, dass auch Kohlenhydrate selbst die Anreicherung höher koordinierten Siliciums in wässriger Lösung ermöglichen, und sich die Hydrolysestabilität einer Si-O-C-Bindung klar abzeichnet. Doch beschränkt sich anscheinend die Anzahl der wirklich guten Bindungsmuster, die gegen die Konkurrenz zu Hydroxo- und Oxosilicaten bestehen können, bislang auf zwei: nämlich eine *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Einheit und ein *cis*-1,2,-Diol, welches Teil eines Fünfringes ist. Diese beiden Struktur motive koordinieren jedoch zuverlässig. Im Hinblick auf die Transportform des Siliciums in Organismen ist somit zwar der Sprung ins wässrige Medium geglückt und mit den Kohlenhydraten koordinieren auch „Biomoleküle“, aber noch müssen solche wässrigen Lösungen alkalisch sein. Ausgehend von dieser Basis könnte es gelingen – unter Umständen durch das Ausnutzen weiterer sekundärer Wechselwirkungen –, die Stabilität solcher Koordinationsverbindungen in Richtung eines physiologischen pH-Werts zu schieben.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Koordinationsverbindungen des Siliciums mit Kohlenhydraten und deren Derivate in den Koordinationszahlen vier, fünf und sechs vorgestellt. Angesichts der im Bereich der Biomineralisation offenen Fragen gilt schließlich das Augenmerk dem Verhalten des Siliciums bei Anwesenheit von Kohlenhydraten und ihrer Derivate in wässriger Lösung. Untersuchungen in Lösung stützen sich in erster Linie auf die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie; die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen erfolgt über DEPT- und zweidimensionale NMR-Experimente. Molekülstrukturen kristallin erhaltener Verbindungen werden über Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht den Vergleich der isolierten Verbindungen mit in Lösung vorliegenden Spezies.

In einem ersten Schritt wurde untersucht, mit welchen Konformationen einer 1,2-Diol-Einheit die Ausbildung monomerer, am Silicium zweifach Phenyl-substituierter 1,3-Dioxa-2-silacyclopentane begünstigt ist, Silicium also über einen Chelatfünfring koordiniert wird. Betrachtet wurde die Koordination von 1,2-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclopentandiol und *cis*-3,4-Oxolandiol als Modelle für Teilstrukturen der Pyranose- und Furanoseformen an einem Diphenylsilicium-Fragment. Mit den pyranoiden Diolen *cis*-, *R,R-trans*- und *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol konnten dimere Tetraoxadisilacyclodecane der Zusammensetzung $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ChxdH}_2)]_2$ (**1**, **2** und **3**) isoliert werden. Bei 25 °C sind auch in Lösung nur die dimeren Spezies nachweisbar – im Gegensatz zu analogen Umsetzungen mit *cis*-konfigurierten 1,2-Diolen an einem Fünfring. Zwar belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen der Lösungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol das Vorliegen eines monomeren 1,3-Dioxa-2-silacyclopentans $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_2)$, jedoch gelang es nur, das Dimer $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_2)]_2$ (**4**) zu isolieren. Bei der entsprechenden Umsetzung mit Anhydroerythritol konnte das monomere $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_2)$ (**5**) kristallin erhalten und die Ausbildung eines Chelatfünfrings mit verzerrter tetraedrischer Koordination des Siliciums bestätigt werden. Mit L-Anhydrothreitol wurde erstmals ein cyclisches Trimer unter Ausbildung eines oxa- und silasubstituierten Cyclopentadecans $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_2)]_3$ (**6**) nachgewiesen und seine Molekülstruktur bestimmt.

Nach Bis(tetramethylethylendioxy)silan^[64] konnte mit dem 1,1'-Bicyclohexylen-1,1'-dioxy-Substituenten in $\text{Si}(\text{BchxdH}_2)_2$ (**7**) der zweite Spirokieselsäureester eines 1,2-Diols strukturell charakterisiert werden. Auch die ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von *cis*-Cyclopentandiol und Anhydroerythritol (*cis*-3,4-Oxolandiol) belegen die Bildung der entsprechenden spirocyclischen Kieselsäureester. Kristallisationsversuche unter verschiedenen Bedingungen ergaben insgesamt zwei Modifikationen des Cyclopentandiolesters $\text{Si}(\text{cis-CptdH}_2)_2$ (**8**) und vier des Oxolandiolesters $\text{Si}(\text{AnErytH}_2)_2$ (**9**). Für drei Modifikationen von **9** zeigte die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse den erwarteten Spirokieselsäureester (α -**9**, β -**9**, γ -**9**). Beide von **8** isolierten Modifikationen

sowie eine von **9** bestehen hingegen aus dimeren Molekülen, welche das unerwartete Motiv eines fünffach koordinierten Silicium-Atoms in einem einfachen Alkoxysilan zeigen (α -**8**₂, β -**8**₂, **9**₂) und die ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse darstellen. Versuche, den monomeren Kieselsäureester **8** zu isolieren, scheiterten. ²⁹Si-MAS-NMR-Experimente zeigen zwar, dass die Schmelze aus monomerem **8** besteht, aber der Versuch, durch die temperaturabhängige Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen beim Abkühlen der Schmelze eine kristalline Modifikation von **8** nachzuweisen, gelang ebenfalls nicht. Die Phasenreinheit der jeweiligen isolierten Modifikationen wurde anhand der Rietveld-Verfeinerung von Pulverröntgenbeugungsdaten und der ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie bestimmt. Über Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass das Dimer **9**₂ bei 140 °C in die monomere Modifikation β -**9** übergeht. DSC-Messungen der Schmelzenthalpien der entsprechenden Modifikationen von **9** ergeben eine Stabilisierung des Dimeren **9**₂ im Festkörper um 7.6(10) kJ mol⁻¹ bezogen auf die monomere Einheit. Die Strukturen von **8**₂ und **9**₂ belegen – aufgrund der Ringspannung der Chelatfünfringe – die Neigung solcher Spirokieselsäureester von 1,2-Diolen entweder zur Bildung pentakoordinierter Verbindungen oder zur Polymerisation zu am Silicium nahezu ideal tetraedrisch koordinierten Alkoxysilanen. Diesbezüglich können die Strukturen von **8**₂ und **9**₂ auch als Zwischenstufen bei der Polymerisation von Siloxanen angesehen werden.

Die Spiroverbindungen **8** und **9** sind in neutraler wässriger Lösung nicht stabil und hydrolysieren innerhalb kurzer Zeit. Im Gegensatz dazu zeigen ²⁹Si-NMR-Spektren alkalischer Anhydroerythritol-haltiger wässriger Silicatlösungen neben gewöhnlichen tetrakoordinierten Silicat-Ionen die Bildung pentakoordinierter Spezies. Die in der Reihe der Alkalimetallsalze des Anions [Si(AnErytH₋₂)₂(OH)]⁻ noch ausstehende Struktur mit Natrium als Gegenion konnte bestimmt, und die ²⁹Si-Festkörper-NMR-Verschiebungen des in den Kristallen mit Natrium (**10**), Kalium (**11**) und Cäsium (**12**) in unterschiedlichen Konformationen vorliegenden Silicat-Ionen konnten ermittelt werden. Durch Erhöhung der Acidität der Diolato-Funktion beim Übergang von Anhydroerythritol zu den Nucleosiden werden wässrig-alkalische Silicatlösungen neben fünffach auch mit sechsfach koordinierten Silicat-Ionen angereichert. Es gelang zwar mit [Λ -Si(Cyt2,3H₋₂)₃]²⁻ in **13** die Isolierung von Kristallen eines durch drei, jeweils zweifach deprotonierte Cytidin-Liganden koordinierten Silicat-Dianions, allerdings muss die Einkristallstrukturanalyse aufgrund der schlechten Datenqualität als vorläufig angesehen werden.

Ein weiteres Strukturmotiv, welches in wässriger Lösung die Ausbildung höher koordinierten Siliciums begünstigt – Polyole, die eine *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraoleinheit aufweisen –, konnte bestätigt, jedoch die Vermutung, dass Silicium in solchen Verbindungen durch Chelatsiebenringe koordiniert wird,^[55] widerlegt werden. In **14–18** wird Silicium sechsfach durch Wasserstoff-verbrückte Zuckeralkohol-Trimere chelatisiert. Dabei koordinieren D-Mannitol in Na₃[Λ -Si(D-Mann3,4H₋₂)₃H₋₁)] · 12 H₂O (**14**),

D-Threitol in $M_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (**15–17**) (mit $M = \text{Cs, Rb}$; $n = 0, 3$) und Xylitol in $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_{-2})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) über die *threo*-ständige Diolato-Einheit und bilden also die gewöhnlichen fünfgliedrigen Chelatringe. Als Folge der *threo*-Anordnung der Liganden ist es möglich, dass in den Strukturen von **14** und **15** die dem koordinierenden Diol benachbarten Hydroxy-Funktionen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O-H}\cdots\text{O}^-$ zu den Alkoxofunktionen aufbauen. Doch scheint, wie **16–18** zeigen, nicht das ausschließliche Auftreten intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen entscheidend zu sein, sondern allein die Anzahl dieser Bindungen. Die Koordination über nahezu planare Chelatfünfringe mit kleinen Torsionswinkeln der koordinierenden Diolato-Einheit und die damit erzwungenen ekliptischen Wechselwirkungen erklären auch die beobachtete *threo*-Selektivität.

Quantitative ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen Polyol-haltiger wässriger Alkalisilicatlösungen zeigten, dass die Tendenz zur Ausbildung höher koordinierten Siliciums innerhalb der 1,2,3,4-Tetraol-Liganden bzw. der furanoiden Diole mit steigender Acidität der Hydroxygruppen zunimmt, und die Koordination des Siliciums in den Koordinationszahlen fünf und sechs durch furanoide Diole gegenüber offenkettigen Polyolen bevorzugt ist. Auch in wässrigen, D-Ribose-haltigen Alkalisilicatlösungen konnten penta- und hexakoordinierten Silicat-Ionen nachgewiesen werden. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten Hinweise, dass in solchen Silicatlösungen Furanoseformen, die in Lösungen reiner Ribose nur eine untergeordnete Rolle spielen, angereichert werden.

Zweidimensionale NMR-Spektren einer entsprechenden methanolischen Lösung von Tetramethoxysilan, Natriummethoxid und D-Ribose ermöglichten die Zuordnung des einzig in Lösung nachweisbaren Ribose-Isomers α -D-Ribofuranose. ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Lösung belegten die ausschließliche Bildung einer einzigen pentakoordinierten Silicium-Spezies. Mit der Isolierung von $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_{-2})_2]$ (**19**) gelang schließlich zum einen der Nachweis, dass Ribose in der α -Furanoseform über die 1,2-Diol-Funktion koordiniert wird, zum anderen die Kristallisation des ersten Vertreters einer weiteren Substanzklasse. Strukturell konnten die entsprechenden Aldose-Verbindungen mit D-Arabinose in $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**) und D-Xylose in $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**21**) belegt, NMR-spektroskopisch für D-Mannose und D-Allose bewiesen, sowie die Anreicherung von Furanoseformen und die Bildung pentakoordinierten Siliciums für D-Glucose und D-Galactose nachgewiesen werden. Mit diesem Strukturprinzip gelang es auch, die erste Koordinationsverbindung der Fructose strukturell zu charakterisieren: $[\text{K}(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**22**). Da alle Monosaccharide ein Anomer besitzen, bei dem in der Furanoseform die 1,2-Diol-Funktion *cis*-ständig angeordnet ist, sollte dieses Strukturprinzip eines spirocyclischen Bis(*cis*-2,3-oxolanylendioxy)phenylsilicat-Ions mit allen Kohlenhydraten realisierbar sein.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Aufbewahrung und der Umgang mit hydrolyseempfindlichen und hygroskopischen Substanzen sowie das Trocknen der verwendeten Lösemittel erfolgten unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in Inertgasatmosphäre. Dabei wurde Stickstoff aus der Hausleitung ohne weitere Reinigung verwendet. Die Vakuumanlage erreichte einen Druck kleiner $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Als Reaktionsgefäße dienten im Allgemeinen Reaktionsrohre sowie Einhals- und Zweihalskolben mit Schliff, seitlichem Ansatz und Hahn (Schlenk-Technik). Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Versuchsbeginn mehrmals im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Flüssige hydrolyseempfindliche und hygroskopische Substanzen wurden mit Glasspritzen und -kanülen (*Hamilton, Mykroliter Syringe*) über ein Septum dosiert. Für wasserfreie Versuche wurden die Polyole und Monosaccharide meist über Nacht im Vakuum von anhaftendem Wasser befreit. Das als Lösemittel verwendete deionisierte Wasser der Hausleitung wurde über eine Destillationsanlage (*Wagner & Munz, Muldestor*) destilliert und durch 30-minütiges Durchleiten von Stickstoff entgast. Die Neigung des Siliciums, in wässriger Lösung Polykieselsäuren zu bilden, und die damit verbundene Konkurrenz zwischen Silicat-Ionen, der Polymerisation zu Silicagelen und den gewünschten Koordinationsverbindungen erschwerte die Analytik bei Ansätzen in wässrigen Lösungen.

Zur Kristallisation wurden Schlenkrohre verwendet, in denen zum einen übersättigte Lösungen der Kristallisation überlassen wurden; zum anderen wurden auf die Schlenkgefäße mit dem entsprechenden Fällungsmittel befüllte Glaspilze aufgesetzt, um eine Übersichtung mit Lösemitteln aus der Gasphase zu ermöglichen. Kombinatorisch erfolgten Kristallisationsansätze und zum Teil auch Versuche in wässriger Lösung. Als *array* dienten Reagenzglasständer mit 5×12 Reagenzgläsern (Durchmesser: 16 mm, Höhe: 130 mm, Schott). In dieser Matrix wurden zwei Parameter parallel variiert. Die so erhaltenen 60 verschiedenen Reaktionslösungen wurden im Ultraschallbad im Allgemeinen ca. 60 min bei Temperaturen von 0 °C bis 50 °C durchmischt. Durch Aufteilen der 60 Lösungen auf jeweils fünf Reagenzgläser (je ca. 0.2–0.5 mL) wurden pro Stammlösung fünf Kristallisationsansätze – in der Summe also 300 – erreicht. Die Kristallzucht erfolgte durch das Einbringen eines kleineren Reagenzglases in den jeweiligen Kristallisationsansatz, welches entweder Kaliumhydroxid oder ein organisches Lösemittel enthielt; dadurch wurde die Lösung entweder langsam eingeeengt oder über die Gasphase mit dem jeweiligen organischen Lösemittel übersichtet. Alternativ wurde das Lösemittel direkt zugegeben. Das *screening* erfolgte optisch: als „Treffer“ galt die Bildung von Kristallen. Neben dem Versuch, Einkristallstrukturdaten zu erhalten, war eine weitere Analytik aufgrund der großen Zahl der Ansätze und der geringen Ausbeuten nicht möglich.

5.2 Eingesetzte Geräte

- ◆ Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente: Flächendetektor IPDS (*Stoe*) mit Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*) und *sealed tube anode* – Kappa-CCD (*Enraf-Nonius*) mit Drehanode und Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*).
- ◆ Elementaranalyse: vario el (*Elementar*).
- ◆ Festkörper-NMR: DSX Avance 500 FT Spectrometer (*Bruker*).
- ◆ ICP-OES: Vista Simultan-Spektrometer (*Varian*).
- ◆ Kristallauswahl: MZ6- und MZ12-Mikroskop mit Polarisations-einrichtung (*Leica*).
- ◆ Massenspektrometrie: MS 700 (*Jeol*).
- ◆ NMR-Spektroskopie: Eclipse 270, EX 400, Eclipse 400 und Eclipse 500 (*Jeol*).
- ◆ Pulver-Röntgenbeugungsexperimente: Gunier-Pulver-Diffraktometer G644 (*Huber Diffractionstechnik*) mit *sealed tube anode* und Heizeinheit *Gunier high temperature chamber 632* (*Huber Diffractionstechnik*).
- ◆ Schmelzpunktbestimmung: B-540 (*Büchi*).
- ◆ Strukturberechnung: PC (AMD Athlon 550, 128 MB RAM).
- ◆ Thermische Analyse: DSC 141 (*Setaram*), DSC 25 (*Mettler*).
- ◆ Thermostat: F6-C40 (*Haake*).
- ◆ Ultraschallbad: Transsonic Digital S (*Elma*).

5.3 Edukte, Lösemittel und Reagenzien

Die in dieser Arbeit verwendeten Edukte wurden entweder über den Handel bezogen (Tabelle 5.1) oder nach Literaturvorschriften hergestellt (Kapitel 5.4). In Tabelle 5.2 sind die verwendeten Lösungsmittel und ihre Bezugsquellen aufgeführt.

Tabelle 5.1: Verwendete Edukte

Substanz	Reinheit	Herkunft
D-Allose	NMR und Elementaranalyse entsprechen	Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava
3-Amino-1-propanol	≥ 99 %	Aldrich
D-Arabinose	NMR und Elementaranalyse entsprechen	Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava
D-Arabitol	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Bariumhydroxid-Octahydrat	≥ 98 % purum	Fluka
Butylamin	≥ 98 % puriss.	Fluka
Cäsiumhydroxid-Monohydrat	~ 95 % pract.	Fluka

Substanz	Reinheit	Herkunft
Celite [®] , filter aid		Fluka
<i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol	≥ 99.0 % puriss.	Acros Organics
(<i>R,R</i>)- <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	≥ 99.0 % puriss.	Aldrich
<i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	~ 98.0 % purum	Fluka
Cyclohexanon	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	≥ 98 % purum	Fluka
Cytidin	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Dichlordiphenylsilan	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Dimethoxydiphenylsilan	~ 97.0 % purum	Fluka
<i>N,N</i> -Dimethylethanolamin	≥ 99.5 %	Aldrich
Dulcitol	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Erythritol	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Ethanol	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
D-Fructose	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
D-Galactose	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
D-Glucose	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Ionenaustauscher, Amberlite IRA-400		Fluka
Ionenaustauscher, Amberlite IR-120		Fluka
Kalilauge	Maßlösung 1 M	Grüssing
Kalilauge	Maßlösung 2 M	Grüssing
Kaliumcarbonat	≥ 98 % purum	Merck
Kaliumhydroxid	≥ 86 % puriss.	Fluka
Kaliummethoxid	> 95 % pract.	Fluka
Kalium- <i>tert</i> -butylat	> 95 %	Aldrich
15-krone-5	≥ 98 % purum	Fluka
18-krone-6	≥ 98 % purum	Fluka
Lithiumhydroxid-Monohydrat	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
D-Lyxose	NMR und Elementaranalyse entsprechen	Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava
Magnesiumspäne	≥ 99 % puriss.	Merck
Magnesiumsulfat	≥ 99 % puriss.	Merck
D-Mannitol	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
D-Mannitol-1- ¹³ C	99 %	Cambridge Isotope Laboratories
D-Mannose	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Molekularsieb (3 Å)		Merck
Molekularsieb (4 Å)		Merck
Natriumchlorid	≥ 99.5 % puriss.	Merck

Substanz	Reinheit	Herkunft
Natriumhydroxid	≥ 98 % purum	Fluka
Natriummethoxid	> 95 % pract.	Fluka
Natronlauge	Maßlösung 1 M	Grüssing
Natronlauge	Maßlösung 2 M	Grüssing
Pyridin	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
Quecksilber(II)-chlorid	≥ 99.0 % purum	Fluka
D-Ribose	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
Rubidiumsulfat	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Salpetersäure, konz.	≥ 65 % purum	Merck
Schwefelsäure, konz.	≥ 95–97 % purum	Merck
Siliciumdioxid	≥ 99 % (0.012 μ)	ABCR
D-Sorbitol	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
D-Sorbose	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Tetrachlorsilan	≥ 99.0 % puriss.	Aldrich
Tetramethoxysilan	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
D-Threitol	≥ 98.0 % BioChemika	Fluka
L-Threitol	≥ 98.0 % BioChemika	Fluka
Titantetrachlorid	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Tributylamin	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Triethylamin	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Trimethoxyphenylsilan	≥ 97.0 % purum	Fluka
Xylitol	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
D-Xylose	≥ 99.0 % BioChemika	Fluka
Zink(II)-acetat-Dihydrat	≥ 98.0 % purum	Merck

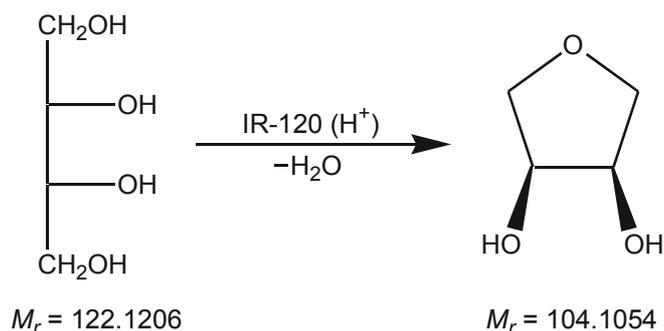
Tabelle 5.2: Verwendete Lösemittel

Lösemittel	Reinheit	Herkunft
Aceton	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
[D ₆]Aceton	99.9 %	Cambridge Isotope Laboratories
Acetonitril	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
[D ₆]Benzol	99.8 %	Cambridge Isotope Laboratories
Chloroform	≥ 99.5 % purum	Fluka
[D ₁]Chloroform	99.8 %	Deutero
Deuteriumoxid	99.9 %	Cambridge Isotope Laboratories
Dichlormethan	≥ 99.5 % puriss.	Fluka

Lösemittel	Reinheit	Herkunft
Diethylether	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
[D ₆]DMSO	99.8 %	Cambridge Isotope Laboratories
Ethanol	≥ 99.9 % absol.	Merck
Hexan	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Methanol	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
[D ₄]Methanol	99.8 %	Deutero
Pentan	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Tetrahydrofuran	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Toluol	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
[D ₈]Toluol	99.6 %	Cambridge Isotope Laboratories

5.4 Darstellung von Edukten

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydroerythritol (23)



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

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

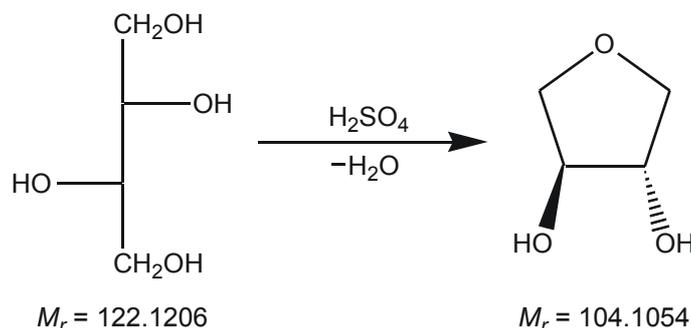
Durchführung: In einem 225-mL-Rundkolben werden 60.0 g (49.0 mmol) Erythritol und 6.0 g Ionenaustauscher Amberlite® IR-120 (H⁺) auf 140 °C erhitzt. Die entstandene Schmelze wird weiter auf 150 °C erhitzt und das Produkt anschließend über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert (Sdp: 95 °C/2 · 10⁻² mbar). Das erhaltene Öl wird im evakuierten Exsikkator einige Tage über P₂O₅ getrocknet. Die Aufbewahrung des sehr hygroskopischen Produkts erfolgt in einem Schlenkkolben über Molekularsieb (3 Å).

Ausbeute: 42.75 g (41.1 mmol); 83.9 % der Theorie.

¹H-NMR (500.2 MHz, [D₁]Chloroform, 25 °C): δ = 3.69 (dd, ²J = 9.5 Hz, ³J = 3.4 Hz, 2 H; H11, H41), 3.87 (dd, ²J = 9.5 Hz, ³J = 5.1 Hz, 2 H; H12, H42), 3.91 (s, 2 H; OH), 4.22 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.4 Hz, 2 H; H2, H3).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, [D₁]Chloroform, 25 °C): δ = 71.4 (2 C; C2, C3), 72.9 (2 C; C1, C4).

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von L-Anhydrothreitol (24)



Literatur: J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey, D. H. Whiffen, *Tetrahedron* **1958**, 4, 351–360.

Edukte: Ionenaustauscher Amberlite[®] IRA-400, Molekularsieb (4 Å), konz. Schwefelsäure, L-Threitol.

Durchführung: 2.62 g (21.49 mmol) L-Threitol werden mit 2.70 mL Wasser und 1.5 mL (27.53 mmol) konz. Schwefelsäure in einem verschlossenen 250-mL-Rundkolben 24 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung verdünnt man mit 80 mL Wasser und entfernt die Sulfat-Ionen mit Amberlite[®] IRA-400 (OH⁻). Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt und das erhaltene gelbe Öl über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert (Sdp: 90 °C/3 · 10⁻² mbar). Man erhält einen farblosen, kristallinen, sehr hygroskopischen Feststoff.

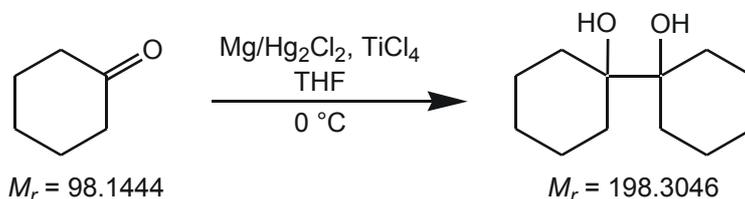
Ausbeute: 1.748 g (16.8 mmol); 78.1 % der Theorie.

Smp: 68–70 °C (Lit.^[138] Smp: 63–64 °C).

¹H-NMR (500.2 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 3.66 (dd, ²J = 10.0 Hz, ³J = 0.8 Hz, 2 H; H11, H42), 3.92 (dd, ²J = 10.0 Hz, ³J = 3.1 Hz, 2 H; H12, H41), 4.16 (dd, ³J = 3.1 Hz, ³J = 0.8 Hz, 2 H; H2, H3).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 73.0 (2 C; C1, C4), 76.3 (2 C; C2, C3).

5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-Diol (25)



Literatur: E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 260–265.

Edukte: Cyclohexanon, Kaliumcarbonat, Magnesiumspäne, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Quecksilber(II)-chlorid, Titan-tetrachlorid, Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan, Celite[®].

Durchführung: Zu einer Lösung von 1.737 g (6.4 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff 5.833 g (240.0 mmol)

Magnesiumspäne gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt. Die trübe überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgezogen und das zurückbleibende Amalgam noch dreimal mit jeweils 50 mL absolutem Tetrahydrofuran gewaschen. Anschließend wird das mattgraue Amalgam in 200 mL absolutem Tetrahydrofuran aufgenommen, auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 13.2 mL (120.0 mmol) Titan-tetrachlorid versetzt. Unter heftiger Reaktion entsteht eine gelbgrüne Suspension. Langsam wird über 40 min zu der frisch hergestellten Amalgamsuspension eine Lösung von 8.3 mL (80 mmol) Cyclohexanon in 80 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die rotbraune Reaktionsmischung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 min gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 20 mL gesättigter wässriger K_2CO_3 -Lösung beendet und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitere 15 min gerührt. Die resultierende blau-schwarze Mischung wird mit 500 mL absolutem Diethylether verdünnt und unter Verwendung von Celite[®] über eine Fritte (IV) filtriert. Daraufhin wird das Filtrat im Scheidetrichter dreimal mit 50 mL gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus Diethylether/Pentan werden farblose Kristalle erhalten.

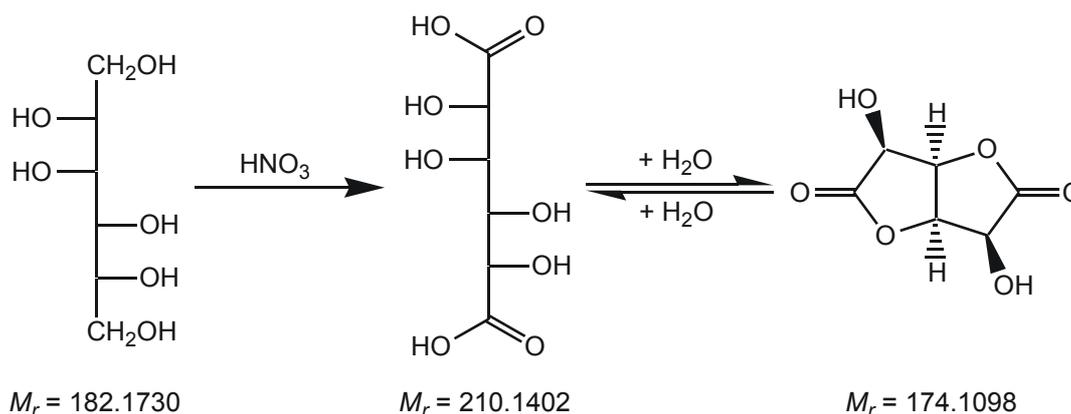
Ausbeute: 7.120 g (35.9 mmol); 89.8 % der Theorie.

Smp: 125–126 $^{\circ}\text{C}$ (Lit.^[139] Smp: 124–125 $^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, $[\text{D}_1]$ Chloroform, 25 $^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.03\text{--}1.16$ (m, 2 H; C4H), 1.31–1.40 (m, 4 H; C2H, C6H), 1.52–1.63 (m, 8 H; C3H, C5H), 1.64–1.75 (m, 4 H; C2H, C6H), 1.68–1.70 (m, 2 H; C4H), 1.73 (s, 2 H; C1OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $[\text{D}_1]$ Chloroform, 25 $^{\circ}\text{C}$): $\delta = 21.9$ (4 C; C3, C5), 26.0 (2 C; C4), 30.8 (4 C; C2, C6), 75.7 (2 C; C1).

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von D-Mannarsäuredilacton



Literatur: R. P. Linstead, L. N. Owen, R. F. Webb, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1225–1231.

Edukte: D-Mannitol, konz. Salpetersäure, Aceton.

Durchführung: In einem 1-L-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 120 g (659 mmol) D-Mannitol in 80 mL Wasser und 170 mL konz. Salpetersäure langsam auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach ca. 15 min setzt eine stark exotherme Reaktion ein, weswegen der Kolben für 10 min

in einem Eisbad gekühlt wird, bis die heftige Reaktion abgeklungen ist. Anschließend wird die nun grüne Reaktionslösung ca. 10 min bei Raumtemperatur und 4 h bei 60 °C gerührt. Die gelb-braune Lösung wird im Vakuum bei 60 °C bis zu einem Sirup eingedunstet. Zur Kristallisation nimmt man in ca. 100 mL Wasser auf, lässt abkühlen und versetzt die Lösung mit einem Impfkristall. Nach 1 d bei 4 °C werden die Kristalle abfiltriert und mit trockenem kaltem Aceton gewaschen; man erhält 17.025 g (97.8 mmol) Mannarsäuredilacton. Die Mutterlauge wird erneut eingedunstet und der Rückstand aus 50 mL Wasser umkristallisiert. Nach 4 d bei 4 °C lassen sich weitere 6.316 g (35.2 mmol) isolieren.

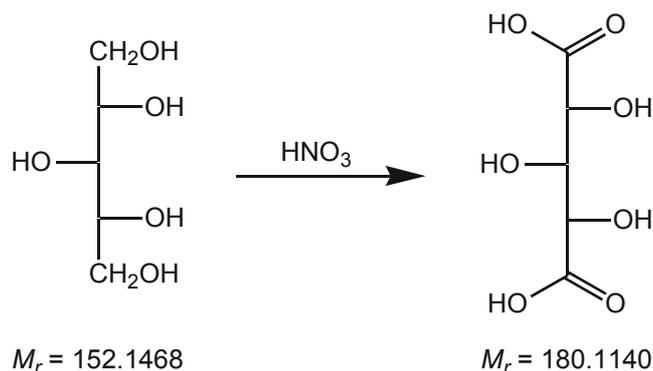
Ausbeute: 23.341 g (134.1 mmol); 20.3 % der Theorie.

$C_6H_6O_6$ (174.110) — **gef. (ber.):** C 41.31 (41.39), H 3.50 (3.47).

1H -NMR (400 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C): δ = 4.75 (dd, 3J = 13.0 Hz, 4J = 7.35 Hz, 2 H; H2, H5), 5.02 (dd, 3J = 13.0 Hz, 4J = 7.35 Hz, 2 H; H3, H4), 6.41 (s, 2 H; C2OH, C5OH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C): δ = 69.6 (2 C; C2, C5), 76.3 (2 C; C3, C4), 174.7 (2 C; C1, C6).

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Xylarsäure



Literatur: C. E. Cantrell, D. E. Kiely, G. J. Abruscato, J. M. Riordan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3561–3567.

Edukte: Ionenaustauscher Amberlite[®] IR-120, konz. Salpetersäure, D-Xylose, Zink(II)-acetat-Dihydrat, Isopropanol.

Durchführung: In einem 1-L-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 100 g (670 mmol) D-Xylose in 50 mL Wasser und 220 mL konz. Salpetersäure langsam auf 60 °C erhitzt. Die stark exotherme Reaktion – erkennbar an der Bildung nitroser Gase – setzt nach ca. 20 min ein, woraufhin das Reaktionsgemisch sofort mit einem Eisbad gekühlt wird. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird die nun grüne Reaktionslösung ca. 15 min bei Raumtemperatur und anschließend 2 h bei 60 °C gerührt. Über den Rückflusskühler wird die Reaktionslösung langsam mit 200 mL Isopropanol verdünnt und die gelb-braune Lösung im Vakuum bei 60 °C zu einem Sirup eingedunstet. Dieser wird zweimal in 50 mL Wasser aufgenommen und erneut eingedunstet. Zur Kristallisation nimmt man in 40 mL Wasser auf, lässt abkühlen und versetzt die Lösung mit einem Impfkristall. Nach 3 d bei

4 °C werden die Kristalle abfiltriert und mit trockenem kaltem Aceton gewaschen; man erhält 3.410 g (18.9 mmol) Ausbeute an Xylarsäure. Die Mutterlauge wird erneut eingengt und der Rückstand in 100 mL Wasser gelöst. Zu der eisgekühlten Lösung wird eine Lösung aus 70.5 g (320 mmol) Zink(II)-acetat Dihydrat in 150 mL Wasser gegeben. Man lässt über Nacht kristallisieren. Das Zink(II)-xylarat wird in 1.4 L Wasser gegeben und mit ca. 250 mL 2 M Natronlauge auf einen pH von 8 eingestellt. Nachdem das ausgefallene Zink(II)-hydroxid abfiltriert wurde, wird die Lösung mit Amberlite® IR-120 (H⁺) von Natrium- und verbliebenen Zink-Ionen befreit. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der bräunlich weiße Rückstand wird aus 50 mL Wasser umkristallisiert. Nach 4 d bei 4 °C werden die Kristalle in der Kälte abfiltriert und mit trockenem kaltem Aceton gewaschen; man erhält 25.140 g (139.6 mmol) Xylarsäure.

Ausbeute: 28.550 g (158.5 mmol); 23.7 % der Theorie.

C₅H₈O₇ (180.113) — **gef. (ber.):** C 33.38 (33.34), H 4.41 (4.48).

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 3.88 (t, ³J = 4.4 Hz, 1 H; H3), 4.04 (d, ³J = 4.4 Hz, 2 H; H2, H4), 5.08 (s, 3 H; COH), 12.52 (s, 2 H; COOH).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 71.5 (2 C; C2, C4), 73.3 (1 C; C3), 174.6 (2 C; C1, C5).

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph₂Si(*cis*-ChxdH₂)]₂ (1)

Edukte: *cis*-1,2-Cyclohexandiol, Dichlordiphenylsilan, absol. Pyridin, absol. Chloroform, absol. Toluol.

Durchführung: 0.09 g (0.79 mmol) *cis*-1,2-Cyclohexandiol werden in 13 mL trockenem Chloroform gelöst und mit 0.17 mL (1.97 mmol) getrocknetem Pyridin versetzt. Eine Lösung von 0.17 mL (0.79 mmol) Dichlordiphenylsilan in 13 mL trockenem Chloroform wird langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wird 4 d gerührt, auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt, mit 20 mL trockenem Toluol versetzt und vom ausgefallenen Pyridiniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ein Fünftel eingengt. **1** wird innerhalb von zwei Tagen bei 4 °C in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.18 g (0.30 mmol); 76.9 % der Theorie.

C₃₆H₄₀O₄Si₂ (592.881) — **Smp:** 191 °C — **gef. (ber.):** C 72.58 (72.93), H 6.89 (6.80).

MS (EI⁺, 70 eV): *m/z* (%) = 593 (1) [M⁺], 516 (100) [M⁺ - Ph], 418 (60) [M⁺ - Ph - C₆H₁₀O], 337 (72), 296 (22) [M/2⁺], 218 (92) [M/2⁺ - Ph].

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 21.7 (4 C; C4, C5), 30.4 (4 C; C3, C6), 77.5 (4 C; C1, C2), 127.7 (8 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 130.2 (4 C; C4^{Ph}), 133.6 (4 C; C1^{Ph}), 135.4 (8 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}).

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -34.4.

5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH}_2)]_2$ (**2**)

Edukte: (*R,R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol, Dichlordiphenylsilan, absol. Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.11 g (0.96 mmol) (*R,R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol und 0.20 mL (2.30 mmol) Pyridin werden in 13 mL trockenem Toluol vorgelegt. Bei 50 °C werden 0.20 mL (0.96 mmol) Dichlordiphenylsilan in 13 mL trockenem Toluol langsam in die Reaktionslösung getropft. Dabei bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird 14 h bei 50 °C gerührt, vom Pyridiniumchlorid abfiltriert und im Vakuum auf ca. 5 mL eingengt. Nach einigen Tagen bei 4 °C fällt **2** als farblose Kristalle an.

Ausbeute: 0.21 g (0.35 mmol); 73.8 % der Theorie.

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$ (592.881) — **Smp:** 255 °C — **gef. (ber.):** C 72.53 (72.93), H 6.86 (6.80).

MS (EI^+ , 70 eV): m/z (%) = 593 (1) [M^+], 516 (31) [$M^+ - \text{Ph}$], 418 (9) [$M^+ - \text{Ph} - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$], 337 (81), 319 (100), 296 (5) [$M/2^+$], 218 (17) [$M/2^+ - \text{Ph}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 24.2 (4 C; C4, C5), 34.1 (4 C; C3, C6), 76.9 (4 C; C1, C2), 127.6 (8 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 129.9 (4 C; C4^{Ph}), 133.9 (4 C; C1^{Ph}), 135.7 (8 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -35.3.

5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{rac-trans-ChxdH}_2)]_2$ (**3**)

Edukte: *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol, Dichlordiphenylsilan, absol. Pyridin, absol. Chloroform, absol. Toluol.

Durchführung: 0.20 g (1.73 mmol) *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol und 0.32 mL (3.81 mmol) Pyridin werden in 20 mL trockenem Chloroform vorgelegt. Bei 50 °C werden 0.36 mL (1.73 mmol) Dichlordiphenylsilan in 20 mL trockenem Chloroform langsam in die Reaktionslösung getropft. Der Ansatz wird 16 h bei 50 °C gerührt und anschließend im Vakuum auf ca. 7 mL reduziert. Die Lösung wird mit 20 mL trockenem Toluol versetzt, das ausgefallene Pyridiniumchlorid abfiltriert und das Filtrat wiederum eingengt. Nach einigen Tagen bei 4 °C kann **3** als farblose Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 0.43 g (0.72 mmol); 83.2 % der Theorie.

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$ (592.881) — **Smp:** 237 °C — **gef. (ber.):** C 72.43 (72.93), H 6.64 (6.80).

MS (EI^+ , 70 eV): m/z (%) = 593 (1) [M^+], 516 (33) [$M^+ - \text{Ph}$], 418 (25) [$M^+ - \text{Ph} - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$], 337 (100), 319 (55), 296 (6) [$M/2^+$], 218 (29) [$M/2^+ - \text{Ph}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 24.2 (4 C; C4, C5), 34.1 (4 C; C3, C6), 76.9 (4 C; C1, C2), 127.6 (8 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 130.0 (4 C; C4^{Ph}), 133.9 (4 C; C1^{Ph}), 135.7 (8 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -35.2.

5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_2)]_2$ (4)

Edukte: *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Dichlordiphenylsilan, absol. Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.28 g (2.74 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol und 0.51 mL (6.03 mmol) Pyridin werden in 20 mL trockenem Toluol vorgelegt, und die Lösung wird anschließend auf 50 °C erwärmt. 0.57 mL (2.74 mmol) Dichlordiphenylsilan werden in 20 mL trockenem Toluol gelöst und langsam in die Reaktionslösung getropft, das Pyridiniumchlorid fällt sofort aus. Die Suspension wird 14 h bei 50 °C gerührt, vom Pyridiniumchlorid abfiltriert und im Vakuum auf ca. 10 mL eingengt. Nach einigen Tagen bei 4 °C kristallisiert **4** als farblose Plättchen.

Ausbeute: 0.71 g (1.25 mmol); 91.8 % der Theorie.

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_2$ (564.827) — **Smp:** 132 °C — **gef. (ber.):** C 71.96 (72.30), H 6.10 (6.42).

MS (EI^+ , 70 eV): m/z (%) = 564 (1) [M^+], 282 (32) [$M/2^+$], 204 (100) [$M/2^+ - \text{Ph}$], 176 (30) [$M/2^+ - \text{Ph} - \text{C}_2\text{H}_4$], 139 (37).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 22.5 (2 C; C4); 35.2 (4 C; C3, C5); 80.1 (4 C; C1, C2); 128.0 (4 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}); 131.0, 131.1 (2 C; C4^{Ph}); 131.6, 132.7 (2 C; C1^{Ph}); 134.9, 135.1 (4 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -3.7.

5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_2)$ (5)

Edukte: Anhydroerythritol (**23**), Dichlordiphenylsilan, absol. Pyridin, absol. Chloroform, absol. Toluol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0.30 g (2.87 mmol) Anhydroerythritol und 0.54 mL (6.32 mmol) Pyridin in 20 mL trockenem Chloroform werden 0.60 mL (2.87 mmol) Dichlordiphenylsilan in 20 mL trockenem Chloroform zugetropft. Die Reaktionslösung wird 16 h bei 50 °C gerührt und anschließend im Vakuum auf ein Viertel eingengt. Die Lösung wird nun mit 20 mL trockenem Toluol versetzt, dabei fällt Pyridiniumchlorid aus, von dem abfiltriert wird. Die klare Lösung wird wiederum eingengt. Nach drei Tagen bei 4 °C lässt sich **5** als farblose Kristalle isolieren.

Ausbeute: 0.72 g (2.54 mmol); 88.3 % der Theorie.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ (284.386) — **Smp:** 79 °C — **gef. (ber.):** C 67.72 (67.58), H 5.74 (5.67).

MS (EI^+ , 70 eV): m/z (%) = 284 (4) [M^+], 206 (100) [$M^+ - \text{Ph}$], 176 (48) [$M^+ - \text{Ph} - \text{CH}_2\text{O}$].

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 75.2 (2 C; C1, C4); 79.2 (2 C; C2, C3); 127.9, 128.0 (4 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}); 130.8, 131.1 (2 C; C4^{Ph}); 131.6, 132.4 (2 C; C1^{Ph}); 134.8, 135.7 (4 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -1.4.

5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Ph₂Si(L-AnThreH₋₂)]₃ (6)

Edukte: L-Anhydrothreitol (**24**), Dichlordiphenylsilan, Pyridin, absol. Chloroform, absol. Toluol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0.09 g (0.92 mmol) L-Anhydrothreitol und 0.17 mL (2.03 mmol) Pyridin in 15 mL trockenem Chloroform wird langsam eine Lösung von 0.10 mL (0.47 mmol) Diphenyldichlorsilan in 15 mL trockenem Chloroform getropft. Der Ansatz wird unter Rückfluß 16 h erhitzt. Nach dem Erkalten wird die klare farblose Lösung auf ca. 7 mL eingengt und mit 20 mL Toluol versetzt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat auf ca. 5 mL eingengt. Nach einigen Wochen bei 4 °C bilden sich farblose Kristallplättchen von **6**.

Ausbeute: 0.21 g (0.17 mmol); 56.2 % der Theorie.

C₄₈H₄₈O₉Si₃ (853.158) — **gef. (ber.):** C 67.42 (67.58), H 5.59 (5.67).

MS (EI⁺, 70 eV): *m/z* (%) = 852 (2) [*M*⁺], 775 (8) [*M*⁺ - Ph], 690 (4), 569 (6) [$\frac{2}{3}$ *M*⁺], 491 (100) [$\frac{2}{3}$ *M*⁺ - Ph], 319 (50), 303 (35), 283 (30) [$\frac{1}{3}$ *M*⁺], 259 (51), 241 (45), 199 (46), 183 (62), 163 (99).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 73.0 (6 C; C1, C4), 80.0 (6 C; C2, C3), 128.0 (4 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 130.7 (2 C; C4^{Ph}), 132.0 (2 C; C1^{Ph}), 136.0 (4 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}).

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -29.6.

5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Si(BchxdH₋₂)₂ (7)

Edukte: 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (**25**), Tetrachlorsilan, absol. Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0.20 g (1.02 mmol) 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (**25**) und 0.18 mL (2.04 mmol) getrocknetem Pyridin in 15 mL trockenem Toluol werden innerhalb von 30 min 0.06 mL (0.51 mmol) Siliciumtetrachlorid in 15 mL trockenem Toluol zugetropft. Mit Beginn des Zutropfens fällt Pyridiniumchlorid als farbloser Niederschlag aus. Die Suspension wird nach der vollständigen Zugabe 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat anschließend im Vakuum auf ein Viertel eingengt. **7** wird innerhalb von einigen Tagen bei 4 °C als farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.19 g (0.47 mmol); 92.1 % der Theorie.

C₂₄H₄₀O₄Si (420.663) — **Smp:** 196 °C — **gef. (ber.):** C 68.26 (68.53), H 9.15 (9.58).

MS (FD⁺): *m/z* (%) = 420 (100) [*M*⁺], 210 (7) [*M*²⁺].

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 22.2 (C3/3', C5/5'), 26.0 (C4/4'), 32.3 (C2/2', C6/6'), 82.3 (C1/1').

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, Toluol, 25 °C): δ = -43.7.

5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Si(cis-CptdH₋₂)₂ (8)

Edukte: *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Siliciumtetrachlorid, absol. Toluol.

Durchführung: 1.15 g (11.3 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol werden in 25 mL trockenem Toluol bei 100 °C gelöst. Innerhalb von 15 min werden 0.59 mL (5.6 mmol)

Siliciumtetrachlorid in 25 mL trockenem Toluol zugetropft. Kurzzeitig ist bei etwa der Hälfte der zuzutropfenden Menge die Bildung eines Niederschlags zu beobachten; dieser löst sich allerdings mit fortschreitender Zugabe wieder. Nachdem die klare Lösung für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, wird die Lösung auf ca. 5 mL eingengt. Hieraus kristallisiert bei 4 °C β -**8**₂.

Ausbeute: 1.12 g (2.5 mmol); 87.6 % der Theorie.

¹H-NMR (500.2 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C): δ = 1.23 (m, 1 H; H5), 1.26 (m, 2 H; H1, H4), 1.76 (m, 2 H; H1, H4), 1.79 (m, 1 H; H5), 4.32 (m, 4 H; H2, H3).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C): δ = 20.2 (2 C; C5₁); 33.5, 33.6 (4 C; C1, C4); 76.9, 77.1 (4 C; C2, C3).

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C): δ = -36.8.

5.5.8.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von β -[Si(*cis*-CptdH₋₂)₂]₂ (β -**8**₂)

Durchführung: 1.12 g [Si(*cis*-CptdH₋₂)₂]₂ werden in 2 mL siedendem absol. Toluol gelöst. Bei 4 °C werden farblose Kristallplättchen von β -**8**₂ erhalten.

Ausbeute: 0.98 g (2.1 mmol); 87.5 % der Theorie.

C₂₀H₃₂O₈Si (456.639)

Smp: 102 °C — **gef. (ber.):** C 52.51 (52.61), H 7.16 (7.06), Si 12.20 (12.30).

MS (FAB⁺, Xenon, NBA, 6 keV): *m/z* (%) = 457 (<1) [*M*⁺], 228 (100) [*M*/2⁺], 200 (64) [*M*/2⁺ - C₂H₄], 199 (85) [*M*/2⁺ - C₂H₅], 171 (22) [*M*/2⁺ - C₂H₄ - C₂H₅].

²⁹Si-CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): δ = -94.6.

5.5.8.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α -[Si(*cis*-CptdH₋₂)₂]₂ (α -**8**₂)

Durchführung: Die α -Phase (α -**8**₂) wird durch Sublimation bei ca. 1 mbar von 2.05 g (4.5 mmol) β -[Si(*cis*-CptdH₋₂)₂]₂ (β -**8**₂) von 60 °C (Ölbadtemperatur) auf 15 °C (Temperatur des Sublimationsfingers) erhalten.

Ausbeute: 1.82 g (4.0 mmol); 88.8 % der Theorie.

C₂₀H₃₂O₈Si (456.639)

Smp: 100 °C — **gef. (ber.):** C 52.31 (52.61), H 7.09 (7.06), Si 12.17 (12.30).

MS (CI⁺, Isobutan): *m/z* (%) = 457 (90) [*M*⁺], 228 (100) [*M*/2⁺].

²⁹Si-CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): δ = -94.7.

5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Si(AnErytH₋₂)₂ (**9**)

Edukte: Anhydroerythritol (**23**), Siliciumtetrachlorid, absol. Toluol.

Durchführung: 2.97 g (28.5 mmol) Anhydroerythritol werden in 40 mL trockenem Toluol bei 100 °C gelöst. Innerhalb von 15 min werden 1.63 mL (14.2 mmol) Siliciumtetrachlorid in 30 mL trockenem Toluol zugetropft. Bei etwa der Hälfte der zuzutropfenden Menge bildet sich ein farbloser Niederschlag, der sich jedoch mit fortschreitender Zugabe wieder löst. Nachdem die klare Lösung für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, wird die

Lösung auf ca. 10 mL eingengt. Aus dieser Lösung kristallisiert bei 4 °C vorerst α -9. Ausgehend von α -9 lassen sich die anderen Modifikationen erhalten.

Ausbeute: 2.89 g (12.4 mmol); 87.6 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 25 °C): $\delta = 2.87$ (m, 4 H; H1, H4), 3.79 (m, 4 H; H1, H4), 4.06 (m, 4 H; H2, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 25 °C): $\delta = 74.9, 75.0$ (4 C; C1, C4,); 77.6, 77.7 (4 C; C2, C3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 25 °C): $\delta = -36.7$.

5.5.9.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α -Si(AnErytH₋₂)₂ (α -9)

Durchführung: 1.34 g (5.8 mmol) Si(AnErytH₋₂)₂ werden in 2 mL siedendem absol. Toluol gelöst. Aus dieser übersättigten Lösung bilden sich nach einigen Tagen bei 4 °C farblose Kristallplättchen von α -9.

Ausbeute: 0.98 g (4.2 mmol); 73.1 % der Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Si}$ (232.265)

Smp: 181 °C — **gef. (ber.):** C 41.28 (41.37), H 5.28 (5.21), Si 11.90 (12.09).

MS (EI^+ , 70 eV): m/z (%) = 232 (4) [M^+], 231 (6) [$M^+ - \text{H}$], 202 (37) [$M^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 201 (34) [$M^+ - \text{H} - \text{CH}_2\text{O}$], 190 (27) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 189 (100) [$M^+ - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 171 (77) [$M^+ - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}$], 159 (58) [$M^+ - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -36.7$.

5.5.9.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von β -Si(AnErytH₋₂)₂ (β -9)

Durchführung: Die β -Phase wird durch Sublimation bei ca. 1 mbar von 4.17 g (18.0 mmol) Si(AnErytH₋₂)₂ von 120 °C (Ölbadtemperatur) auf 60 °C (Temperatur des Sublimationsfingers) erhalten.

Ausbeute: 3.86 g (16.6 mmol); 92.5 % der Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Si}$ (232.265)

Smp: 181 °C — **gef. (ber.):** C 41.12 (41.37), H 5.47 (5.21), Si 11.84 (12.09)

MS (EI^+ , 70 eV): m/z (%) = 232 (1) [M^+], 231 (2) [$M^+ - \text{H}$], 202 (16) [$M^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 201 (16) [$M^+ - \text{H} - \text{CH}_2\text{O}$], 190 (14) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 189 (100) [$M^+ - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 172 (22) [$M^+ - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}$], 171 (77) [$M^+ - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}$], 159 (33) [$M^+ - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -36.6$.

5.5.9.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von γ -Si(AnErytH₋₂)₂ (γ -9)

Durchführung: 1.05 g (4.5 mmol) Si(AnErytH₋₂)₂ werden in 2 mL siedendem absol. Acetonitril gelöst. Innerhalb einiger Tage bei 4 °C werden wenige farblose Kristalle von γ -9 erhalten. Diese Phase konnte jedoch nicht mehr reproduziert werden.

Ausbeute: 0.14 g (0.6 mmol); 7.5 % der Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Si}$ (232.265)

Smp: 179 °C — **gef. (ber.):** C 40.97 (41.37), H 5.47 (5.31), Si 11.76 (12.09).

MS (CI, Methan): m/z (%) = 337 (55) [$M^+ + C_4H_8O_3$], 232 (81) [M^+], 189 (15) [$M^+ - H - C_2H_2O$], 105 (82) [$C_4H_9O_3^+$], 87 (100) [$C_4H_7O_2^+$].

^{29}Si -CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -37.9$.

5.5.9.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[Si(AnErytH_{-2})_2]_2$ (**9**₂)

Durchführung: 1.75 g (7.5 mmol) $Si(AnErytH_{-2})_2$ werden in 5 mL siedendem absol. Toluol gelöst. Innerhalb einiger Tage bei 4 °C bilden sich Kristalle von α -**9** (0.79 g). Nachdem von diesen abfiltriert wurde, bilden sich nach einigen Wochen farblose Kristallplättchen von **9**₂.

Ausbeute: 0.62 g (2.7 mmol); 35.4 % der Theorie.

$C_{16}H_{24}O_{12}Si_2$ (464.526)

Smp: 140 °C — **gef. (ber.):** C 41.20 (41.37), H 5.39 (5.21), Si 11.97 (12.09).

MS (CI, Methan): m/z (%) = 465 (10) [M^+], 337 (40) [$M/2^+ + C_4H_8O_3$], 232 (100) [$M/2^+$], 105 (80) [$C_4H_9O_3^+$].

^{29}Si -CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -94.3$.

5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Na[Si(AnErytH_{-2})_2(OH)]$ (**10**)

Edukte: Anhydroerythritol (**23**), Siliciumdioxid, 2 M Natriumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.312 g (3.0 mmol) Anhydroerythritol werden in 1.0 mL einer 2 M Natriumhydroxidlösung aufgeschlämmt. Die Suspension wird ca. 30 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Farblose Kristallplättchen von **10** bilden sich unter Einengen innerhalb von drei Monaten bei 4 °C.

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, H_2O , 25 °C): $\delta = -97.6, -98.4$ — neben diversen Silicat-Ionen.

^{29}Si -CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -97.6$.

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K[Si(AnErytH_{-2})_2(OH)]$ (**11**)

Edukte: Anhydroerythritol (**23**), Siliciumdioxid, 2 M Kaliumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.206 g (2.0 mmol) Anhydroerythritol werden in 0.5 mL einer 2 M Kaliumhydroxidlösung aufgeschlämmt. Die Suspension wird ca. 30 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Farblose Kristallplättchen von **11** bilden sich unter Einengen innerhalb von zwei Monaten bei 4 °C.

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, H_2O , 25 °C): $\delta = -97.7, -98.5$ — neben diversen Silicat-Ionen.

^{29}Si -CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -98.3$.

5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cs[Si(AnErytH₂)₂(OH)] (12)

Edukte: Anhydroerythritol (**23**), Siliciumdioxid, 2 M Cäsiumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.206 g (2.0 mmol) Anhydroerythritol werden in 0.5 mL einer 2 M Cäsiumhydroxidlösung aufgeschlämmt. Die Suspension wird ca. 30 min bei 25 °C in einem Ultraschallbad behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Farblose Kristallplättchen von **12** bilden sich unter Einengen innerhalb von zwei Monaten bei 4 °C.

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, H₂O, 25 °C): $\delta = -97.8, -98.6$ — neben diversen Silicat-Ionen.

²⁹Si-CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -92.9$.

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cs₂[Λ -Si(Cyt2,3H₂)₃] · 21.5 H₂O (13)

Edukte: Cytidin, Siliciumdioxid, 2 M Cäsiumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.730 g (3.0 mmol) Cytidin werden in 1.0 mL einer 2 M Cäsiumhydroxidlösung im Ultraschallbad gelöst. Nach Zugabe von 200 μ L Aceton kristallisiert **13** innerhalb einer Woche bei 4 °C in Form farbloser hexagonaler Plättchen.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, H₂O, 25 °C): $\delta = 61.8$ (C5), 71.2 (C3), 76.2 (C2), 86.5 (C4), 93.1 (C1), 96.2 (C8), 142.6 (C9), 157.2 (C6), 165.9 (C7).

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, H₂O, 25 °C): $\delta = -136.1$ — neben diversen Silicat-Ionen.

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

Edukte: D-Mannitol, Siliciumdioxid, Natriumhydroxid.

Durchführung: 0.120 g (2.0 mmol) Siliciumdioxid werden zu einer Lösung von 1.093 g (6.0 mmol) D-Mannitol und 0.160 g (4.0 mmol) Natriumhydroxid in 0.75 mL Wasser gegeben. Die Suspension wird ca. 30 min bei 40 °C in einem Ultraschallbad behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Kristalle von **14** bilden sich über Nacht.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, H₂O, 25 °C): $\delta = 62.8$ (2 C; C1, C6), 69.9 (2 C; C3, C4), 75.7 (2 C; C2, C5) — neben unkoordiniertem Mannitol.

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, H₂O, 25 °C): $\delta = -144.8$ — neben diversen Silicat-Ionen.

¹³C-/MAS-NMR (125.8 MHz, 25 °C): $\delta = 61.4, 61.8, 62.2, 64.5, 64.5, 65.1, 68.6, 68.6, 69.0, 72.4, 72.9, 76.2, 76.8, 78.0, 78.0, 78.0, 81.0, 81.3$ (Lorentz-Fit).

²⁹Si-CP/MAS-NMR (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -141.4$.

5.5.15 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]$ (15) und $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (16)

Edukte: D-Threitol, Siliciumdioxid, 2 M Cäsiumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.366 g (3.0 mmol) D-Threitol werden zu 1.0 mL einer 2 M Cäsiumhydroxidlösung gegeben. Durch 30-minütige Behandlung im Ultraschallbad bei 25 °C wird die Lösung durchmischt. Die klare Reaktionslösung wird bei 4 °C langsam eingeengt. Kristalle von **16** bilden sich nach drei Monaten. Die wasserfreie Form **15** kristallisiert bevorzugt aus der erhaltenen Mutterlauge von **16**.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, H_2O , 25 °C): $\delta = -142.9$ — neben diversen Silicat-Ionen.

$^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -141.0$.

5.5.16 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (17)

Edukte: D-Threitol, Siliciumdioxid, 1.76 M Rubidiumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.366 g (3.0 mmol) D-Threitol werden zu 1.14 mL einer 1.76 M Rubidiumhydroxidlösung gegeben. Durch 30-minütige Behandlung im Ultraschallbad bei 25 °C wird die Lösung durchmischt. Die klare Reaktionslösung wird bei 4 °C langsam eingeengt. Kristalle von **17** bilden sich nach sechs Monaten.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, H_2O , 25 °C): $\delta = -142.6$ — neben diversen Silicat-Ionen.

$^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -142.0$.

5.5.17 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH-}_2)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18)

Edukte: Xylitol, Siliciumdioxid, 2 M Cäsiumhydroxidlösung.

Durchführung: 0.060 g (1.0 mmol) Siliciumdioxid und 0.456 g (3.0 mmol) Xylitol werden in 1.0 mL einer 2 M Cäsiumhydroxidlösung aufgeschlämmt und solange (ca. 30 min) im Ultraschallbad behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Reaktionslösung wird bei 4 °C langsam eingeengt. Nach einigen Wochen bilden sich Kristalle von **18**.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, H_2O , 25 °C): $\delta = -143.7$.

$^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ (99.4 MHz, 25 °C): $\delta = -142.9$.

5.5.18 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(\text{18-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Ribf1,2H-}_2)_2]$ (19)

Edukte: D-Ribose, Trimethoxyphenylsilan, Kalium-*tert*-butylat, 18-krone-6, absol. Methanol.

Durchführung: Eine Lösung von 0.522 g (2.0 mmol) 18-krone-6 und 0.220 g (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 mL Methanol wird zu einer Suspension von 0.603 g (4.0 mmol) D-Ribose in 10 mL Methanol gegeben. Über ein Septum wird mit einer Spritze Trimethoxyphenylsilan (0.37 mL, 2.0 mmol) zugetropft. Die resultierende klare Lösung

wird 2 h lang gerührt und anschließend auf ca. 4 mL zu einem Sirup eingengt. Über Nacht bilden sich bei 25 °C farblose Kristalle von **19**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 25 °C): $\delta = 61.9$ (2 C; C5), 72.2 (2 C; C3), 72.6 (2 C; C2), 79.6 (2 C; C4), 98.3 (2 C; C1), 127.1 (1 C; C4^{Ph}), 127.2 (2 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 134.5 (2 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}), 143.9 (1 C; C1^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 25 °C): $\delta = -87.9$.

5.5.19 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

$[\text{K}(\text{18-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Araf1,2H-}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**20**)

Edukte: D-Arabinose, Trimethoxyphenylsilan, Kalium-*tert*-butylat, 18-krone-6, absol. Methanol.

Durchführung: 18-krone-6 (0.527 g, 2.0 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (0.221 g, 2.0 mmol) werden zu einer Suspension von 0.603 g (4.0 mmol) D-Arabinose in 20 mL Methanol gegeben. Zu dieser Lösung wird über ein Septum mit einer Spritze Trimethoxyphenylsilan (0.37 mL, 2.0 mmol) zugetropft. Nach 16 h Rühren ist die Lösung klar und wird im Vakuum auf ca. 4 mL eingengt. Innerhalb weniger Tage bei 4 °C lassen sich aus der eingedickten Lösung farblose Kristalle von **20** erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 25 °C): $\delta = 63.6$ (2 C; C5), 70.4 (12 C; 18-krone-6), 78.6 (2 C; C3), 79.9 (2 C; C2), 86.6 (2 C; C4), 100.5 (2 C; C1), 127.1 (2 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 127.4 (1 C; C4^{Ph}), 134.7 (2 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}), 143.8 (1 C; C1^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 25 °C): $\delta = -88.7$.

5.5.20 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

$[\text{K}(\text{18-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf1,2H-}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**21**)

Edukte: D-Xylose, Trimethoxyphenylsilan, Kalium-*tert*-butylat, 18-krone-6, absol. Methanol, absol. Aceton.

Durchführung: 18-krone-6 (0.530 g, 2.0 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (0.223 g, 2.0 mmol) werden zu einer Suspension von 0.602 g (4.0 mmol) D-Xylose in 20 mL Methanol gegeben. Zu dieser Lösung wird über ein Septum mit einer Spritze Trimethoxyphenylsilan (0.41 mL, 2.1 mmol) zugetropft. Nach 16 h Rühren ist die Lösung klar und wird zu einem Sirup eingengt, sodann in einem Gemisch aus Aceton und Methanol aufgenommen. Innerhalb von zwei Monaten bei 4 °C kristallisiert **21** in Form farbloser Kristalle.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 25 °C): $\delta = 60.3$ (2 C; C5), 77.2 (2 C; C3), 78.4 (2 C; C2), 79.1 (2 C; C4), 98.8 (2 C; C1), 126.8 (2 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 127.3 (1 C; C4^{Ph}), 134.5 (2 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}), 144.3 (1 C; C1^{Ph}).

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 25 °C): $\delta = -89.0, -89.9, -90.3$.

5.5.21 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von**[K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Fruf2,3H₂)₂] · CH₃OH (22)**

Edukte: D-Fructose, Trimethoxyphenylsilan, Kaliummethoxid, 18-krone-6, absol. Methanol.

Durchführung: Zu einer Suspension von D-Fructose (0.721 g, 4.0 mmol) in 10 mL Methanol werden 9.71 mL einer 0.206 M Lösung von [K(18-krone-6)]OMe gegeben und anschließend Trimethoxyphenylsilan (0.41 mL, 2.1 mmol) zugetropft. Die Lösung wird nach kurzer Zeit klar und auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt. Innerhalb von zwei Monaten bei 4 °C kristallisiert **22** in Form farbloser Prismen.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, [D₄]Methanol, 25 °C): δ = 63.6 (2 C; C6), 64.1 (2 C; C1), 76.2 (2 C; C4), 77.1 (2 C; C3), 82.6 (2 C; C5), 102.6 (2 C; C2), 126.6 (2 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 127.2 (1 C; C4^{Ph}), 134.7 (2 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}), 144.4 (1 C; C1^{Ph}).

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, [D₄]Methanol, 25 °C): δ = -89.6.

5.5.22 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (PhO)₃P(AnErytH₂) (26)

Edukte: Anhydroerythritol (**23**), Pentaphenoxyphosphoran, Toluol.

Durchführung: 0.2 g Pentaphenoxyphosphoran (0.4 mmol) werden in 20 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.084 g (0.8 mmol) Anhydroerythritol gegeben. Nach 24 h Rühren wird die Lösung im Vakuum auf ca. 5 mL eingengt. Innerhalb einiger Wochen bei 4 °C kristallisiert **26** in Form farbloser Kristalle.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, [D₁]Chloroform, 25 °C): δ = 73.5 (d, ²J_{C,P} = 3.5 Hz, 2 C; C2, C3), 74.2 (s, 2 C; C1, C4), 121.1 (d, ²J_{C,P} = 5.1 Hz, 2 C; C2^{Ph}, C6^{Ph}), 123.5 (d, ²J_{C,P} = 1.5 Hz, 1 C; C4^{Ph}), 129.2 (d, ²J_{C,P} = 1.1 Hz, 2 C; C3^{Ph}, C5^{Ph}), 154.4 (d, ²J_{C,P} = 11.8 Hz, 1 C; C1^{Ph}).

³¹P-NMR (161.8 MHz, [D₁]Chloroform, 25 °C): δ = -54.4.

5.6 Vorbereitung und Aufnahme der Lösungs-NMR-Spektren

Alle NMR-Messungen wurden in 5-mm-Röhrchen durchgeführt. Hierzu wurden 0.5 bis 0.6 mL der zu messenden Lösung in das Probenröhrchen gegeben. Bei stark hydrolyseempfindlichen Proben wurden die NMR-Röhrchen zudem abgeschmolzen. Als Locksignal für die Stabilisierung des Magnetfelds während der langen Messzeit von durchschnittlich sechs Stunden diente, sofern kein deuteriertes Lösemittel verwendet wurde, eine im Probenröhrchen befindliche abgeschmolzene Kapillare mit [D₆]Benzol. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch Tetramethylsilan als externen Standard festgelegt. Gemessen wurde bei Feldstärken von 6.35 T (*Jeol Eclipse 270*), 9.4 T (*Jeol EX400*, *Jeol Eclipse 400*), 11.75 T (*Jeol Eclipse 500*) und Resonanzfrequenzen von 270 MHz, 400 MHz, 500 MHz für ¹H, 68 MHz, 100 MHz, 125 MHz für ¹³C und 53 MHz sowie 79 MHz für ²⁹Si, wobei am *Jeol Eclipse 500* keine ²⁹Si-Spektren aufgenommen wurden. Die ²⁹Si-Spektren wurden allesamt ¹H-gekoppelt, die ¹³C-NMR-Spektren protonen-

breitband-entkoppelt ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) gemessen. Die erhaltenen FIDs (*free induction decays*) der ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Experimente wurden mit einer Exponentialfunktion (*line broadening* = 2) gewichtet, die Anzahl der Datenpunkte um ein Zweifaches (^{13}C) bzw. Fünffaches (^{29}Si) erhöht, und die Spektren anschließend transformiert. Bis auf die Multiplikation mit der Exponentialfunktion analog wurden die FIDs der ^1H -NMR-Experimente behandelt. Die Auswertung erfolgte mit dem DELTA Softwarepaket (*Jeol*) und MestRe-C^[140].

5.7 Vorbereitung und Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren

Die Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer *Glovebox* in 4 mm Zirkondioxid-Rotoren gefüllt. Die Festkörper- ^{29}Si -(CP)-NMR-Messungen erfolgten an einem DSX-Avance-500-FT-Spektrometer (*Bruker*) bei einer Feldstärke von 11.2 T und einer Resonanzfrequenz von 99.37 MHz. Das ^{13}C -MAS-Spektrum von **14** wurde bei einer Resonanzfrequenz von 125.79 MHz mit einer *antiring* Pulssequenz^[141] aufgenommen. Überlappende Signale wurden mit Lorentz-Profil-Funktionen entfaltet. Einzelheiten zu den NMR-Experimenten sind den entsprechenden Tabellen (Tabellen 6.1–6.4) im Anhang zu entnehmen. Die angegebenen R-Werte für die Anpassung der Lorentz-Profilfunktionen an das gemessene Spektrum sind folgendermaßen definiert (mit w : Wichtungsfaktor, y_o : beobachtete Intensität, y_c : berechnete Intensität, \bar{y} : mittlere Intensität, n : Anzahl der Datenpunkte, m : verfeinerte Parameter):

$$R = 1 - \frac{\sum w(y_c - y_o)^2}{\sum w(y_o - \bar{y})^2}$$

$$R_{\text{adj}} = 1 - \frac{(n-1) \sum w(y_c - y_o)^2}{(n-m-1) \sum w(y_o - \bar{y})^2}$$

5.8 Kristallstrukturbestimmung

Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen mit Lithelen[®]-Schliff fett, für Raumtemperaturmessungen mit Zweikomponentenkleber an einem Glasfaden fixiert. Die röntgenographischen Messungen wurden an einem IPDS-Flächendetektor (*Stoe*) bzw. CCD-Flächendetektor (*Enraf-Nonius*) durchgeführt (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.073$ pm). Die Temperaturregelung wurde durch einen kalten Stickstoffstrom gewährleistet.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97^[142], SIR 97^[143]). Mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97^[144]) wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.

Zur Berechnung der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON^[145], zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP^[146] und SCHAKAL^[147]. Bei Kristallen geringer Größe wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen (Tabellen 6.7–6.20) im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

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

Der Wichtungsfaktor w wird folgendermaßen beschrieben:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\text{MAX}(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

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

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter beziehungsweise anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form $T = -(\ln(f) - \ln(f_o))$ (f : Atomformfaktor, f_o : Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

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

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

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

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Der Wert der maximalen Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus wird mit max. Restdichte bezeichnet. Mit Hilfe des x -Parameters nach Flack^[148] konnte die Chiralität der eingesetzten Liganden überprüft beziehungsweise bestätigt werden.

5.9 Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme

Die Substanzen wurden in einer *Glovebox* fein zerrieben, in Markröhrchen aus *Lindemann*-Glas eingebracht, mit einem Siliconfett-Pfropfen versehen ausgeschleust und sofort abgeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen wurden an einem Guinier-Pulverdiffraktometer (*Huber G644*) unter asymmetrischer Durchstrahlung durchgeführt (Winkel zwischen der Röntgenstrahlachse und der Verbindungslinie Fokalkreismitelpunkt/Präparat: 45° ; Cu-K α_1 - bzw. Mo-K α_1 -Strahlung, Quarzmonochromator, $\lambda = 154.06$ bzw. 70.93 pm). Diffraktogramme können dabei im Bereich von $0^\circ \leq \theta \leq 53^\circ$ aufgenommen werden. Bei der Aufnahme wird das Zählrohr schrittweise auf einen bestimmten θ -Wert positioniert und somit der gesamte Zählbereich in kleinen Schritten abgefahren, wobei nach jeder Positionierung die Zählrate registriert wird.

Temperaturabhängige Aufnahmen von Diffraktogrammen wurden mit einer zur Rotationsachse des Markröhrchens coaxialen Heizeinheit (*Huber Guinier High Temperature Chamber 644*) durchgeführt. Die Temperatureichung wurde mit Hilfe von Natriumchlorid über die literaturbekannten Ausdehnungskoeffizienten durchgeführt.^[149]

Druckabhängige Röntgenbeugungsexperimente wurden in einer Diamantstempelkammer durchgeführt.^[150] Über die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten von Eisen^[151] wurde *in situ* die Eichung des Drucks vorgenommen.

Auf die erhaltenen Messdaten wird die Reflexprofil-Verfeinerungsmethode für Pulverdaten nach Rietveld (WYRIET^[152]) angewandt. Bei der Rietveld-Methode wird auf der Basis eines groben Strukturmodells verfeinert. Als ein solches Strukturmodell können Atomkoordinaten aus einer Einkristallstrukturanalyse, einer *ab-initio*-Strukturlösung aus Pulverdaten, einer isotypen Verbindung oder Koordinaten aus einer Abstandsminimierung (*distance least squares*) verwendet werden. Mit der Rietveld-Methode wird die Intensität jedes Punktes im Diffraktogramm berechnet und mit der beobachteten verglichen. Das Modell wird dann in einem iterativen Verfahren optimiert und den gemessenen Werten angepasst. Ein Datenpunkt y_c im Pulverdiagramm errechnet sich nach folgendem Schema:

- Strukturmodell (Atomart, Koordinaten, Schwingungsellipsoid, Besetzung, ...)
- × Diffraktometermodell (Profilstruktur, Asymmetrie, ...)
- × Probenmodell (systematische Fehler der Probe, Kristallgröße, Absorption, Vorzugsorientierung, ...)
- + Untergrund

Dabei wird zwischen strukturellen und instrumentellen Parametern unterschieden. In Tabelle 5.3 sind die aus beiden Parameter-Gruppen verfeinerbaren Größen aufgeführt.

Tabelle 5.3: Mit WYRIET^[152] verfeinerbare Parameter.

Strukturelle Parameter	Instrumentelle Parameter
Gitterkonstanten (Achsen, Winkel)	Diffraktometer, Nullpunkt
Positionsparameter	Halbwertsbreiten u , v , w
Thermische Parameter	Skalierungsfaktor
Besetzungszahlen	Profil-Asymmetrie-Parameter
Bevorzugte Orientierung	Untergrund-Verlauf

Die Optimierung erfolgt dadurch, dass für die Summe der gewichteten Differenzen Q zwischen den gemessenen und berechneten Zählraten (y_o, y_c) das Minimum gesucht wird:

$$Q = \sum w(y_o - y_c)^2$$

Da bei der Rietveld-Verfeinerung das Verhältnis der beobachteten Intensitäten, der Daten, zu den verfeinerten Strukturparametern meist viel schlechter ist als in der Einkristallstrukturverfeinerung, ist es nötig, die Verfeinerung sehr viel vorsichtiger durchzuführen. Empfehlungen zur Verfeinerungsstrategie wurden von der Internationalen Union of Crystallography, Commission of Powder Diffraction herausgegeben.^[153]

Zu Beginn einer Rietveld-Verfeinerung werden im Regelfall zuerst die Gitterparameter, die Nullpunktverschiebung und die Profilparameter angepasst. Zur mathematischen Beschreibung der Profilformen finden Mischfunktionen der Gauß- und Lorentz-Verteilung Anwendung. Der Gauß-Anteil stammt vor allem vom Gerät, der Lorentz-Anteil von Defekten in den Kristalliten der Probe. In der Beschreibung des Profils der Pulverbeugungsreflexe muss außerdem die Asymmetrie berücksichtigt werden.

Neben den Profilparametern wird in der Rietveld-Verfeinerung der Untergrund berücksichtigt. Zur Verfeinerung des Untergrunds hat es sich bewährt, eine lineare Interpolation zwischen gesetzten Punkten berechnen zu lassen. Bei Beugungsexperimenten an Pulvern sind die Auslenkungsparameter wegen des schlechten Daten-Parameter-Verhältnisses nicht genau bestimmbar und werden daher nur isotrop verfeinert. Aufgrund der geringen Streukraft der Proben und der daraus resultierenden geringen Datenmenge bei höheren θ -Werten mussten die Thermalparameter für jede Atomsorte abhängig voneinander verfeinert werden. Auf eine Verfeinerung von Wasserstoff-Atomen wurde aus denselben Gründen verzichtet.

Als Maß für die Güte einer Rietveld-Anpassung werden Güteparameter errechnet, diese unterscheiden sich jedoch von denen der Kristallstrukturbestimmung. Der Bragg-R-Wert (R_B) vergleicht die beobachteten und berechneten integrierten Intensitäten und kommt damit den R-Werten der Kristallstrukturverfeinerung am nächsten. Dagegen vergleichen der Diffraktogramm-R-Wert (R_p) und der gewichtete Diffraktogramm-R-Wert (R_{wp}) die Intensität an jedem einzelnen Punkt des Diffraktogramms; diese R-Werte sind wie folgt definiert:^[154]

$$R_p = \frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \qquad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{\sum w y_o^2}}$$

$$R_B = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum |F_o^2|}$$

Der erwartete R-Wert (R_{exp}) wird folgendermaßen beschrieben (mit N = Anzahl der Datenpunkte, P = Anzahl der verfeinerten Parameter, C = Anzahl der *constraints*):

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w y_0^2}}$$

Der *goodness of fit* (S) ist das Verhältnis zwischen gewichtetem und erwartetem R-Wert:

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}$$

Auch die optische Übereinstimmung von verfeinertem und berechnetem Diffraktogramm sowie die Glätte der Differenzkurve sind ein wichtiges Kriterium für die Güte einer Rietveld-Verfeinerung, so dass die verfeinerten Diffraktogramme im Anhang dargestellt sind (Abbildung 6.1–6.5). Einzelheiten zu den Auswertungen der Pulverdiffraktogramme der Phasen α -8₂, β -8₂, α -9, β -9 und 9₂ sind den jeweiligen Tabellen (Tabelle 6.5 und 6.6) im Anhang zu entnehmen.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Festkörper-NMR-Experimenten

Tabelle 6.1: Angaben zur Messung der ^{29}Si -(CP)-Festkörper-MAS-Spektren von α -**8**₂, β -**8**₂, α -**9**, β -**9** und γ -**9**.

	α - 8 ₂	β - 8 ₂	α - 9	β - 9	γ - 9
<i>spinning rate/Hz</i>	5000	5000	8000	5000	5000
<i>contact time/ms</i>	2.0	2.0	20.0	20.0	20.0
^1H transmitter pulse length/ μs	2.6	2.6	2.8	3.0	3.0
<i>aquisition time/s</i>	0.164	0.082	0.164	0.288	0.288
<i>scans</i>	512	512	256	128	128
δ	-94.7	-94.6	-36.7	-36.6	-37.9 ^[a]

^[a] im entsprechenden Spektrum noch ein größeres Signal bei -36.7 (α -**9** oder β -**9**).

Tabelle 6.2: Angaben zur Messung der ^{29}Si -(CP)-Festkörper-MAS-Spektren von **9**₂, **10**, **11** und **12**.

	9 ₂	10	11	12
<i>spinning rate/Hz</i>	5000	5000	6000	6000
<i>contact time/ms</i>	20.0	5.0	20.0	20.0
^1H transmitter pulse length/ μs	3.0	2.6	2.8	2.8
<i>aquisition time/s</i>	0.144	0.164	0.205	0.205
<i>scans</i>	128	256	72	72
δ	-94.3	-97.6	-98.3	-92.9

Tabelle 6.3: Angaben zur Messung der ^{29}Si -(CP)-Festkörper-MAS-Spektren von **14**, **15/16**, **17** und **18**.

	14	15/16	17	18
<i>spinning rate/Hz</i>	1000	3000	5000	3000
<i>contact time/ms</i>	1.0	3.0	2.0	3.0
^1H transmitter pulse length/ μs	2.8	3.0	2.6	3.0
<i>aquisition time/s</i>	0.164	0.082	0.205	0.123
<i>scans</i>	128	440	256	816
δ	-141.4	-141.0	-142.0	-142.9

Tabelle 6.4: Berechnete Verschiebungen und Halbwertsbreiten aus der Lorentz-Verfeinerung des ^{13}C -MAS-NMR-Spektrums fein zerriebener Kristalle von $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_2(\text{D-Mann1,3,4H-}_3)] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**14**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben. R-Werte der Verfeinerung: $R = 0.974$, $R_{\text{adj}} = 0.973$.

δ	Halbwertsbreite	Integral
61.43(3)	0.29(2)	879
61.826(11)	0.23(4)	1056
62.24(2)	0.28(2)	898
64.487(18)	0.220(18)	766
64.48(2)	0.220(18)	766
65.083(08)	0.236(13)	958
68.580(19)	0.23(2)	947
68.580(19)	0.23(2)	947
69.029(17)	0.25(2)	936
72.481(07)	0.210(14)	971
72.911(07)	0.213(10)	1055
76.278(08)	0.223(12)	898
76.765(07)	0.226(12)	984
77.992(19)	0.20(3)	761
77.992(15)	0.20(3)	761
77.992(17)	0.20(2)	761
80.956(14)	0.234(17)	804
81.338(11)	0.221(15)	828

6.2 Angaben zu den Rietveld-Verfeinerungen der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 6.5: Angaben zur Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von α -**8**₂ und β -**8**₂.

	α - 8 ₂	β - 8 ₂
Summenformel	C ₂₀ H ₃₂ O ₈ Si ₂	C ₂₀ H ₃₂ O ₈ Si ₂
$M_r/g\ mol^{-1}$	456.634	456.634
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Pulverdiffraktometer	Huber G644	Huber G644
Strahlung	MoK α ₁	MoK α ₁
Temperatur	298	298
$a/\text{Å}$	10.2659	10.5868
$b/\text{Å}$	11.2378	10.4498
$c/\text{Å}$	9.4847	10.0221
$\beta/^\circ$	93.6332	105.8875
$V/\text{Å}^3$	1092(4)	1066(9)
Z	2	2
Messbereich	2.8–46.0	2.0–41.92
Anzahl der Datenpunkte	1081	999
Anzahl der Reflexe	1585	1194
Parameter	61	61
R_B	0.0796	0.0354
R_{wp}	0.0940	0.0883
R_p	0.0669	0.0580

Tabelle 6.6: Angaben zur Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von α -**9**, β -**9** und **9**₂.

	α - 9	β - 9	9 ₂
Summenformel	C ₈ H ₁₂ O ₆ Si	C ₈ H ₁₂ O ₆ Si	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₂ Si ₂
$M_r/g\ mol^{-1}$	232.263	232.263	464.526
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Pulverdiffraktometer	Huber G644	Huber G644	Huber G644
Strahlung	CuK α ₁	MoK α ₁	CuK α ₁
Temperatur	298	298	298
$a/\text{Å}$	10.4017	9.0416	8.3722
$b/\text{Å}$	10.2342	9.2125	16.8802
$c/\text{Å}$	9.1765	23.9501	6.9678
$\beta/^\circ$	90	90	105.6702
$V/\text{Å}^3$	976.8(4)	1994.9(10)	948.1(6)
Z	4	8	2
Messbereich	6.0–56.0	2.8–48.0	6.0–58.0
Anzahl der Datenpunkte	626	1131	651
Anzahl der Reflexe	132	1570	278
Parameter	60	58	61
R_B	0.0323	0.0593	0.0382
R_{wp}	0.0715	0.0935	0.0621
R_p	0.0491	0.0649	0.0432

6.3 Abbildungen zu den Pulverdiffraktogrammen

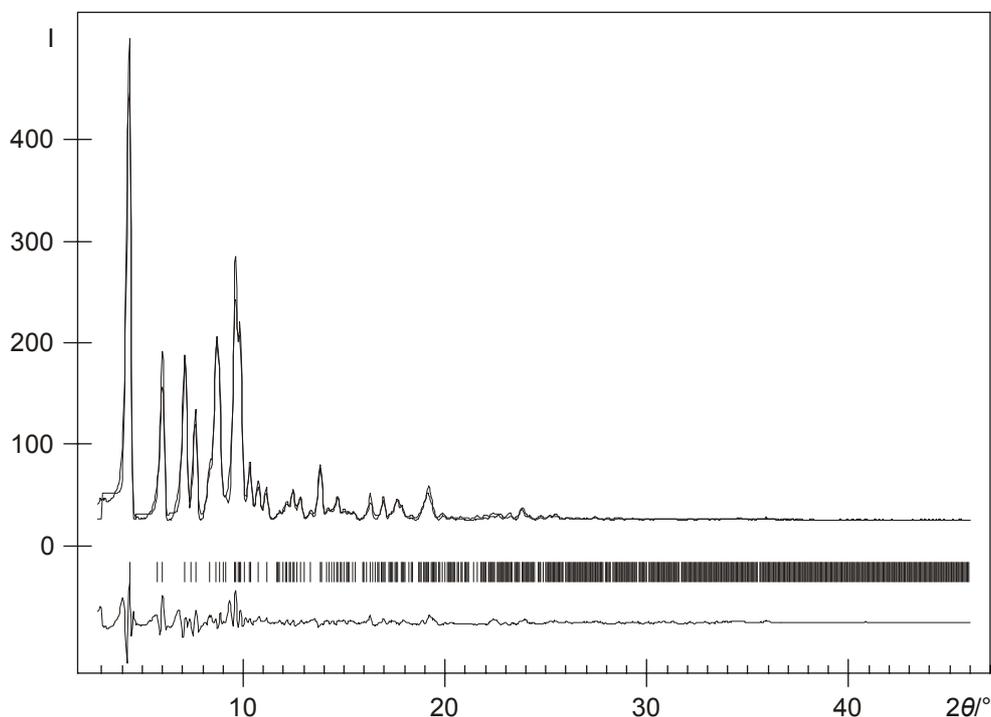


Abbildung 6.1: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme (oben) sowie Differenzlorenzprofile (unten) der Rietveld-Verfeinerung von $\alpha\text{-8}_2$. Beobachtete Intensität (dünne Linie), berechnete Intensität (dicke Linie), erlaubte Reflexpositionen (senkrechte Striche).

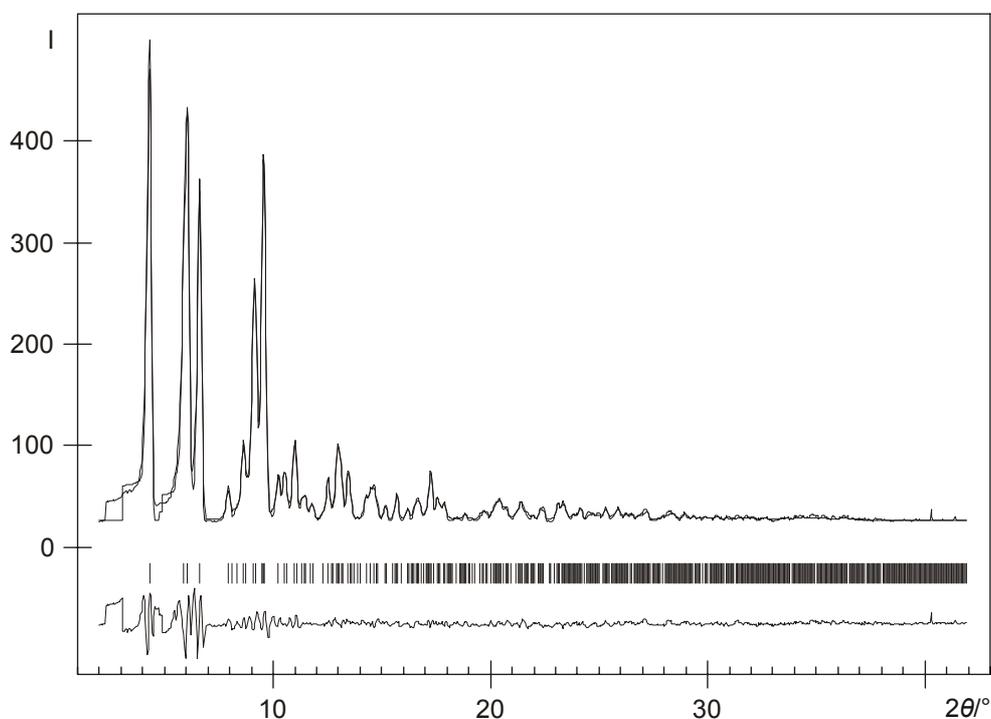


Abbildung 6.2: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme (oben) sowie Differenzlorenzprofile (unten) der Rietveld-Verfeinerung von $\beta\text{-8}_2$. Beobachtete Intensität (dünne Linie), berechnete Intensität (dicke Linie), erlaubte Reflexpositionen (senkrechte Striche).

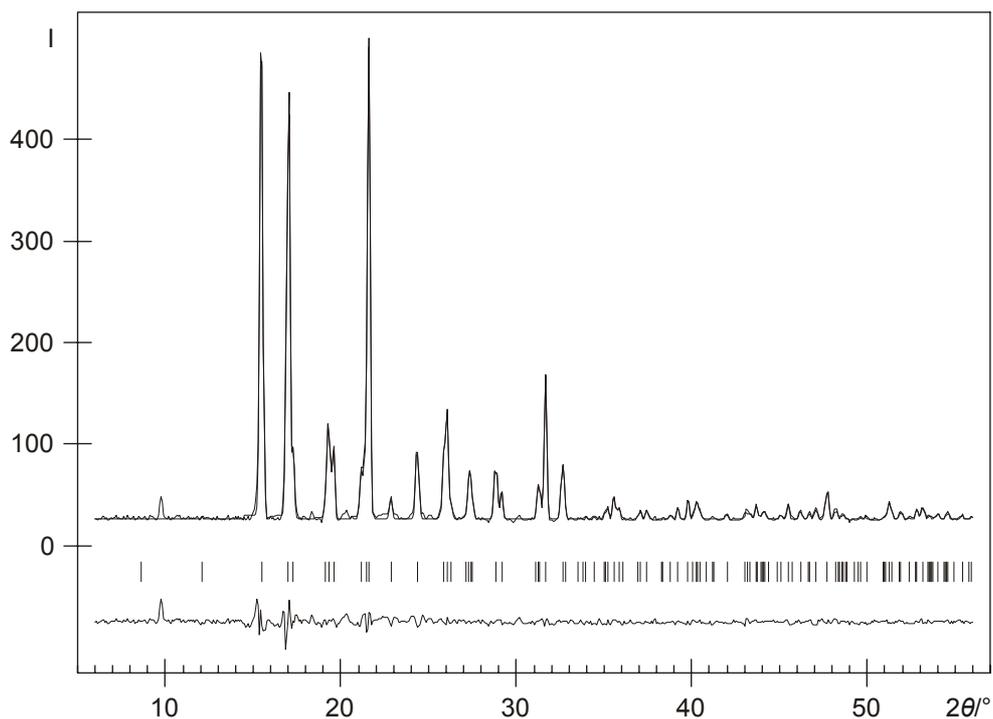


Abbildung 6.3: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme (oben) sowie Differenzlorenzprofile (unten) der Rietveld-Verfeinerung von α -9. Beobachtete Intensität (dünne Linie), berechnete Intensität (dicke Linie), erlaubte Reflexpositionen (senkrechte Striche).

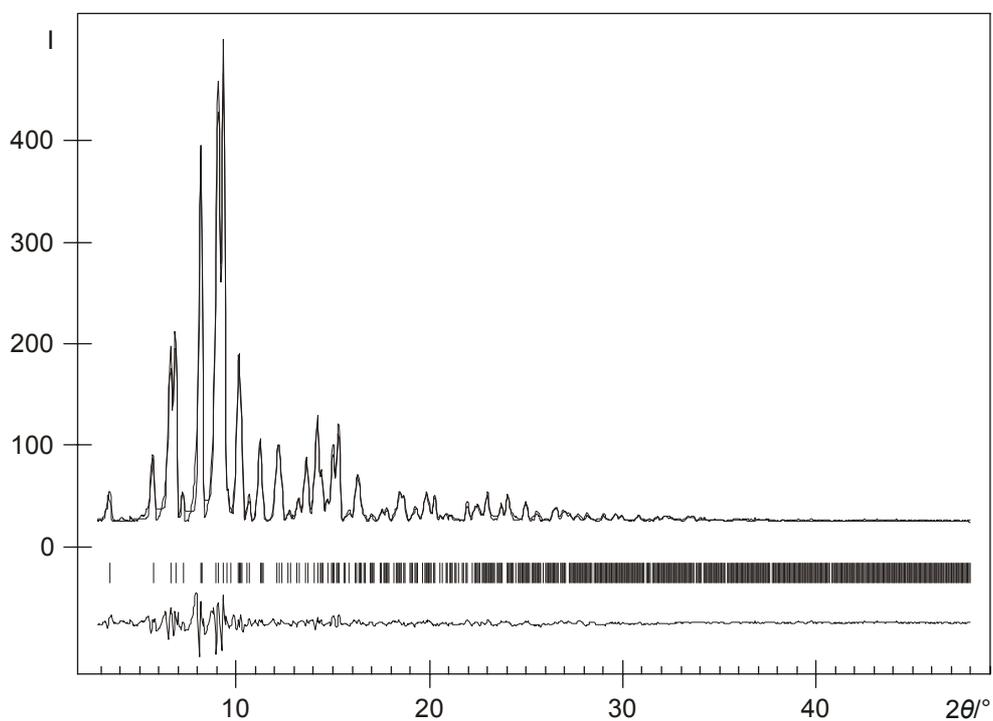


Abbildung 6.4: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme (oben) sowie Differenzlorenzprofile (unten) der Rietveld-Verfeinerung von β -9. Beobachtete Intensität (dünne Linie), berechnete Intensität (dicke Linie), erlaubte Reflexpositionen (senkrechte Striche).

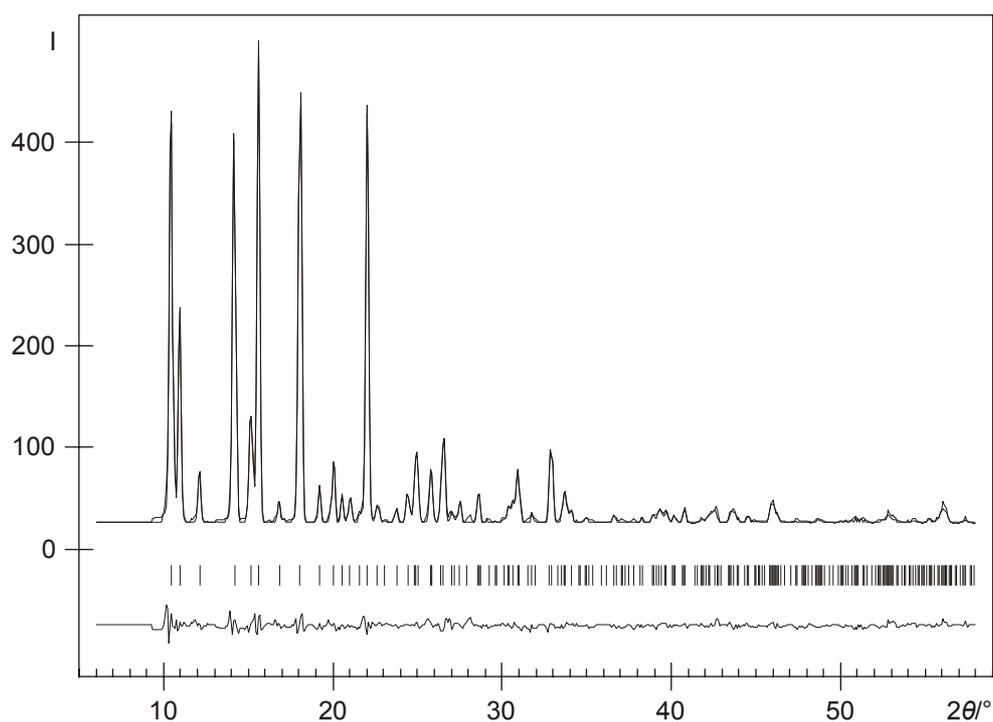


Abbildung 6.5: Berechnete und beobachtete Pulverdiffraktogramme (oben) sowie Differenzlorenzprofile (unten) der Rietveld-Verfeinerung von $\mathbf{9}_2$. Beobachtete Intensität (dünne Linie), berechnete Intensität (dicke Linie), erlaubte Reflexpositionen (senkrechte Striche).

6.4 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-ChxdH-}_2)]_2$ (**1**) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{R,R-trans-ChxdH-}_2)]_2$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	592.871	592.871
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	9.34560(10)	10.97940(10)
$b/\text{\AA}$	9.69910(10)	10.19300(10)
$c/\text{\AA}$	10.6862(2)	14.9508(2)
$\alpha/^\circ$	106.1110(8)	90
$\beta/^\circ$	95.1714(9)	104.1066(5)
$\gamma/^\circ$	118.4405(6)	90
$V/\text{\AA}^3$	789.446(19)	1622.73(3)
Z	1	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.24708(3)	1.21339(2)
μ/mm^{-1}	0.151	0.147
Kristallgröße/mm	$0.571 \times 0.348 \times 0.172$	$0.502 \times 0.324 \times 0.299$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	2.06–27.50	1.40–27.48
Reflexe für Metrik	15046	63701
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	14713	33035
unabh. Reflexe	3569	7401
R_{int}	0.0491	0.0483
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0429	0.0354
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2750	6581
x, y (Wichtung)	0.0885, 0	0.0757, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Extinktionsparameter	–	0.079(5)
Flack-Parameter	–	0.05(8)
Parameter	270	380
<i>restraints</i>	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0498	0.0403
$R_w(F^2)$	0.1457	0.1128
S	1.125	1.117
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.298	0.418
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.467	–0.381

^[a] Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{rac-trans-ChxdH-}_2)]_2$ (**3**) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH-}_2)]_2$ (**4**).

	3	4
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	592.871	564.818
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10.6002(4)	9.2491(13)
$b/\text{\AA}$	11.0863(5)	9.5370(13)
$c/\text{\AA}$	13.8181(7)	10.0479(15)
$\alpha/^\circ$	90.4690(17)	83.172(17)
$\beta/^\circ$	103.2837(17)	68.717(16)
$\gamma/^\circ$	93.619(3)	61.082(14)
$V/\text{\AA}^3$	1576.83(12)	721.15(18)
Z	2	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.24871(10)	1.3006(3)
μ/mm^{-1}	0.151	0.161
Kristallgröße/mm	$0.136 \times 0.034 \times 0.032$	$0.375 \times 0.163 \times 0.099$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	2.76–27.56	2.18–23.99
Reflexe für Metrik	33702	3940
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9846–0.9958	0.9512–0.9818
Reflexe gemessen	33283	4655
unabh. Reflexe	7189	2142
R_{int}	0.1856	0.0424
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1865	0.0546
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3269	1615
x, y (Wichtung)	0.0380, 0.3627	0.0427, 0
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	379	181
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0725	0.0335
$R_w(F^2)$	0.1487	0.0793
S	1.001	0.933
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.261	0.224
min. Restdichte/e \AA^{-3}	0.311	–0.256

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_2)$ (**5**) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L-AnThreH}_2)]_3$ (**6**).

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{O}_9\text{Si}_3$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	284.382	853.146
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	10.6338(2)	10.08490(10)
$b/\text{\AA}$	10.8232(2)	23.5576(4)
$c/\text{\AA}$	13.2007(3)	10.2639(2)
$\alpha/^\circ$	72.9934(9)	90
$\beta/^\circ$	85.2784(8)	114.1764(6)
$\gamma/^\circ$	83.7643(11)	90
$V/\text{\AA}^3$	1442.22(5)	2224.58(6)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.30974(5)	1.27368(3)
μ/mm^{-1}	0.167	0.162
Kristallgröße/mm	$0.403 \times 0.367 \times 0.159$	$0.135 \times 0.110 \times 0.023$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	1.62–27.51	3.39–26.00
Reflexe für Metrik	45318	40111
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9466–0.9762	0.9764–0.9962
Reflexe gemessen	30654	42477
unabh. Reflexe	6587	8637
R_{int}	0.0912	0.1099
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0908	0.0862
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3616	5900
x, y (Wichtung)	0.0925, 0	0.0461, 0.1110
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	0.12(10)
Parameter	361	541
<i>restraints</i>	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0531	0.0507
$R_w(F^2)$	0.1717	0.1114
S	0.998	1.013
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.391	0.172
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.517	–0.229

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.10: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Si(BchxdH₋₂)₂ (**7**) und α -[Si(*cis*-CptdH₋₂)₂]₂ (α -**8**₂).

	7	α - 8 ₂
Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ O ₄ Si	C ₂₀ H ₃₂ O ₈ Si ₂
$M_r/g\ mol^{-1}$	420.658	456.634
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.10330(10)	10.0605(4)
$b/\text{\AA}$	11.12800(10)	11.2398(5)
$c/\text{\AA}$	19.0603(3)	9.2031(4)
$\alpha/^\circ$	103.1208(5)	90
$\beta/^\circ$	93.7933(5)	91.582(2)
$\gamma/^\circ$	90.1309(6)	90
$V/\text{\AA}^3$	2288.17(5)	1040.27(8)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/g\ \text{cm}^{-3}$	1.22111(3)	1.45783(11)
μ/mm^{-1}	0.130	0.217
Kristallgröße/mm	0.359 × 0.335 × 0.139	0.13 × 0.10 × 0.03
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	1.10–27.49	3.47–22.99
Reflexe für Metrik	93843	29810
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9488–0.9839	0.9729–0.9891
Reflexe gemessen	54346	12632
unabh. Reflexe	10370	1437
R_{int}	0.0432	0.0494
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0400	0.0283
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7475	1261
x, y (Wichtung)	0.0722, 0.3070	0.0525, 0.6505
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Extinktionsparameter	0.0233(15)	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	524	136
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0474	0.0412
$R_w(F^2)$	0.1356	0.1063
S	1.080	1.099
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.418	0.226
min. Restdichte/e \AA^{-3}	–0.624	–0.370

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.11: Angaben zu den Strukturbestimmungen von β -[Si(*cis*-CptdH₋₂)₂]₂ (β -8₂) und α -Si(AnErytH₋₂)₂ (α -9).

	β -8 ₂	α -9
Summenformel	C ₂₀ H ₃₂ O ₈ Si ₂	C ₈ H ₁₂ O ₆ Si
$M_r/g\ mol^{-1}$	456.634	232.263
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	10.5586(2)	10.3366(2)
<i>b</i> /Å	10.3715(2)	10.1473(2)
<i>c</i> /Å	9.9903(2)	9.15320(10)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	105.4087(8)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
<i>V</i> /Å ³	1054.70(4)	960.07(3)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{ber}}/g\ \text{cm}^{-3}$	1.43789(5)	1.60691(5)
μ/mm^{-1}	0.214	0.252
Kristallgröße/mm	0.074 × 0.065 × 0.021	0.327 × 0.144 × 0.130
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.18–23.99	3.59–27.48
Reflexe für Metrik	8729	25076
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9850–0.9955	0.9228–0.9694
Reflexe gemessen	18308	19390
unabh. Reflexe	1654	2190
R_{int}	0.0629	0.0687
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0302	0.0331
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1400	1919
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0365, 0.5860	0.0530, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	0.04(12)
Parameter	136	184
<i>restraints</i>	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0338	0.0342
$R_w(F^2)$	0.0837	0.0837
<i>S</i>	1.056	1.066
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.222	0.295
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.283	-0.216

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^[b] Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

Tabelle 6.12: Angaben zu den Strukturbestimmungen von β -Si(AnErytH₋₂)₂ (β -9) und γ -Si(AnErytH₋₂)₂ (γ -9).

	β -9	γ -9
Summenformel	C ₈ H ₁₂ O ₆ Si	C ₈ H ₁₂ O ₆ Si
M_r /g mol ⁻¹	232.263	232.263
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombic
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
$a/\text{\AA}$	8.93250(10)	9.30700(10)
$b/\text{\AA}$	9.16780(10)	11.0378(2)
$c/\text{\AA}$	23.7776(3)	19.1601(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1947.18(4)	1968.29(5)
Z	8	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.58460(3)	1.56760(4)
μ/mm^{-1}	0.248	0.246
Kristallgröße/mm	0.51 × 0.42 × 0.30	0.563 × 0.194 × 0.188
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.62–27.47	3.05–25.99
Reflexe für Metrik	13837	14121
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8829–0.9785	0.9000–0.9723
Reflexe gemessen	18890	35620
unabh. Reflexe	2217	1935
R_{int}	0.0340	0.0951
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0181	0.0274
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2008	1550
x, y (Wichtung)	0.0427, 0.7778	0.0728, 0.2486
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	0.0056(14)
Flack-Parameter	–	–
Parameter	184	185
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0303	0.0393
$R_w(F^2)$	0.0828	0.1144
S	1.058	1.101
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.279	0.363
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.272	-0.340

[a] Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

Tabelle 6.13: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]_2$ (**9**₂) und $\text{Na}[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2(\text{OH})]$ (**10**).

	9 ₂	10
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{Si}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_7\text{NaSi}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	464.526	272.260
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P1$
$a/\text{Å}$	8.3619(2)	5.7409(10)
$b/\text{Å}$	16.8394(5)	6.0042(10)
$c/\text{Å}$	6.9375(2)	9.0756(15)
$\alpha/^\circ$	90	78.03(2)
$\beta/^\circ$	105.5409(12)	89.70(2)
$\gamma/^\circ$	90	61.892(18)
$V/\text{Å}^3$	941.15(4)	268.38(8)
Z	2	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.63922(7)	1.6846(5)
μ/mm^{-1}	0.257	0.281
Kristallgröße/mm	$0.129 \times 0.046 \times 0.021$	$0.271 \times 0.104 \times 0.040$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	3.28–23.99	4.05–27.90
Reflexe für Metrik	10948	2516
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9577–0.9901	0.9613–0.9886
Reflexe gemessen	19127	2318
unabh. Reflexe	1467	1985
R_{int}	0.1133	0.0317
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0368	0.0245
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1181	1882
x, y (Wichtung)	0.0334, 0.6636	0.0389, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–0.03(10)
Parameter	136	206
<i>restraints</i>	0	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0374	0.0235
$R_w(F^2)$	0.0852	0.0565
S	1.052	1.043
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.183	0.244
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.276	–0.195

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^[b] Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

Tabelle 6.14: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Cs₂[Λ-Si(Cyt2,3H₋₂)₃] · 21.5 H₂O (**13**) und Na₃[Λ-Si(D-Mann3,4H₋₂)₂(D-Mann1,3,4H₋₂)] · 12 H₂O (**14**).

	13	14
Summenformel	C ₂₇ H ₇₆ Cs ₂ N ₉ O _{36.5} Si	C ₁₈ H ₅₉ Na ₃ O ₃₀ Si
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	1404.828	852.698
Kristallsystem	hexagonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ 22	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	15.4313(3)	11.83930(10)
<i>b</i> /Å	15.4313(3)	20.3119(2)
<i>c</i> /Å	29.6565(7)	14.6328(2)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	90	90
<i>γ</i> /°	120	90
<i>V</i> /Å ³	6115.8(2)	3518.88(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³	1.52576(5)	1.60956(3)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	1.307	0.213
Kristallgröße/mm	0.492 × 0.459 × 0.177	0.42 × 0.27 × 0.06
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ-Bereich/°	3.14–27.45	3.71–25.00
Reflexe für Metrik	18794	66135
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.5770–0.7920	0.9244–0.9841
Reflexe gemessen	29979	36183
unabh. Reflexe	4607	6172
<i>R</i> _{int}	0.0568	0.0492
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0343	0.0278
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	3449	5806
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1000, 0	0.0553, 1.2633
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	0.081(12)	–
Flack-Parameter	0.02(14)	–0.09(13)
Parameter	195	576
<i>restraints</i>	0	47
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.2194	0.0326
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.4952	0.0905
<i>S</i>	3.727	1.057
<i>shift/error</i> _{max}	0.027	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.285	0.460
min. Restdichte/e Å ⁻³	–3.394	–0.253

[a] Die Strukturlösung muss als vorläufig angesehen werden, da es nicht gelang, die Raumgruppe zweifelsfrei zu bestimmen. Nur die Cäsium- und Siliciumlagen wurden anisotrop verfeinert.

[b] Die Wasserstoff-Atome wurden mit gemeinsamem *U*_{iso} verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet. Bei den Kristallwassermolekülen wurden die Wasserstoff-Atome mit gemeinsamem O-H-Abstand (0.843(5) Å) und einem festen H-H-Abstand (1.57-facher O-H-Abstand) verfeinert.

Tabelle 6.15: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]$ (**15**) und $\text{Cs}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**16**).

	15	16
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cs}_2\text{O}_{12}\text{Si}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cs}_2\text{O}_{15}\text{Si}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	654.208	708.254
Kristallsystem	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	$P6_322$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	9.4590(10)	16.5040(9)
$b/\text{Å}$	9.4590(10)	13.5203(8)
$c/\text{Å}$	13.7305(16)	20.4752(15)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	95.233(3)
$\gamma/^\circ$	120	90
$V/\text{Å}^3$	1063.9(2)	4549.8(5)
Z	2	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.0422(4)	2.0680(2)
μ/mm^{-1}	3.537	3.326
Kristallgröße/mm	$0.271 \times 0.090 \times 0.054$	$0.291 \times 0.087 \times 0.023$
Temperatur/K	298(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	2.49–23.84	2.99–27.61
Reflexe für Metrik	5000	58868
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6281–0.8210	0.6306–0.9264
Reflexe gemessen	5972	45162
unabh. Reflexe	558	18542
R_{int}	0.0879	0.0813
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0507	0.1271
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	380	10556
x, y (Wichtung)	0.0275, 0	0.0391, 148.7383
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0.03(7)	0.05(4)
Parameter	46	607
<i>restraints</i>	1	9
$R(F_{\text{obs}})$	0.0272	0.1224
$R_w(F^2)$	0.0520	0.2641
S	0.860	1.087
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.004
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.459	1.330
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.480	–1.378

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die des an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atoms wurde mit festem O-H-Abstand (0.82 Å) verfeinert.

[b] Die Strukturlösung muss als vorläufig angesehen werden, da die Metrik und die Raumgruppe nicht gesichert sind. Allein die Cäsium- und Siliciumlagen sind anisotrop verfeinert. Jede der Cäsiumlagen ist stark fehlgeordnet.

Tabelle 6.16: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Rb}_2[\Lambda\text{-Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH-}_2)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**).

	17	18
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{Rb}_2\text{Si}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Cs}_2\text{O}_{17}\text{Si}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	613.379	780.317
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$Pna2_1$
$a/\text{\AA}$	9.03740(10)	14.1338(7)
$b/\text{\AA}$	13.4190(2)	17.5487(7)
$c/\text{\AA}$	9.61360(10)	10.1054(5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	110.9119(7)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1089.07(2)	2506.4(2)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.87050(3)	2.06793(17)
μ/mm^{-1}	4.619	3.035
Kristallgröße/mm	$0.34 \times 0.32 \times 0.22$	$0.352 \times 0.221 \times 0.134$
Temperatur/K	200(2)	298(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	3.79–24.00	2.33–23.75
Reflexe für Metrik	11850	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.3840–0.4682	0.5083–0.6883
Reflexe gemessen	15010	13686
unabh. Reflexe	3370	3803
R_{int}	0.0337	0.0379
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0240	0.0251
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3335	3314
x, y (Wichtung)	0.0250, 0.2426	0.0520, 1.6771
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Flack-Parameter	-0.003(4)	0.51(3)
Parameter	319	370
restraints	1	27
$R(F_{\text{obs}})$	0.0180	0.0311
$R_w(F^2)$	0.0455	0.0811
S	1.141	1.034
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.237	1.049
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	-0.559	-0.547

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Sauerstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

^[b] Die Verfeinerung erfolgte als racemischer Zwilling mit einem Volumenanteil von 50.57 % und Fehlordnung einer der primären Hydroxygruppen eines Xylitolato-Liganden. Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, die der an Sauerstoff-Atome gebundenen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände.

Tabelle 6.17: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [K(18-krone-6)][PhSi(α -D-Ribf 1,2H₋₂)₂] (**19**) und [K(18-krone-6)][PhSi(β -D-Araf 1,2H₋₂)₂] · 2 CH₃OH (**20**).

	19	20
Summenformel	C ₂₈ H ₄₅ KO ₁₆ Si	C ₃₀ H ₅₃ KO ₁₈ Si
$M_r/g\ mol^{-1}$	704.831	768.915
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C 2	C 2
$a/\text{Å}$	17.2441(3)	22.3252(4)
$b/\text{Å}$	11.7861(2)	14.5353(2)
$c/\text{Å}$	9.7539(2)	12.1113(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	123.9622(8)	105.6949(8)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1644.21(5)	3783.63(11)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/g\ \text{cm}^{-3}$	1.42368(4)	1.34985(4)
μ/mm^{-1}	0.271	0.246
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.115 × 0.100	0.253 × 0.129 × 0.116
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.46–27.50	3.30–27.47
Reflexe für Metrik	9813	26184
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9662–0.9751	0.9436–0.9752
Reflexe gemessen	16969	41226
unabh. Reflexe	3763	8647
R_{int}	0.0416	0.0599
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0438	0.0560
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3189	6547
x, y (Wichtung)	0.0529, 0.0225	0.0702, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Extinktionsparameter	0.0073(12)	0.0040(5)
Flack-Parameter	-0.05(4)	-0.04(4)
Parameter	219	475
<i>restraints</i>	3	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0387	0.0462
$R_w(F^2)$	0.0961	0.1200
S	1.087	1.022
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.304	0.528
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.217	-0.418

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden mit festem O-H-Abstand (0.83 Å) verfeinert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6.18: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[K(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Xylf}1,2\text{H-}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**21**) und $[K(18\text{-krone-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H-}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**22**).

	21	22
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{KO}_{17}\text{Si}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{KO}_{19}\text{Si}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	762.910	796.925
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	9.40390(10)	8.76950(10)
$b/\text{\AA}$	25.6896(2)	15.66130(10)
$c/\text{\AA}$	30.8247(2)	27.0259(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	7446.71(11)	3711.79(6)
Z	8	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.36099(2)	1.42610(2)
μ/mm^{-1}	0.247	0.255
Kristallgröße/mm	$0.30 \times 0.22 \times 0.09$	$0.26 \times 0.13 \times 0.12$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.17–23.00	3.24–24.00
Reflexe für Metrik	156497	38115
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9359–0.9805	0.9504–0.9807
Reflexe gemessen	72821	47255
unabh. Reflexe	10326	5789
R_{int}	0.0461	0.0461
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0278	0.0265
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9367	5371
x, y (Wichtung)	0.0994, 5.8423	0.0342, 0.4438
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Extinktionsparameter	0.0018(4)	–
Flack-Parameter	0.00(6)	–0.01(3)
Parameter	874	498
<i>restraints</i>	19	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0577	0.0269
$R_w(F^2)$	0.1605	0.0635
S	1.037	1.045
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.474	0.142
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.402	–0.182

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden mit festem O-H-Abstand (0.84 Å) verfeinert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6.19: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Anhydroerythritol (**23**) und L-Anhydrothreitol (**24**).

	23	24
Summenformel	C ₄ H ₈ O ₃	C ₄ H ₈ O ₃
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	104.105	104.105
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	5.49800(10)	5.3944(4)
$b/\text{Å}$	8.15730(10)	10.3152(7)
$c/\text{Å}$	20.9765(3)	26.904(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	940.77(2)	1497.0(2)
Z	8	12
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.47005(3)	1.38575(19)
μ/mm^{-1}	0.126	0.119
Kristallgröße/mm	0.53 × 0.46 × 0.42	0.5 × 0.1 × 0.1
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	3.16–26.98	3.85–23.95
Reflexe für Metrik	9049	3835
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	15149	4356
unabh. Reflexe	2039	1907
R_{int}	0.0636	0.0553
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0254	0.0739
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1982	1308
x, y (Wichtung)	0.0405, 0.1460	0.0311, 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0.4(8)	0.2(13)
Parameter	176	209
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0303	0.0352
$R_w(F^2)$	0.0760	0.0712
S	1.095	0.844
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.158	0.126
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.217	–0.142

[a] Alle Lagen wurden frei gefunden und berechnet. Die Wasserstoff-Atome wurden mit gemeinsamem U_{iso} verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden mit gemeinsamem U_{iso} verfeinert.

Tabelle 6.20: Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (**25**) und (PhO)₃P(AnErytH₂) (**26**).

	25	26
Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	C ₂₂ H ₂₁ O ₆ P
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	198.302	412.372
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	9.96420(10)	9.8158(2)
<i>b</i> /Å	10.08750(10)	20.3045(4)
<i>c</i> /Å	18.0514(2)	9.9419(2)
<i>α</i> /°	73.9449(4)	90
<i>β</i> /°	86.6565(4)	94.5688(9)
<i>γ</i> /°	83.5967(5)	90
<i>V</i> /Å ³	1732.05(3)	1975.17(7)
<i>Z</i>	6	4
<i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³	1.140704(20)	1.38676(5)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.075	0.176
Kristallgröße/mm	0.555 × 0.369 × 0.301	0.22 × 0.11 × 0.08
Temperatur/K	298(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ-Bereich/°	2.06–22.00	3.20–23.00
Reflexe für Metrik	24384	10256
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9700–0.9849	0.9668–0.9867
Reflexe gemessen	33667	15204
unabh. Reflexe	4242	2737
<i>R</i> _{int}	0.0506	0.0446
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0278	0.0349
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	3273	2344
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0775, 0.0765	0.0391, 3.0491
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	0.014(3)	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	399	262
<i>restraints</i>	6	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0426	0.0477
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1191	0.1274
<i>S</i>	1.044	1.169
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.190	0.339
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.162	-0.330

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, die der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden mit festem O-H-Abstand (0.84 Å) verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden mit gemeinsamem *U*_{iso} verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.21: Übersicht über die Archivierungskürzel der im Archiv des Arbeitskreises Prof. Dr. P. Klüfers und die CCDC-Nummern der bislang bei der Cambridge Crystallographic Database hinterlegten Strukturen.

	Verbindung	Archivierungskürzel	CCDC
1	[Ph ₂ Si(<i>cis</i> -ChxdH ₋₂)] ₂	fn210	
2	[Ph ₂ Si(<i>R,R-trans</i> -ChxdH ₋₂)] ₂	fn201	
3	[Ph ₂ Si(<i>rac-trans</i> -ChxdH ₋₂)] ₂	fn221	
4	[Ph ₂ Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂)] ₂	f047	
5	Ph ₂ Si(AnErytH ₋₂)	fn238	
6	[Ph ₂ Si(L-AnThreH ₋₂)] ₃	fn303	
7	Si(BchxdH ₋₂) ₂	fn193	
α-8₂	α-[Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂)] ₂	gn125	196568
β-8₂	β-[Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂)] ₂	fn109	196569
α-9	α-Si(AnErytH ₋₂) ₂	fn108	196570
β-9	β-Si(AnErytH ₋₂) ₂	gn059	196571
γ-9	γ-Si(AnErytH ₋₂) ₂	fn133	196572
9₂	[Si(AnErytH ₋₂)] ₂	fn430	196573
10	Na[Si(AnErytH ₋₂) ₂ (OH)]	g107	
13	Cs ₂ [Λ-Si(Cyt2,3H ₋₂) ₃] · 21.5 H ₂ O	gn031	
14	Na ₃ [Λ-Si(D-Mann3,4H ₋₂) ₂ (D-Mann1,3,4H ₋₃)] · 12 H ₂ O	gn109	
15	Cs ₂ [Λ-Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃]	f104	183176
16	Cs ₂ [Λ-Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O	fn382	183177
17	Rb ₂ [Λ-Si(D-Thre2,3H ₋₂) ₃] · 3 H ₂ O	gn179	194195
18	Cs ₂ [Si(XyltH ₋₂) ₃] · 2 H ₂ O	f103	183175
19	[K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Ribf 1,2H ₋₂) ₂]	fn312	
20	[K(18-krone-6)][PhSi(β-D-Araf 1,2H ₋₂) ₂] · 2 CH ₃ OH	fn335	
21	[K(18-krone-6)][PhSi(α-D-Xylf 1,2H ₋₂) ₂] · CH ₃ COCH ₃	gn185	
22	[K(18-krone-6)][PhSi(β-D-Fruf 2,3H ₋₂) ₂] · CH ₃ OH	gn252	
23	AnEryt	fn436	
24	L-AnThre	f049	
25	Bchxd	fn190	
26	(PhO) ₃ P(AnErytH ₋₂)	gn184	

6.5 Angaben zu den Kristallstrukturen

Tabelle 6.22: Na-O-Abstände (Å) in Na[Si(AnErytH₋₂)₂(OH)] (**10**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Abstand		Abstand
Na1-O21	2.3180(18)	Na1-O8 ⁱⁱ	2.351(2)	Na1-O32 ⁱ	2.375(2)
Na1-O31 ⁱ	2.4530(17)	Na1-O22	2.4182(18)	Na1-O12 ⁱⁱ	2.5171(17)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, -1 + y, z; ⁱⁱ x, -1 + y, z.

Tabelle 6.23: Na-O-Abstände (Å) in Na₃[Λ-Si(D-Mann3,4H₋₂)₂(D-Mann1,3,4H₋₃)] · 12 H₂O (**14**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Abstand		Abstand
Na1-O41	2.4793(17)	Na2-O31	2.5425(17)	Na3-O91	2.493(2)
Na1-O42	2.4352(17)	Na2-O32	2.5108(17)	Na3-O92	2.419(2)
Na1-O43	2.4656(17)	Na2-O33	2.4588(17)	Na3-O93	2.507(2)
Na1-O91	2.396(2)	Na2-O94	2.406(2)	Na3-O97	2.325(3)
Na1-O92	2.316(2)	Na2-O95	2.321(2)	Na3-O910	2.388(2)
Na1-O93	2.359(2)	Na2-O96	2.360(2)	Na3-O911	2.400(2)

Tabelle 6.24: Cs-O-Abstände (Å) in Cs₂[Λ-Si(D-Thre2,3H₋₂)₃] (**15**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand
Cs1-O2	3.205(4)
Cs1-O1	3.855(7)

Tabelle 6.25: Rb-O-Abstände (Å) in Rb₂[Λ-Si(D-Thre2,3H₋₂)₃] · 3 H₂O (**17**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Abstand		Abstand
Rb1-O21	2.8568(18)	Rb1-O91	2.855(3)	Rb1-O11	3.3030(18)
Rb1-O22	2.9988(17)	Rb1-O41 ⁱ	2.859(2)		
Rb1-O23	3.0638(18)	Rb1-O42 ⁱⁱ	2.946(2)		
Rb2-O31	2.9938(18)	Rb2-O11 ⁱⁱⁱ	2.950(2)	Rb2-O33	3.4184(18)
Rb2-O32	2.8514(19)	Rb2-O12 ⁱⁱⁱ	3.0373(19)	Rb2-O91 ⁱⁱⁱ	3.462(3)
Rb2-O92	2.906(3)	Rb2-O13 ^{iv}	2.872(2)	Rb2-O93	3.595(2)

Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, 1/2 + y, 1 - z; ⁱⁱ 1 - x, 1/2 + y, 2 - z; ⁱⁱⁱ 1 - x, -1/2 + y, 1 - z; ^{iv} 1 - x, -1/2 + y, 2 - z.

Tabelle 6.26: Cs-O-Abstände (Å) in Cs₂[Si(XyltH₋₂)₃] · 2 H₂O (**18**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

	Abstand		Abstand		Abstand
Cs1-O21	3.041(4)	Cs1-O11 ⁱⁱ	3.364(8)	Cs1-O42	3.558(10)
Cs1-O42 ⁱ	3.074(8)	Cs1-O91	3.384(9)	Cs1-O11	3.754(10)
Cs1-O23	3.239(6)	Cs1-O32	3.406(6)	Cs1-O43	3.883(6)
Cs1-O43 ⁱⁱ	3.272(8)	Cs1-O53 ⁱⁱ	3.477(10)	Cs1-O52 ⁱ	3.949(7)
Cs2-O22	3.057(6)	Cs2-O12 ^{iv}	3.226(8)	Cs2-O92	3.447(6)
Cs2-O41 ⁱⁱⁱ	3.126(7)	Cs2-O13 ^{iv}	3.235(8)	Cs2-O53 ⁱⁱⁱ	3.893(10)
Cs2-O63 ⁱⁱⁱ	3.168(9)	Cs2-O31	3.316(6)	Cs2-O51 ⁱⁱⁱ	3.984(7)
Cs2-O33	3.183(4)	Cs2-O41	3.355(7)	Cs2-O91 ^v	4.090(9)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 2 - y, -½ + z; ⁱⁱ 1 - x, 2 - y, ½ + z; ⁱⁱⁱ 2 - x, 2 - y, ½ + z; ^{iv} 2 - x, 2 - y, -½ + z; ^v ½ + x, 1½ - y, z.

6.6 Abbildungen zu den Kristallstrukturen

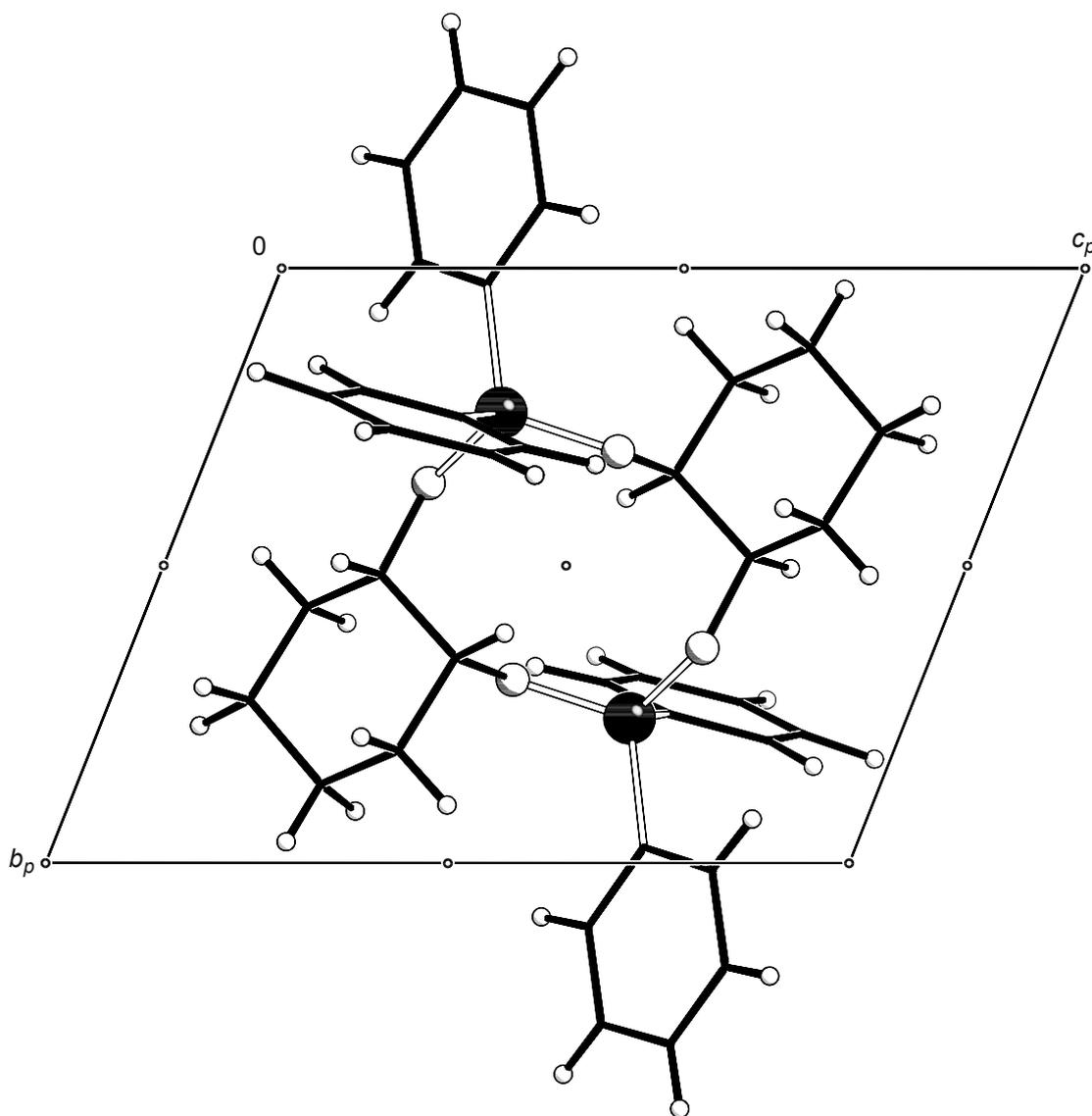


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

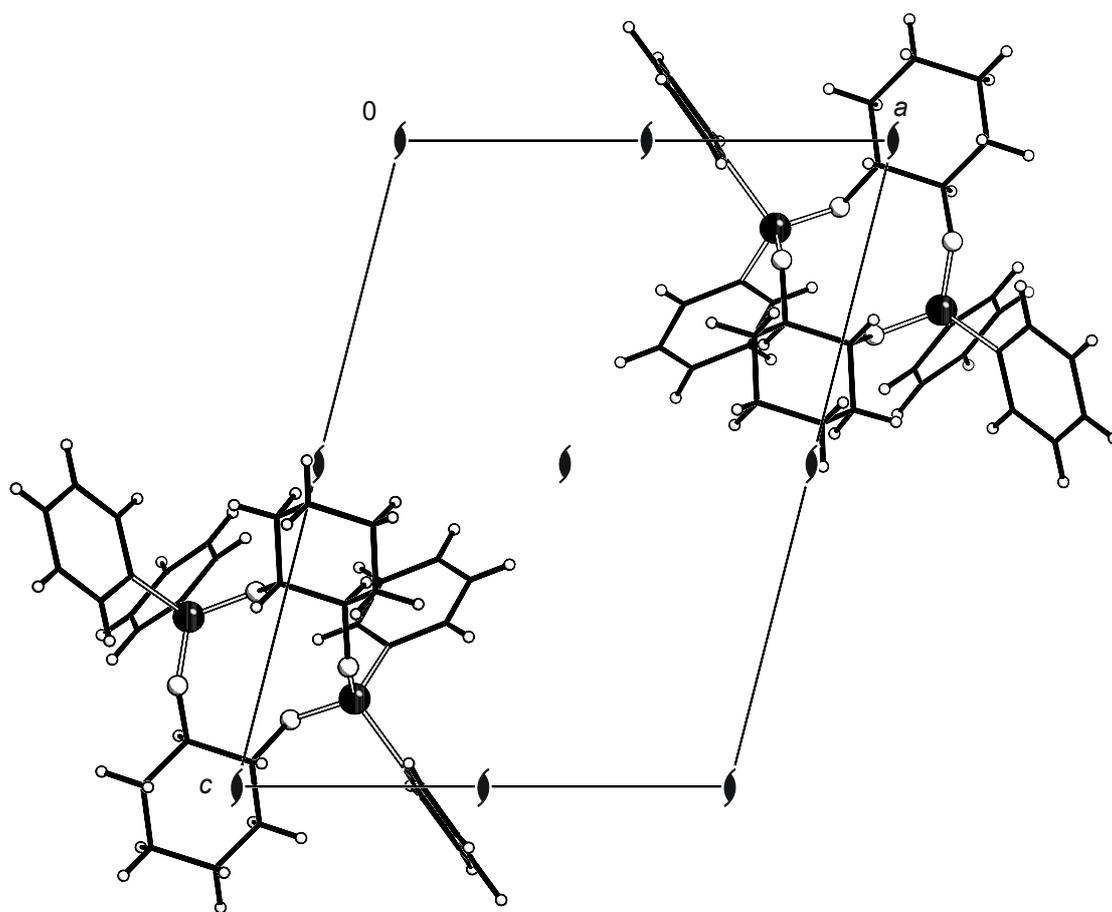


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

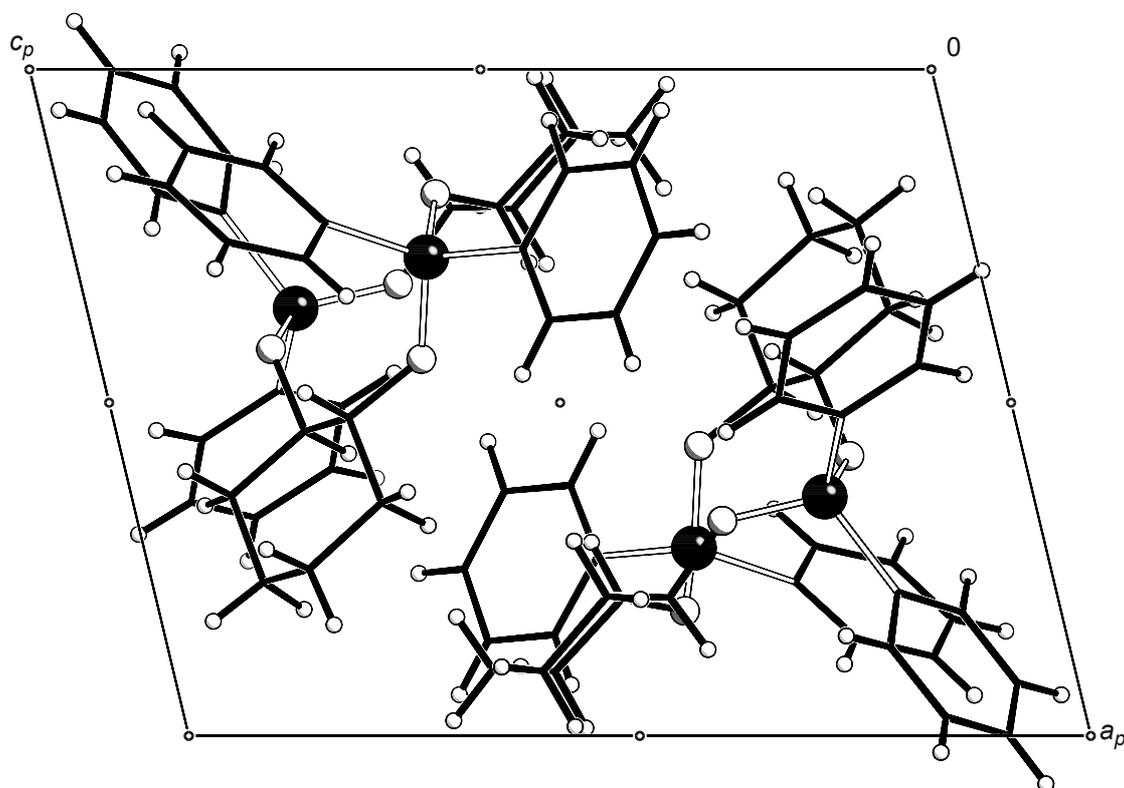


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

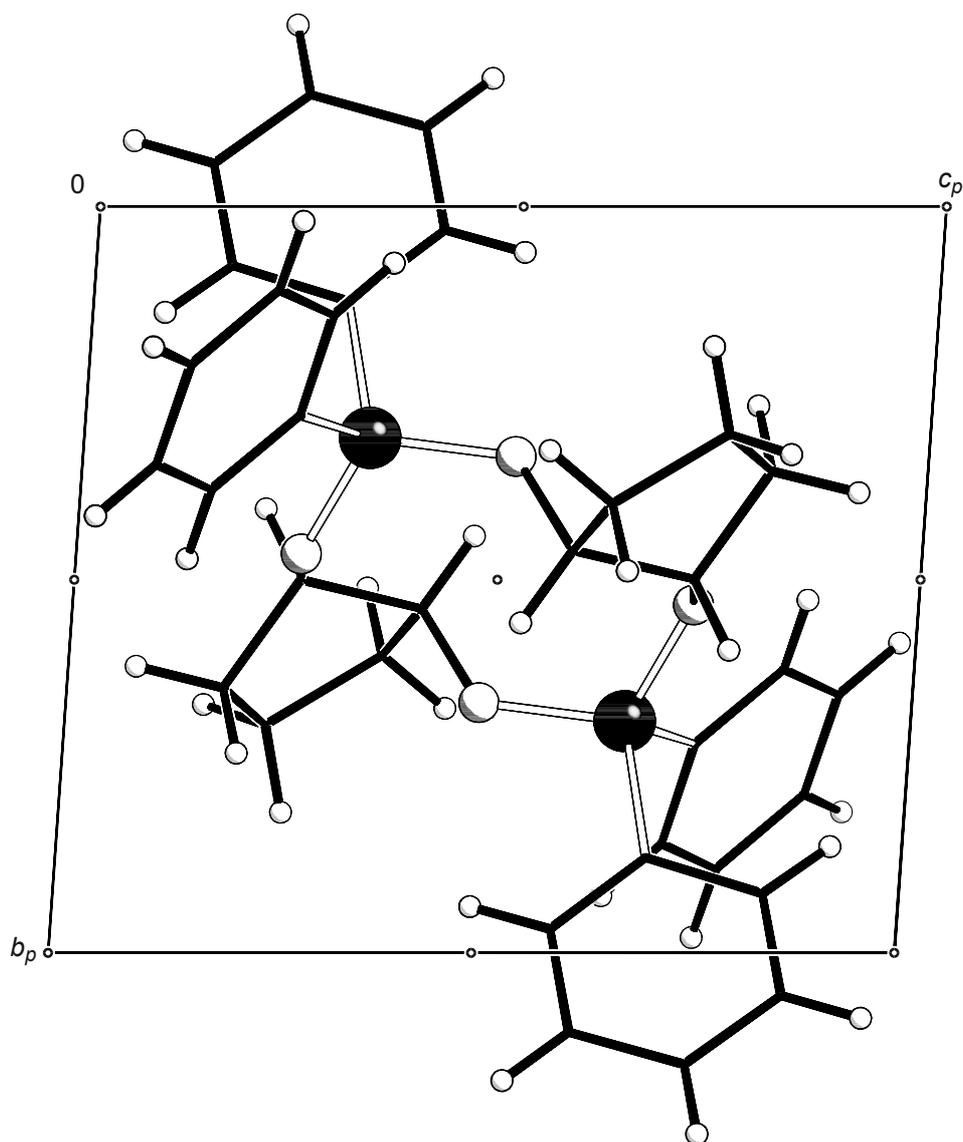


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

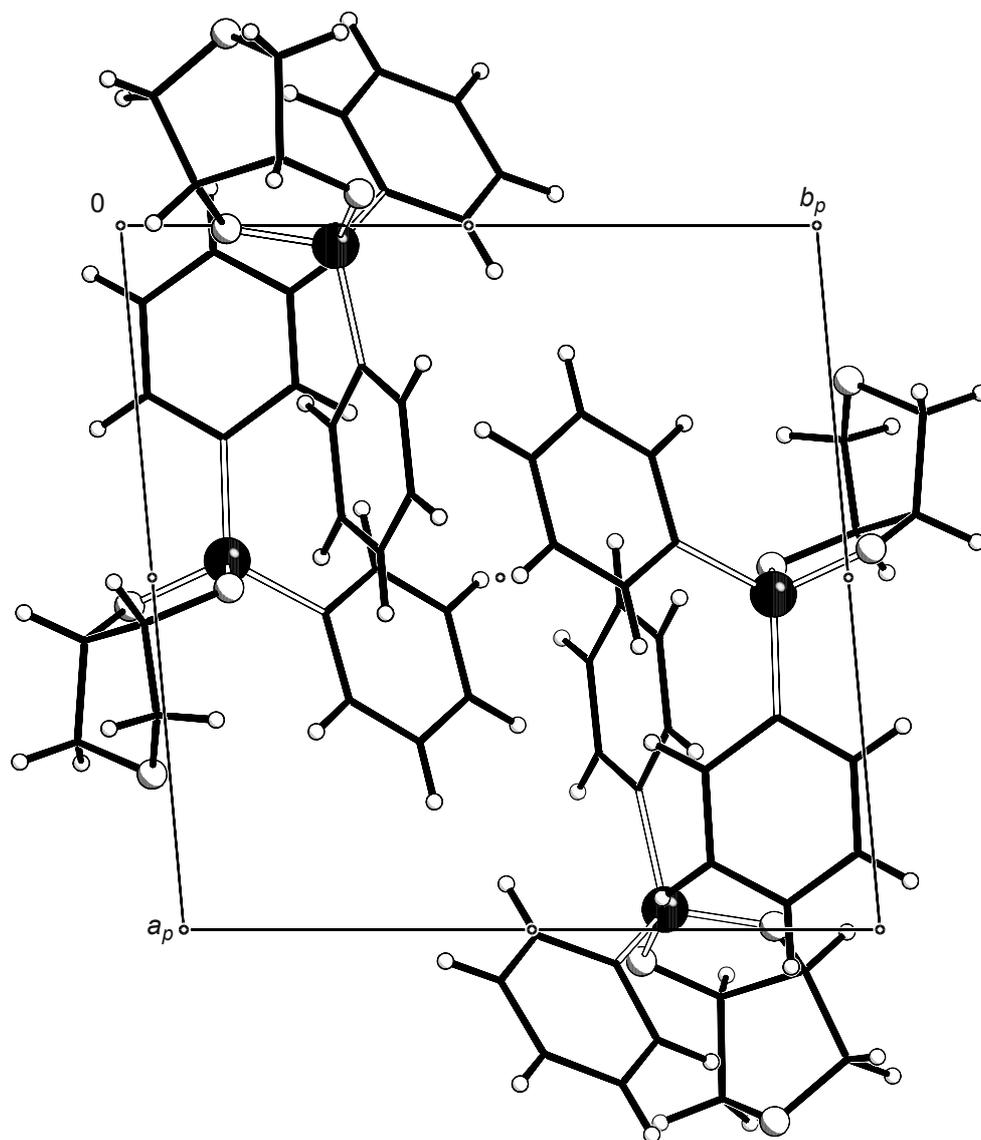


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

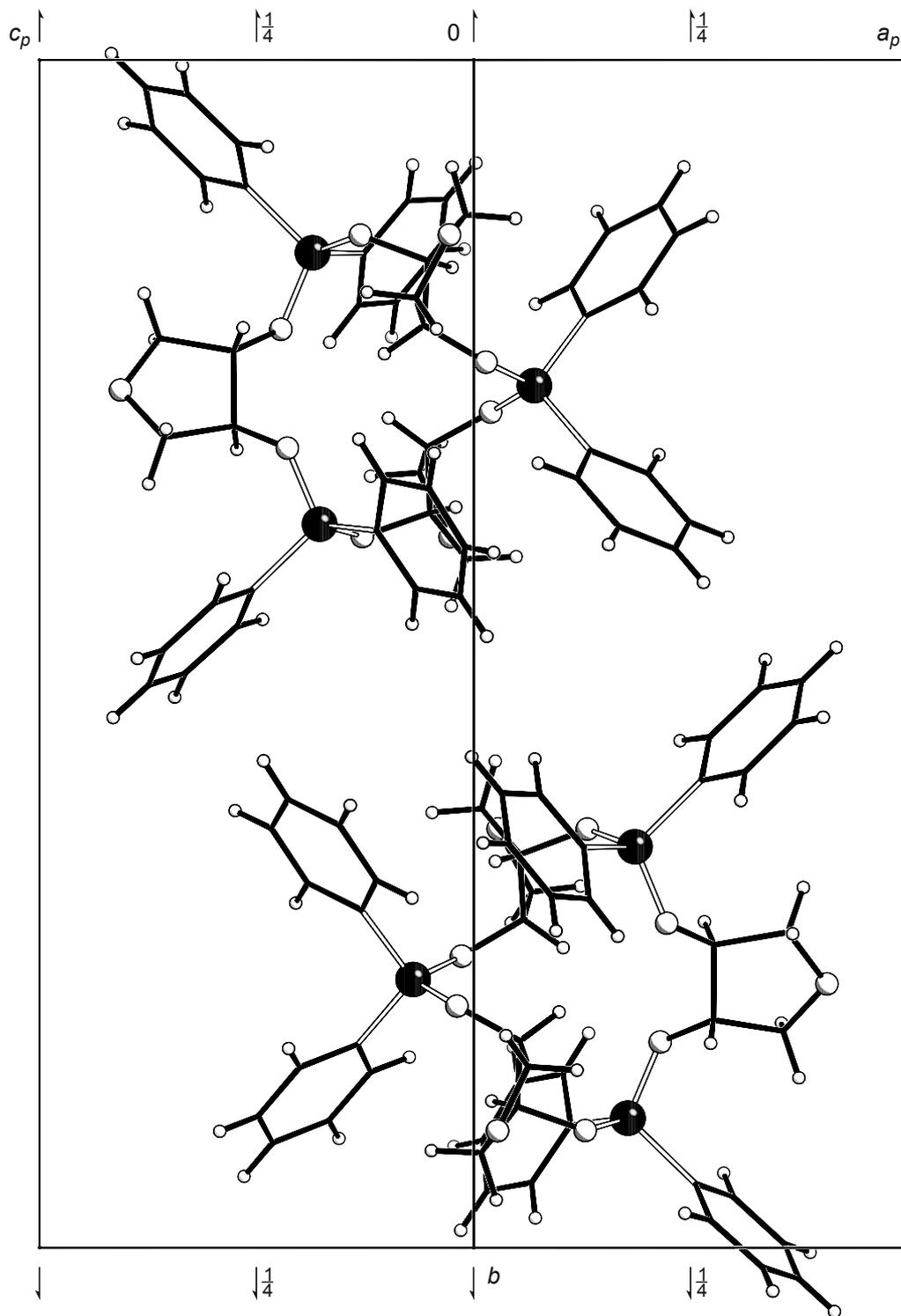


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[101]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

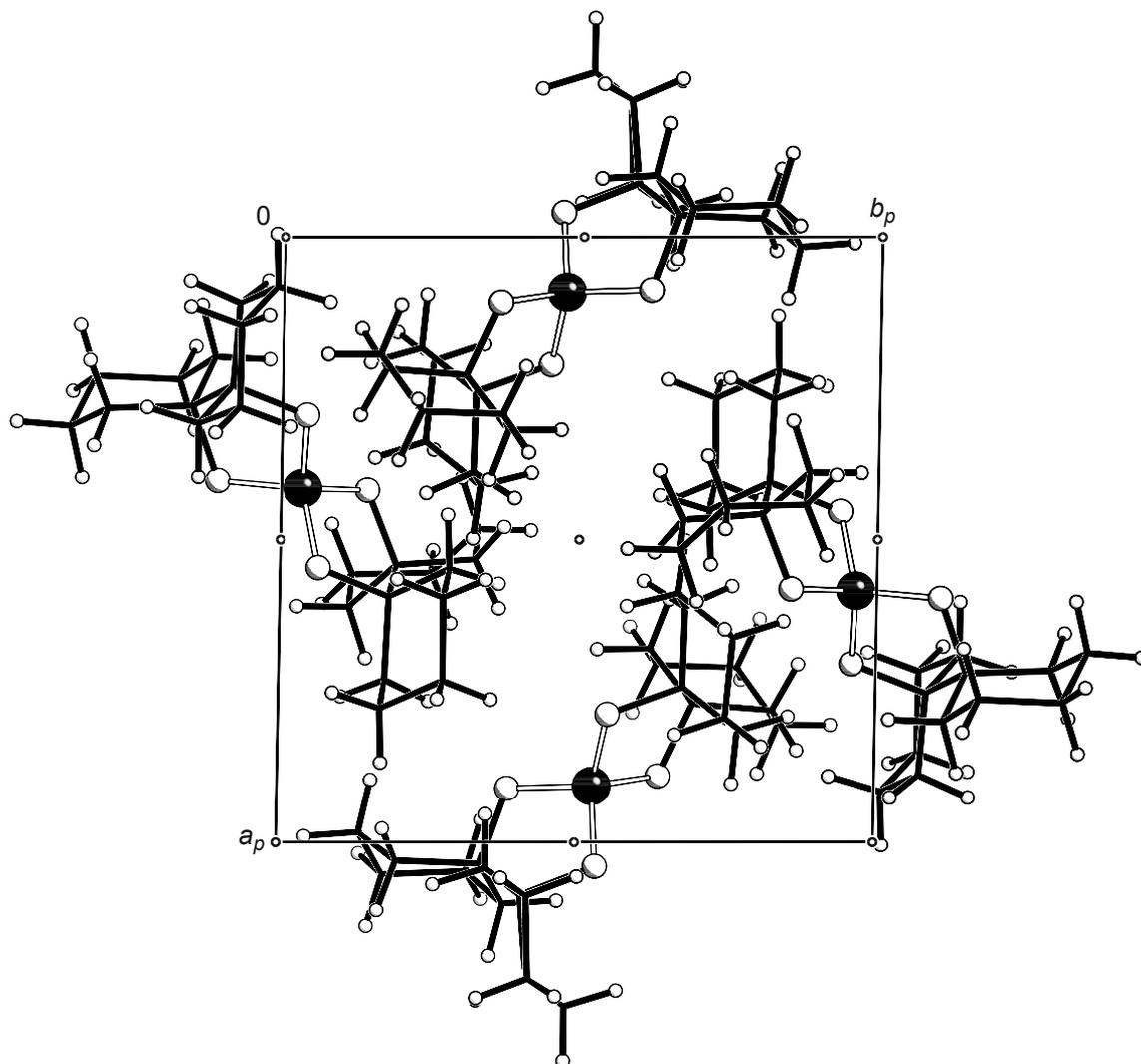


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

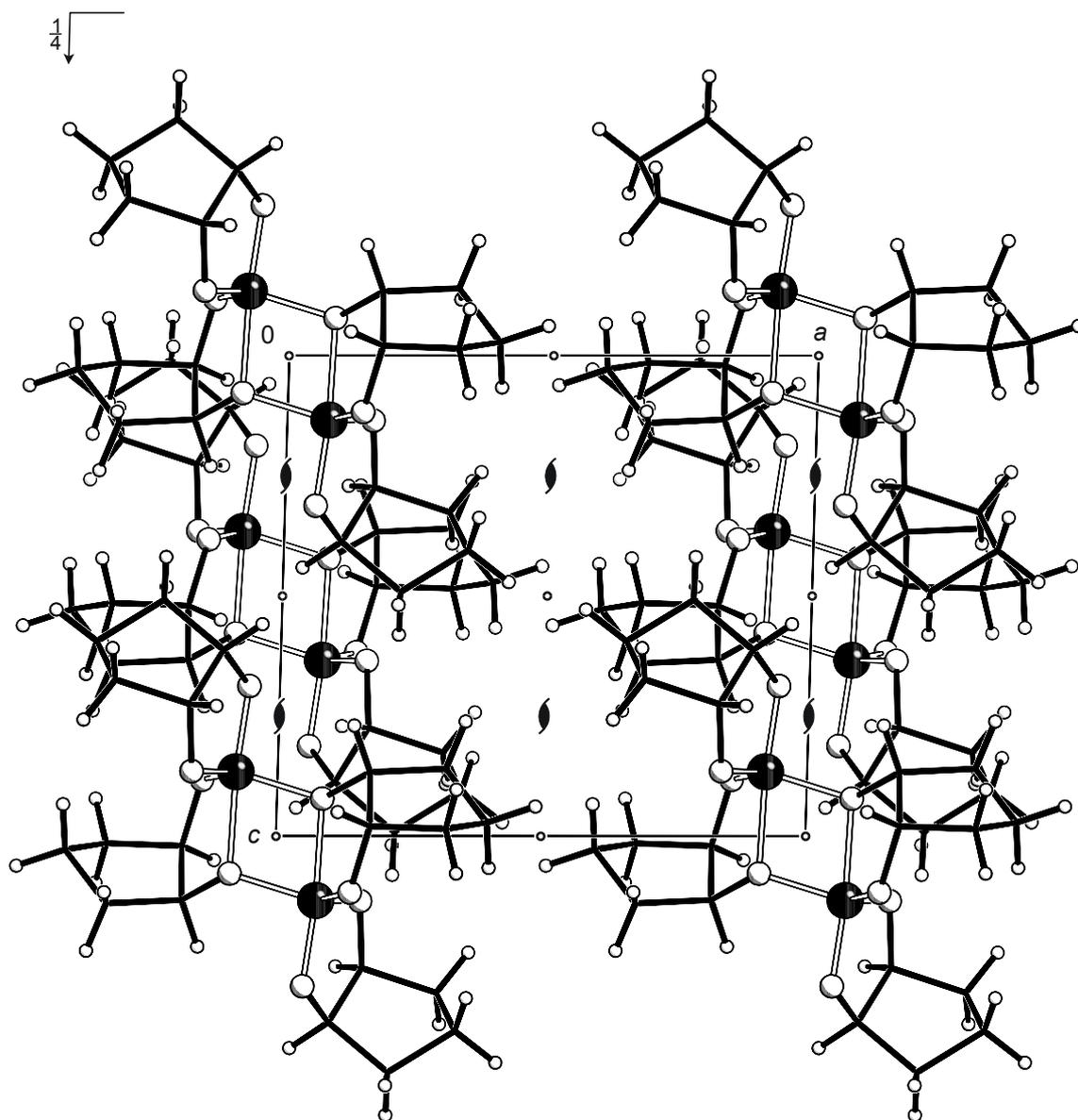


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-8}_2$ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

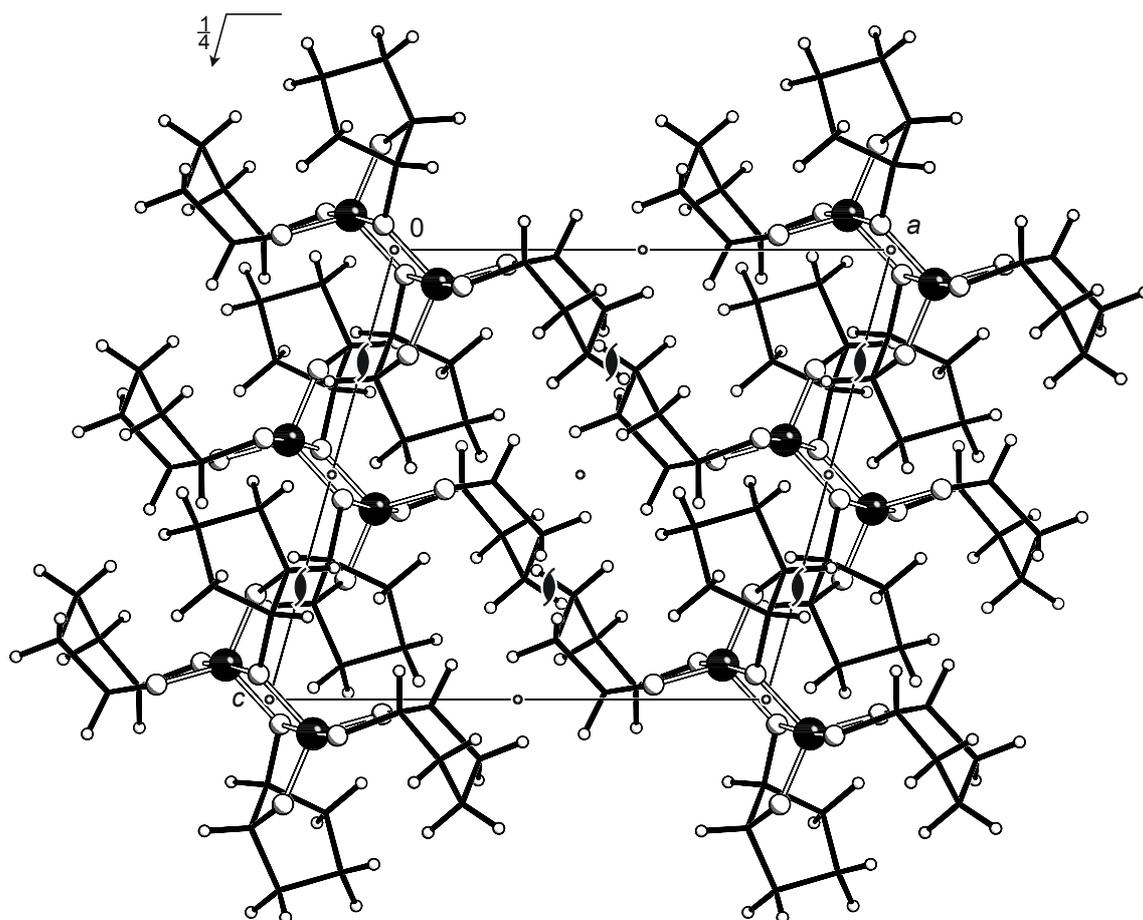


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von β -8₂ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

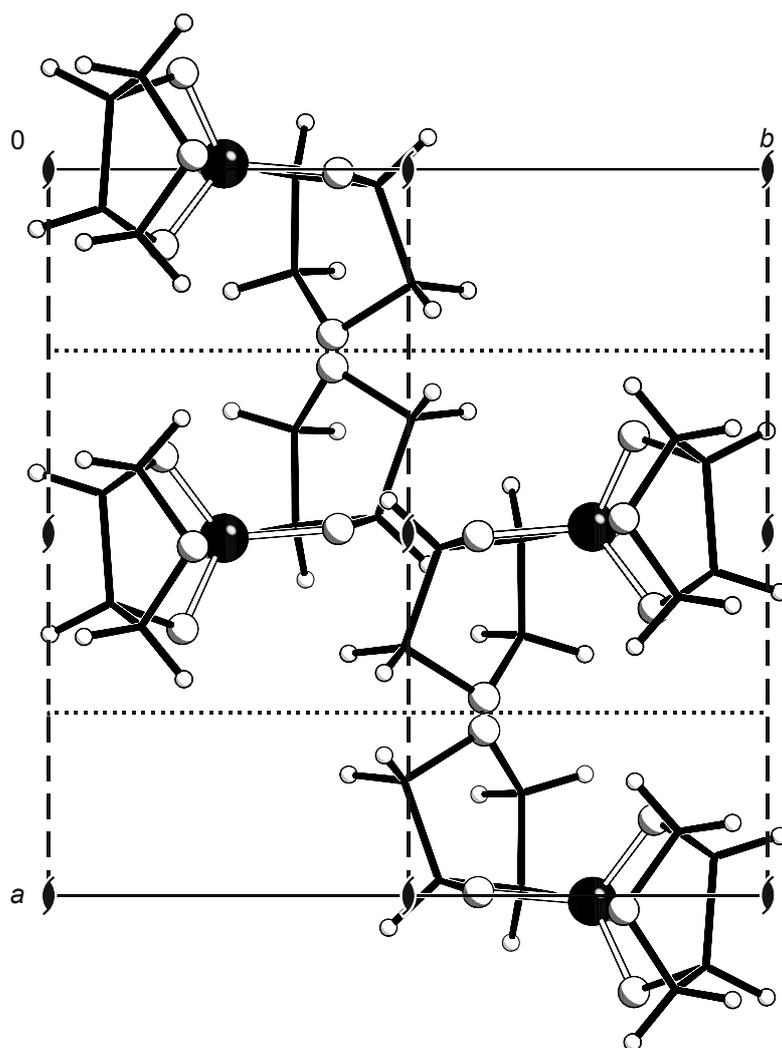


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von α -9 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pca2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

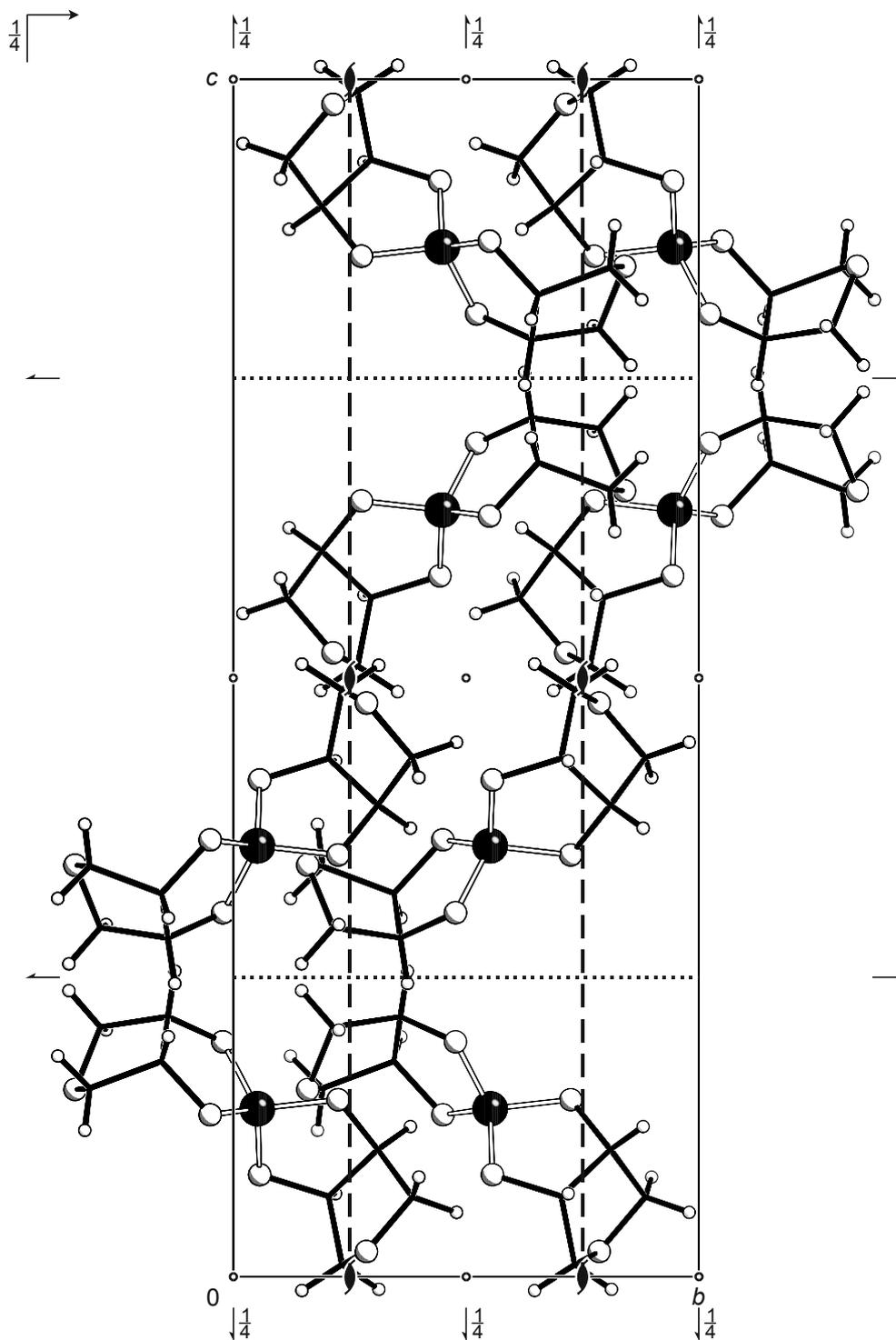


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von β -9 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pbca$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Natrium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

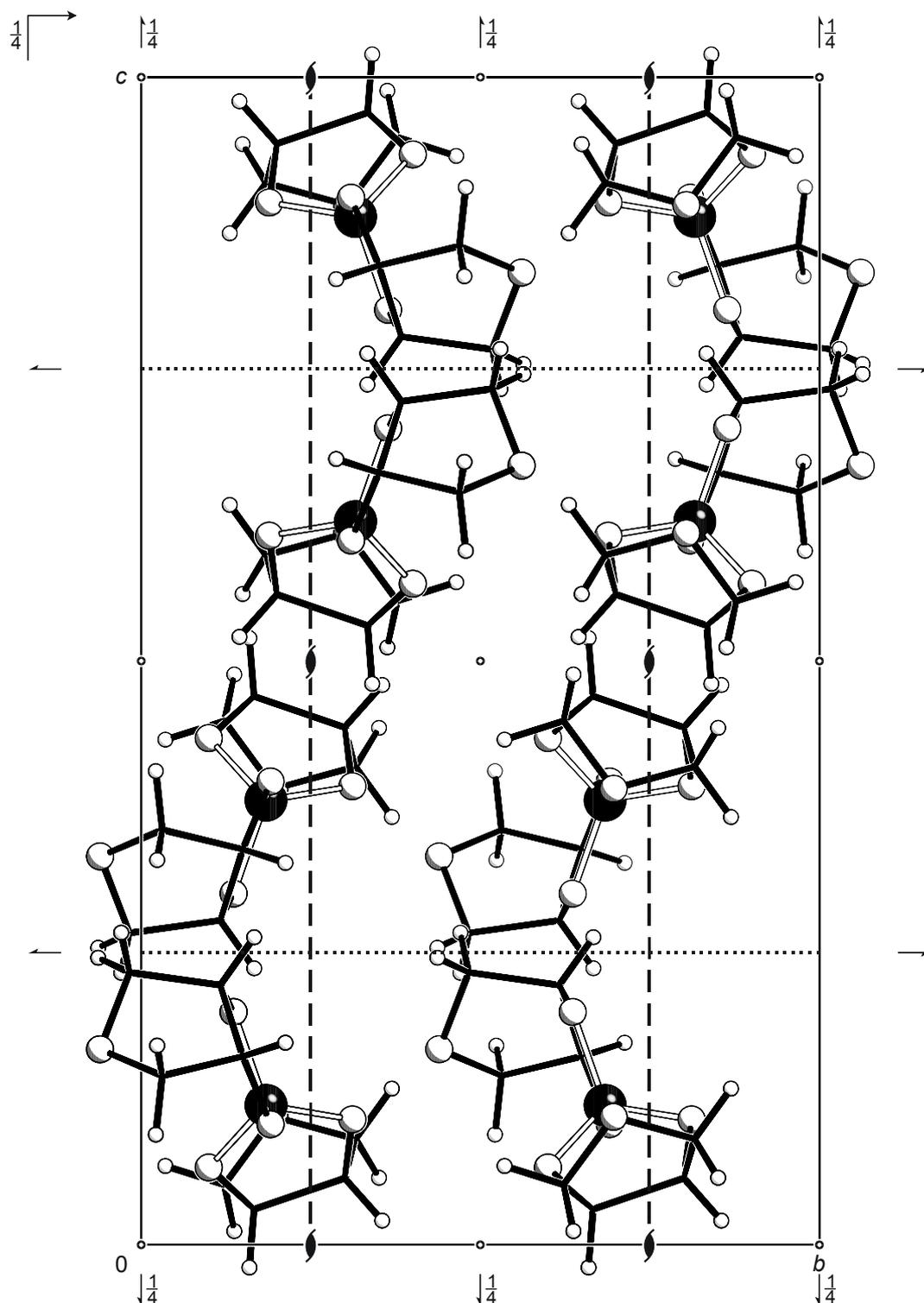


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von γ -9 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pbca$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

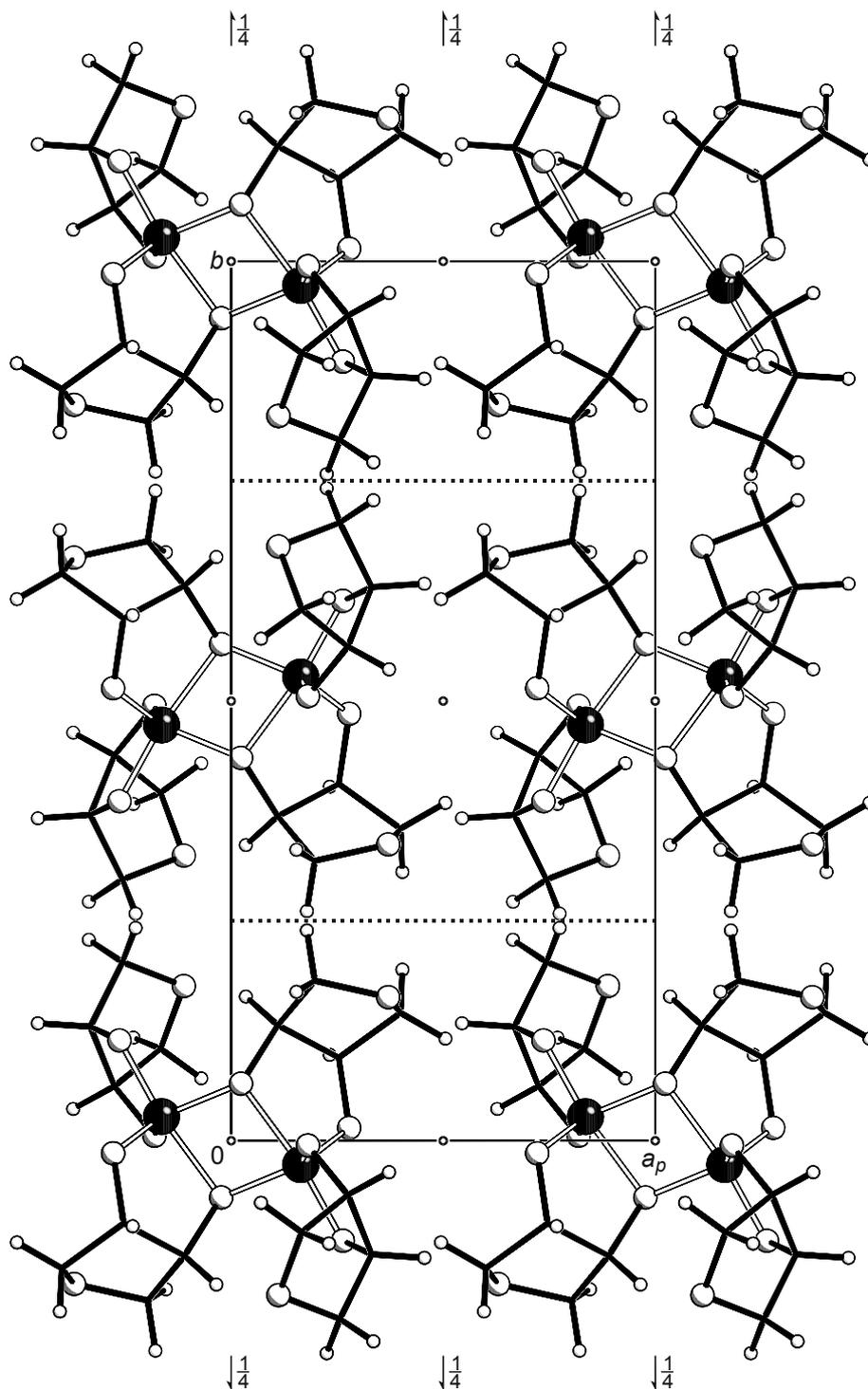


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von 9_2 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

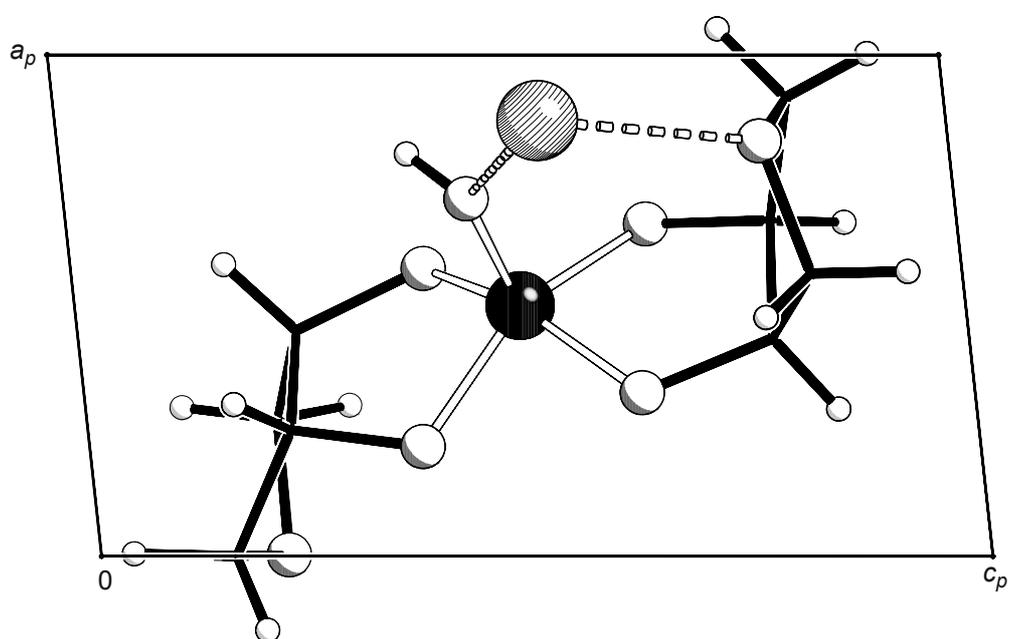


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **10** (Raumgruppe $P1$) mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Natrium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

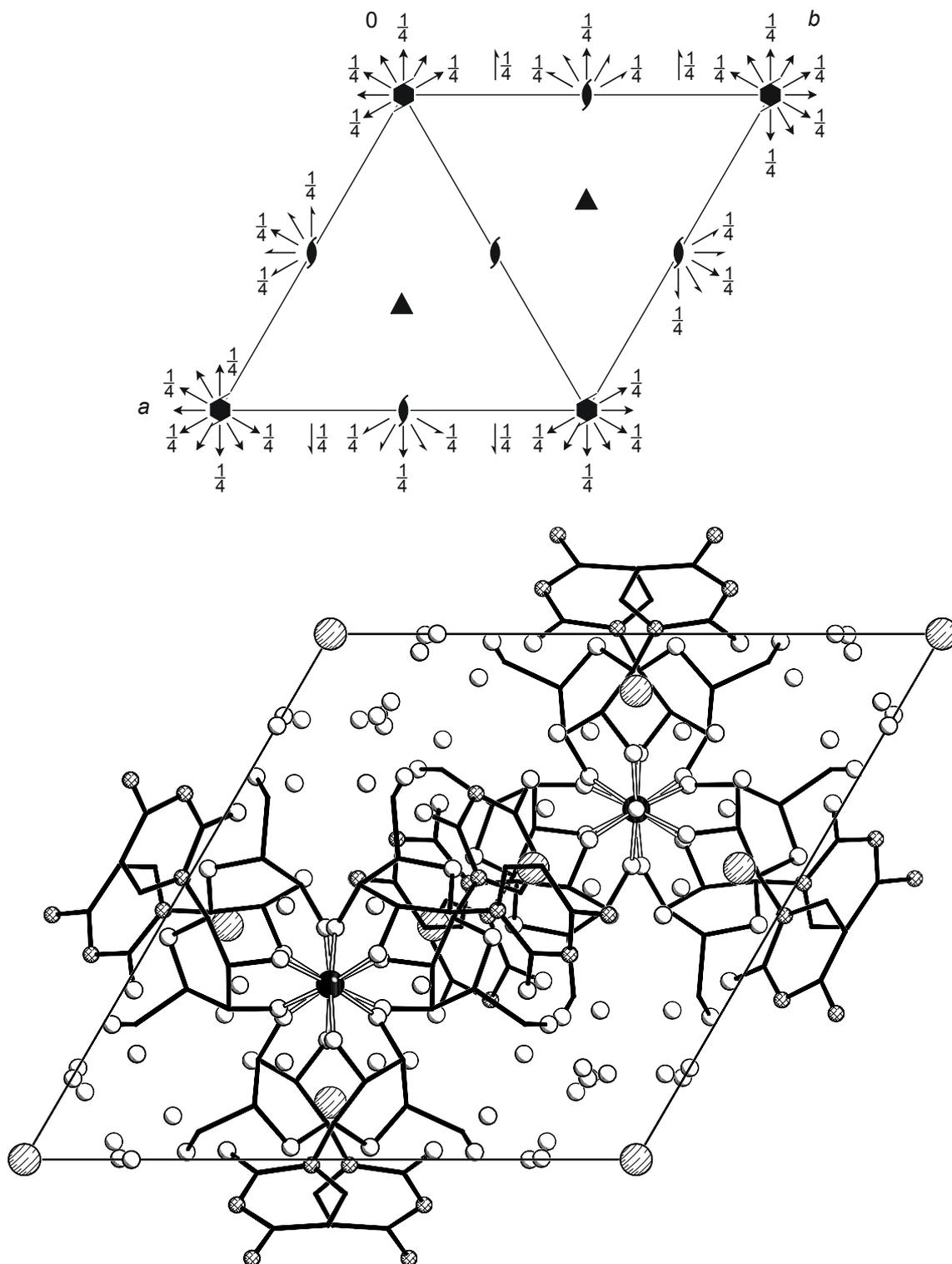


Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Oben sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_322$ abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Cäsium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (Gitter, groß), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

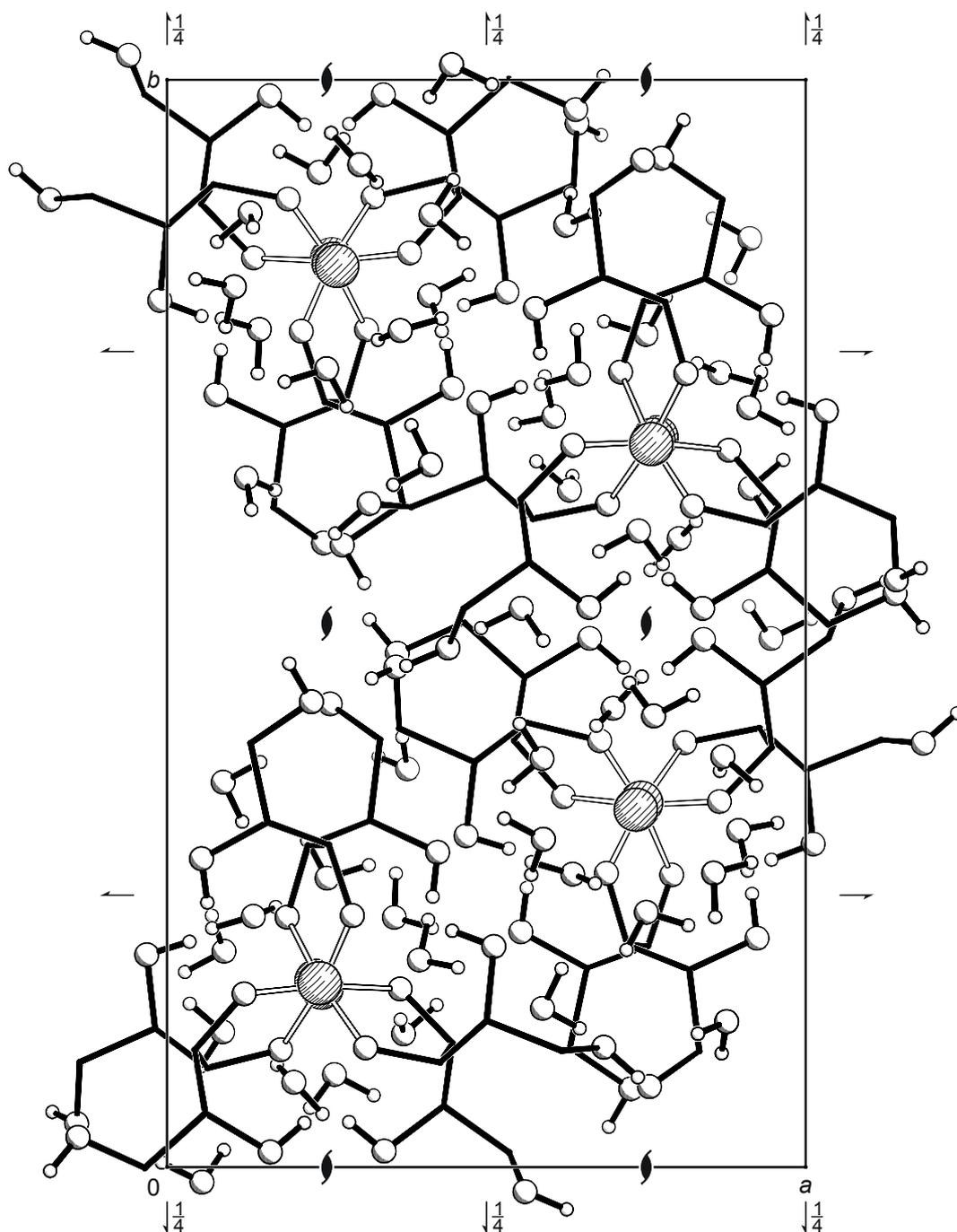


Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Natrium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (an Sauerstoff: ohne Füllung, klein; an Kohlenstoff: nicht dargestellt).

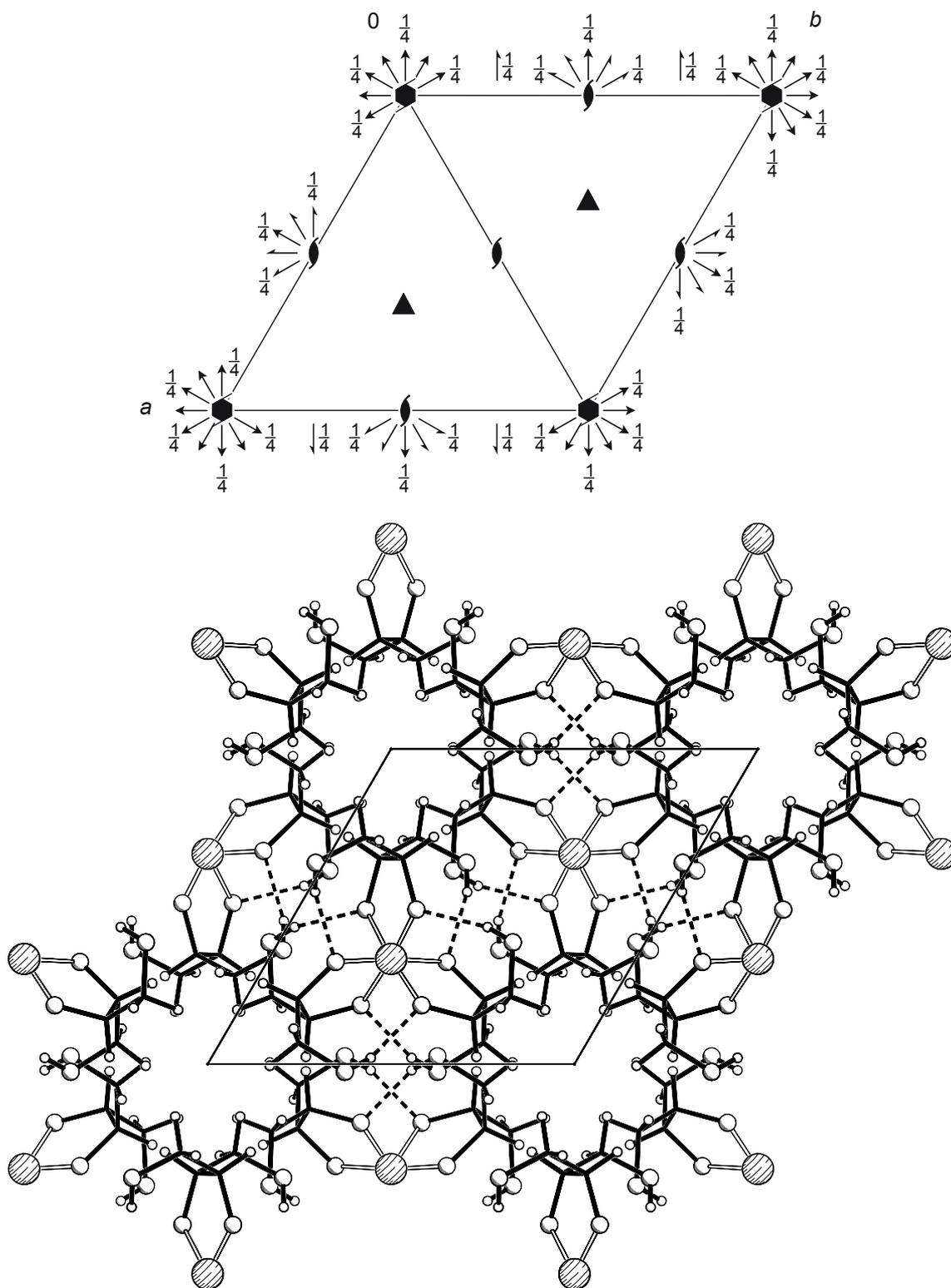


Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Oben sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3/22$ abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Cäsium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

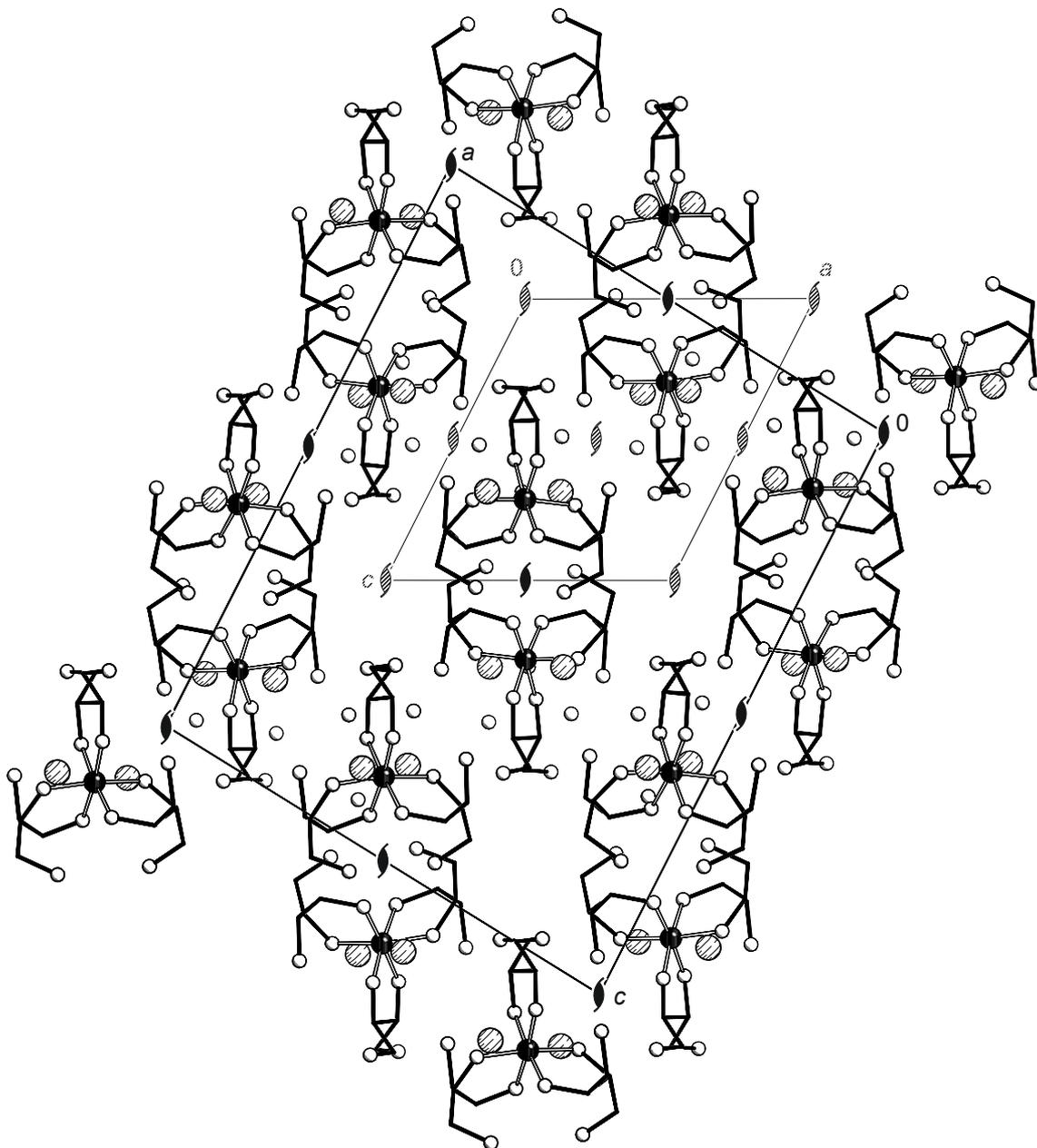


Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$, sowie die Elementarzelle (gestrichelt) und die Symmetrieelemente (gestreift) der homologen Verbindung **17** eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Cäsium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

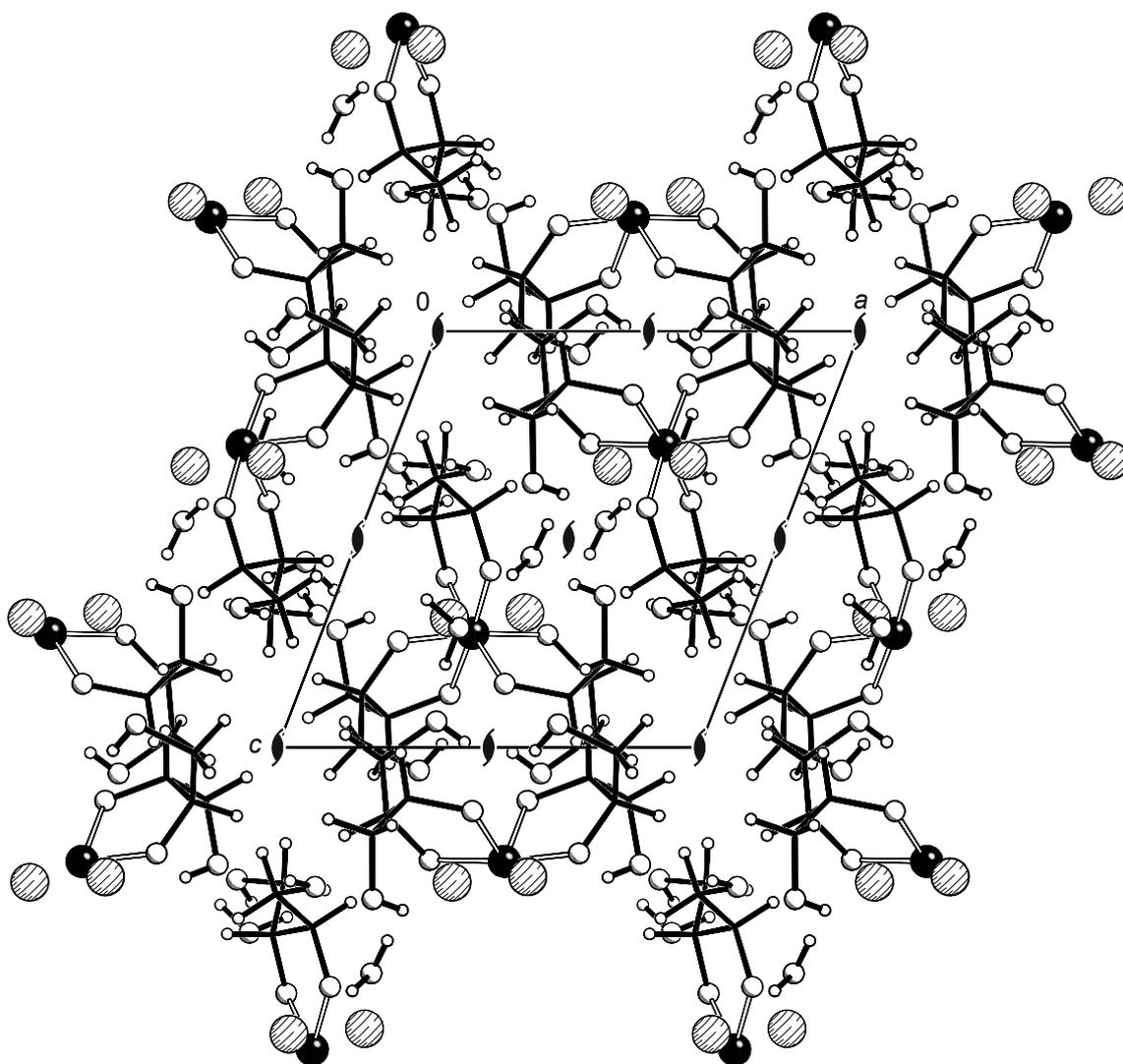


Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Rubidium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

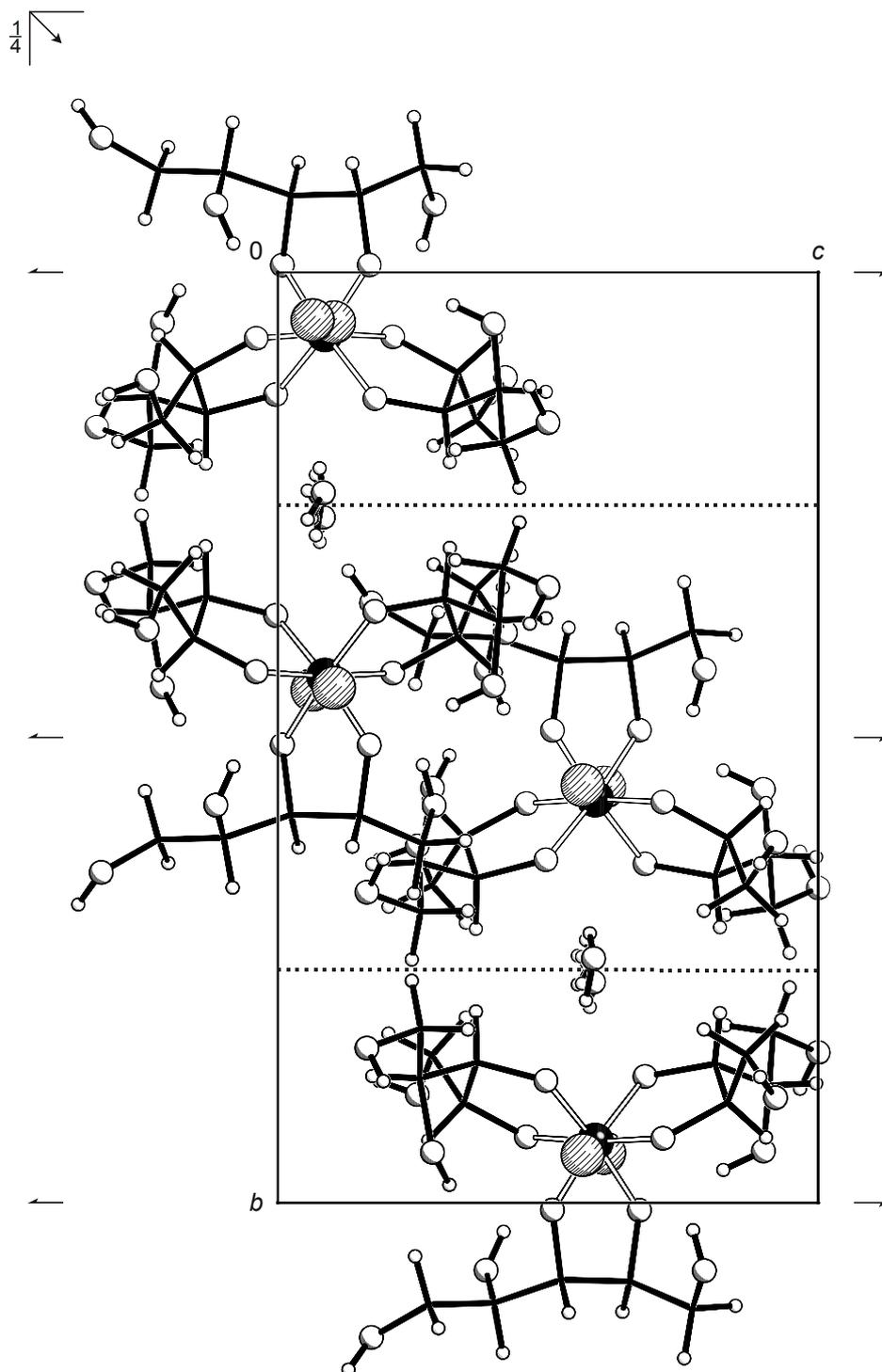


Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pna2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Cäsium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

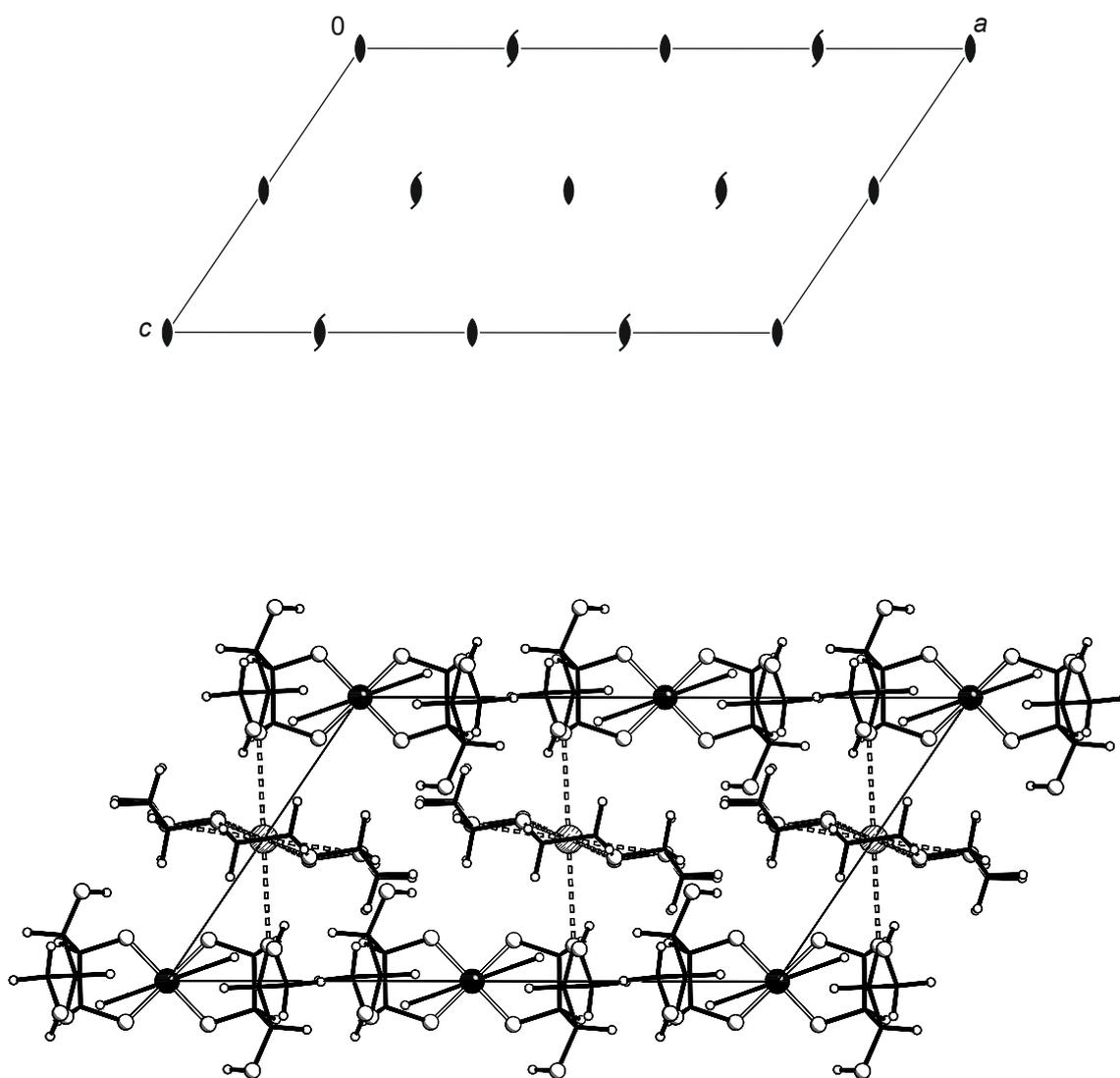


Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

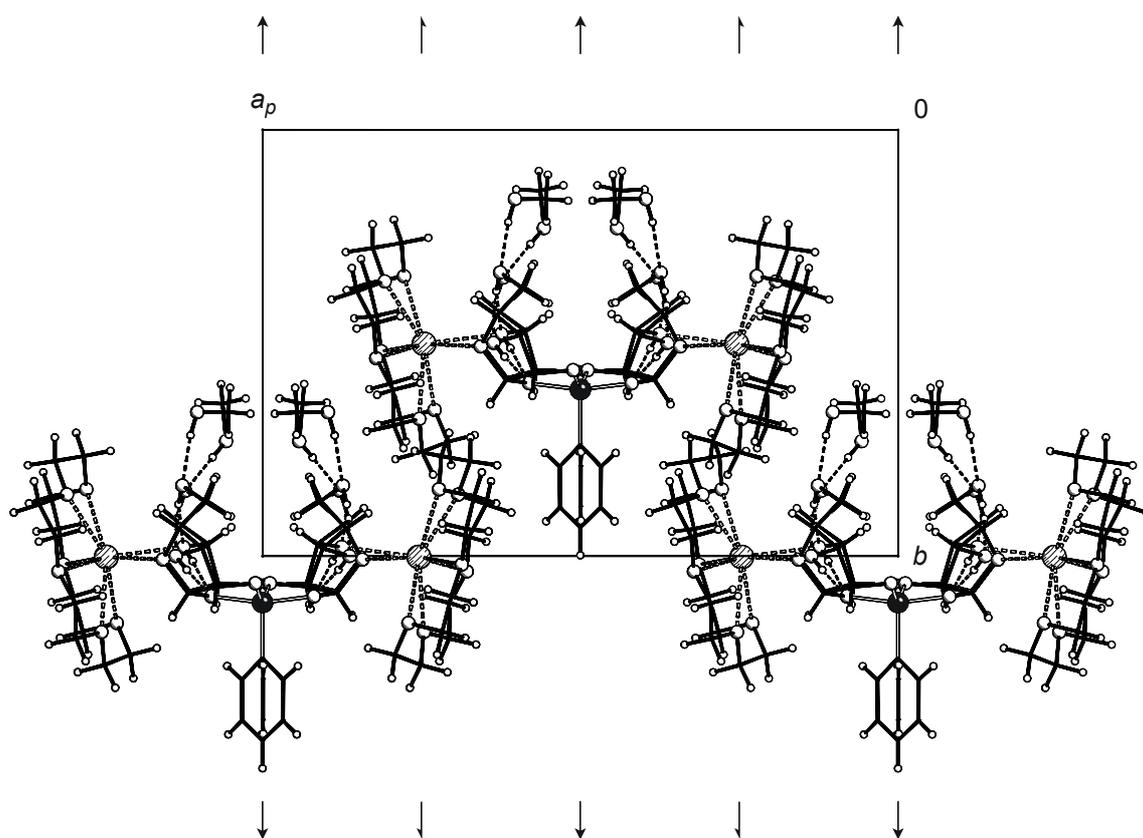


Abbildung 6.27: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

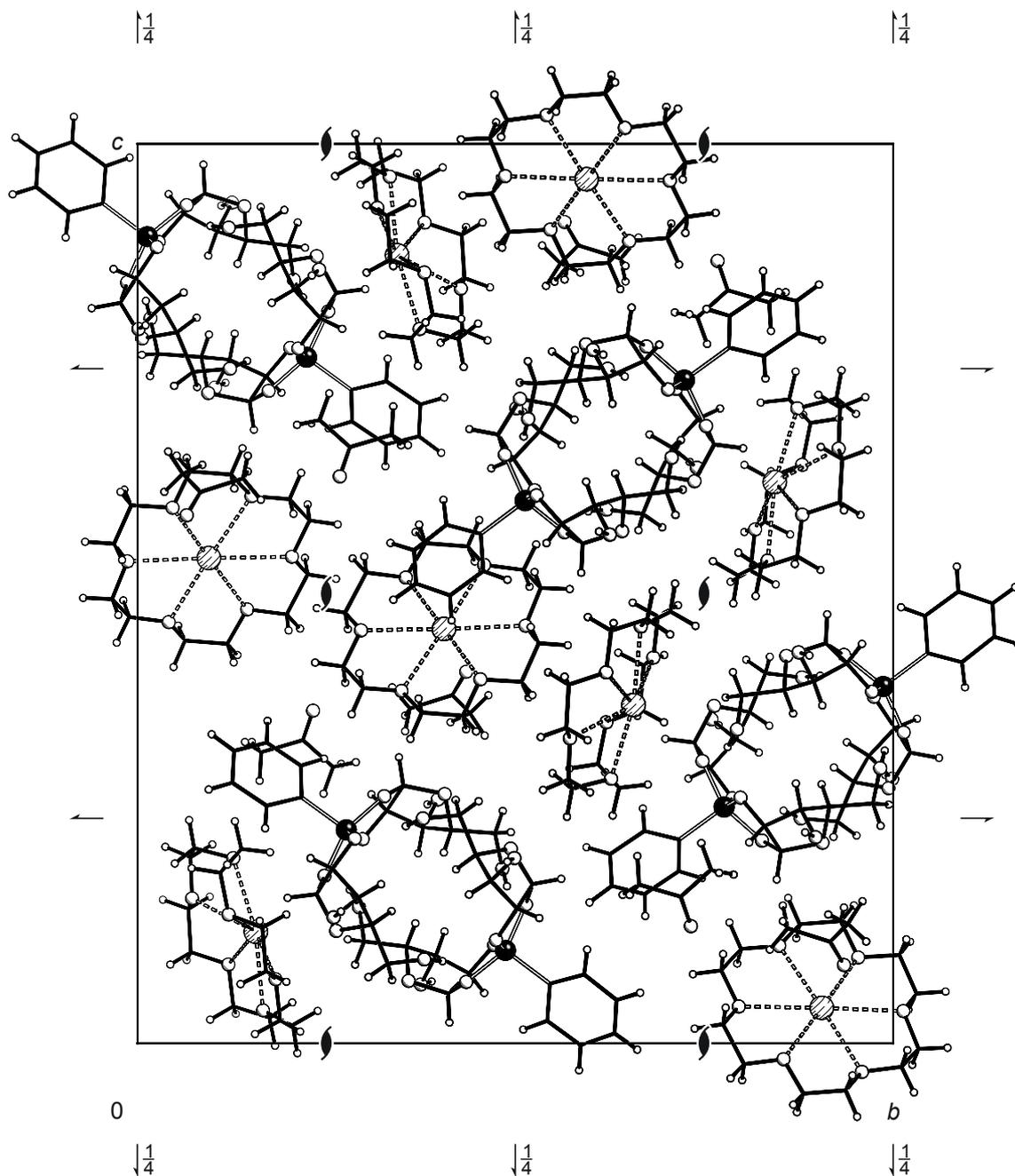


Abbildung 6.28: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

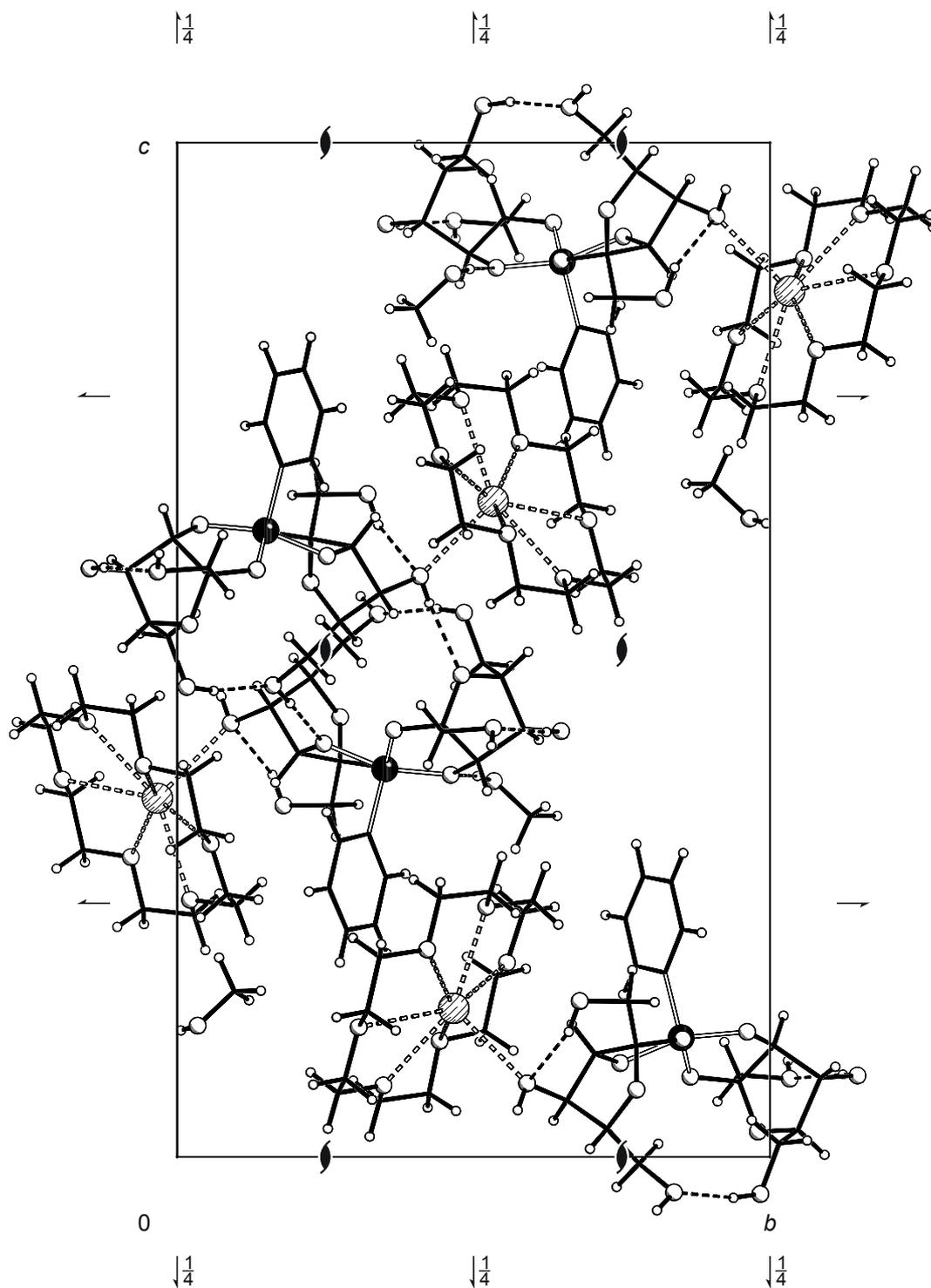


Abbildung 6.29: Die Kristallstruktur von **22** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (gestreift), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

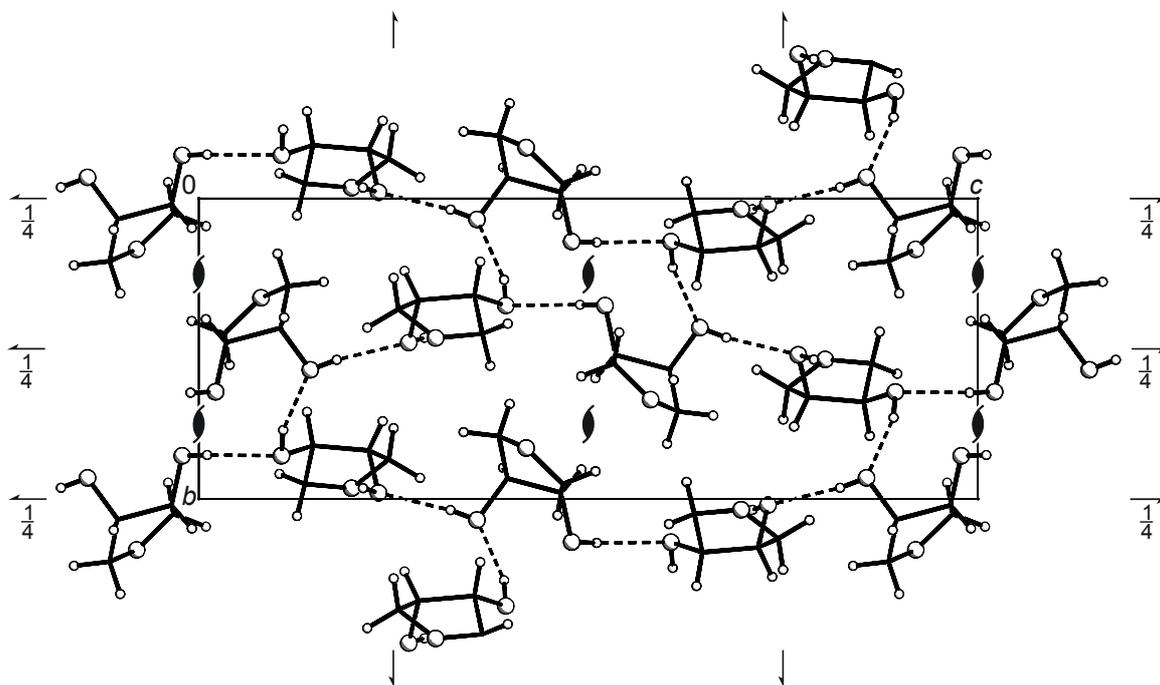


Abbildung 6.30: Die Kristallstruktur von **23** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

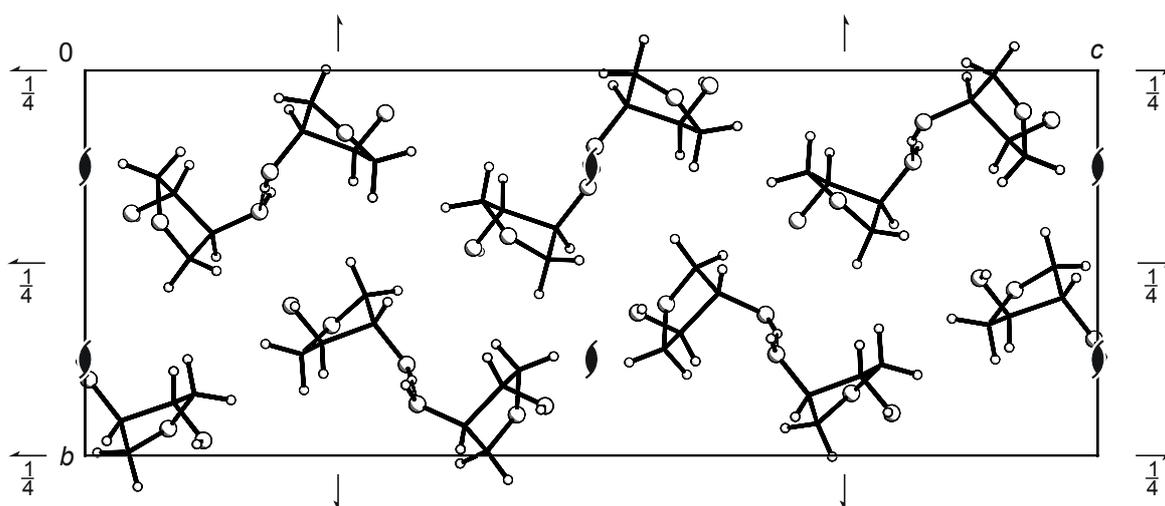


Abbildung 6.31: Die Kristallstruktur von **24** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

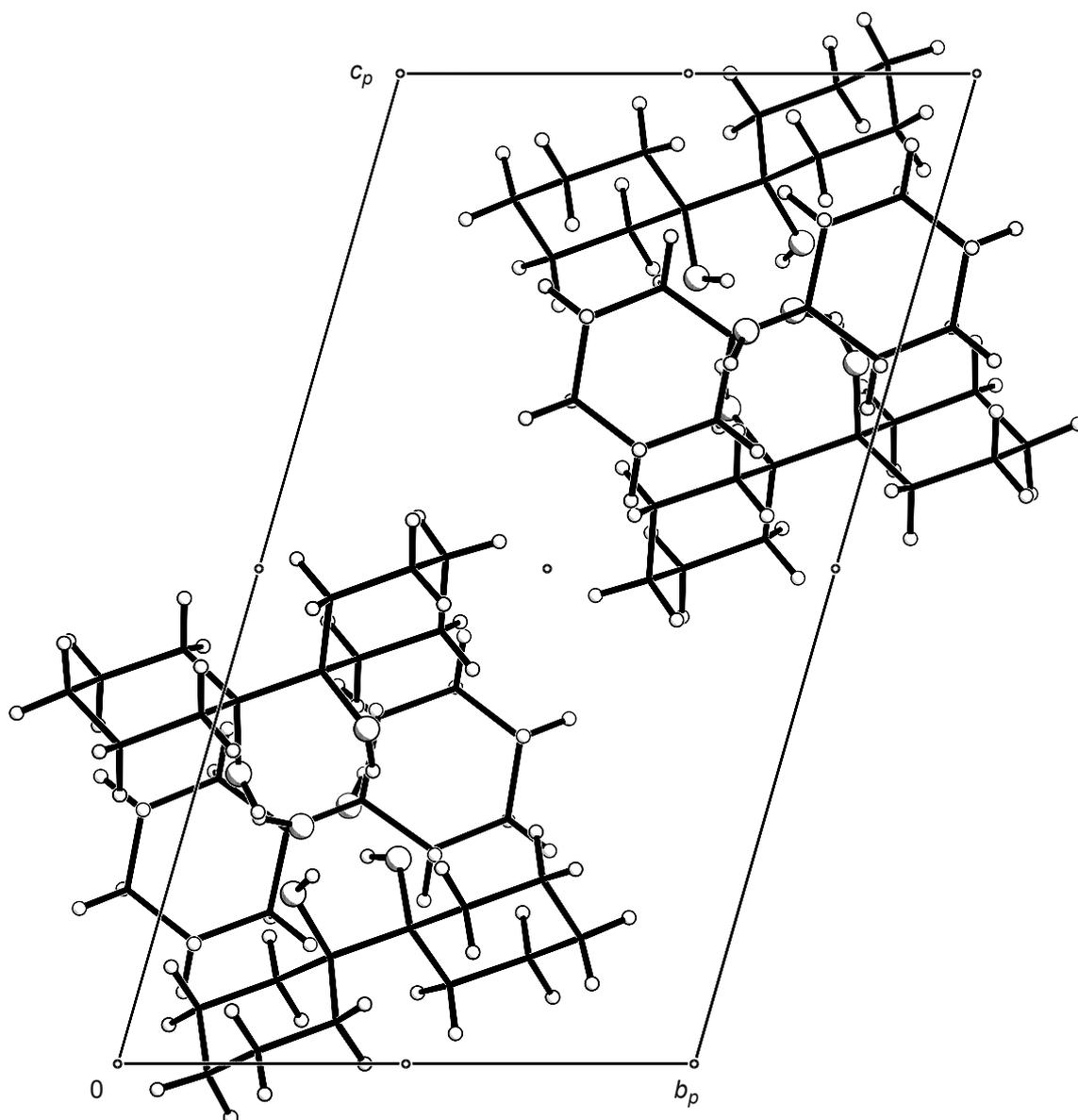


Abbildung 6.32: Die Kristallstruktur von **25** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

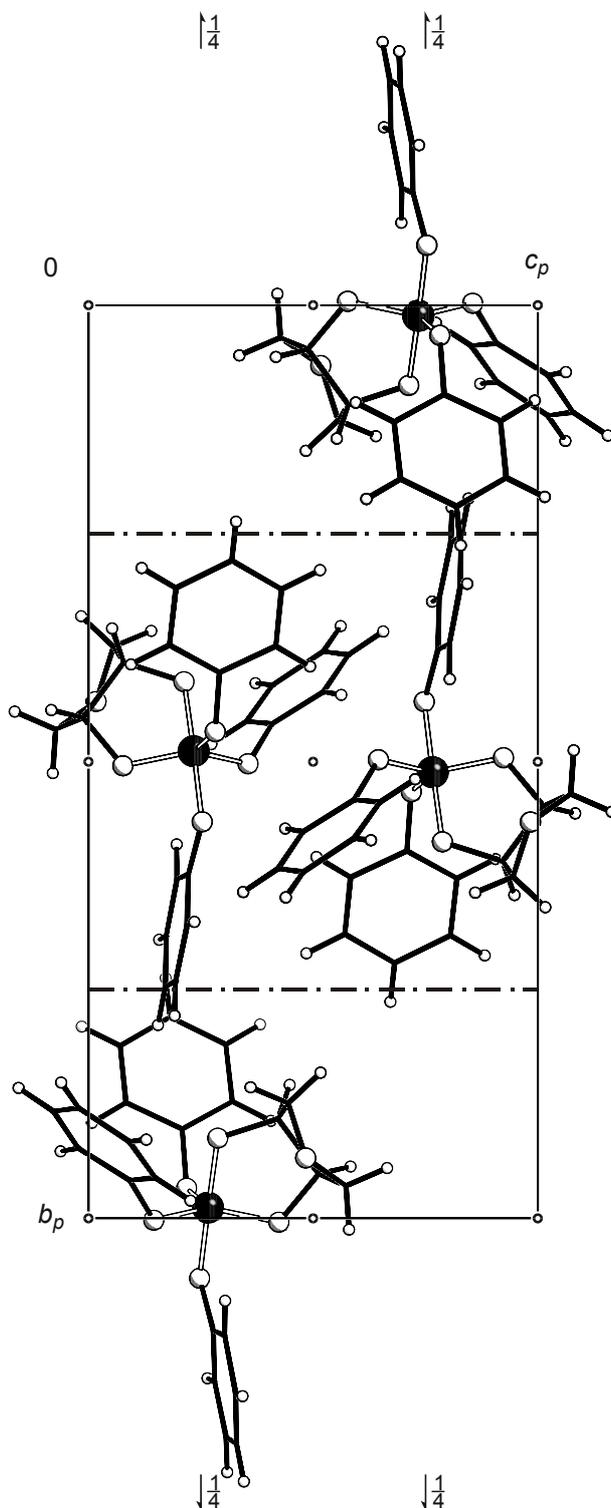


Abbildung 6.33: Die Kristallstruktur von **26** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Phosphor (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

7 Literatur

- [1] M. G. Voronkov, G. I. Zelchan, E. J. Lukevitz, *Silicium und Leben* (Übers.: A. J. Wolkonski, M. G. Voronkov; Bearb.: K. Rühlmann), Akademie Verlag, Berlin, **1975**; *Biochemistry of Silicon and Related Problems* (Hrsg.: G. Bendz, I. Lindqvist), Plenum Press, New York, **1978**; *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems* (Hrsg.: T. L. Simpson, B. E. Volcani), Springer, New York, **1981**; *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Evered, M. O'Connor), Wiley, Chichester, **1986**.
- [2] J. A. Raven, *Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc.* **1983**, *58*, 179–207; E. Epstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1994**, *91*, 11–17.
- [3] L. H. P. Jones, K. H. Handreck, *Adv. Agron.* **1967**, *19*, 107–149; M. M. Rafi, E. Epstein, R. H. Falk, *J. Plant Physiol.* **1997**, *151*, 179–207.
- [4] S. Mitsui, H. Takatoh, *Soil Sci. Plant Nutr.* **1963**, *9*, 49–53.
- [5] *abstract zu*: G. Izawa, I. Kume, *Hyogo Noka Daigaku Kenkyu Hokoku, Nogeikagaku Hen* **1959**, *4*, 13–17.
- [6] J. D. Birchall in *New Trends in Bio-inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. J. P. Williams, J. R. R. Frausto Da Silva), Academic Press, London, **1978**, 209–252.
- [7] E. Epstein, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1999**, *50*, 641–644.
- [8] E. M. Carlisle, *Science* **1972**, *178*, 619–621.
- [9] K. Schwarz, D. B. Milne, *Nature* **1972**, *239*, 333–334.
- [10] E. M. Carlisle, *Ciba Found. Symp.* **1986**, *121*, 123–139.
- [11] J. D. Birchall, A. W. Espie, *Ciba Found. Symp.* **1986**, *121*, 140–159.
- [12] J. D. Birchall, C. Exley, J. S. Chappell, M. J. Phillips, *Nature* **1989**, *338*, 146–148.
- [13] J. D. Birchall, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 351–357.
- [14] B. Quartly, G. Esselmont, A. Taylor, M. Dobrota, *Food Chem. Toxicol.* **1993**, *31*, 543–548.
- [15] F. H. Nielsen, *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* **2000**, *13*, 113–129.
- [16] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313–318.
- [17] M. Hildebrand, D. R. Higgins, K. Busser, B. E. Volcani, *Gene* **1993**, *132*, 213–218.
- [18] M. Hildebrand, K. Dahlin, B. E. Volcani, *Mol. Gen. Genet.* **1998**, *260*, 480–486.
- [19] K. Shimizu, J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1998**, *95*, 6234–6238.

- [20] N. Kroger, C. Bergsdorf, M. Sumper, *EMBO J.* **1994**, *13*, 4676–4683; N. Kroger, G. Lehmann, R. Rachel, M. Sumper, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *250*, 99–105.
- [21] D. M. Swift, A. P. Wheeler, *J. Phycol.* **1992**, *28*, 202–209; C. C. Harrison, *Phytochemistry* **1996**, *41*, 37–42.
- [22] J. N. Cha, K. Shimizu, Y. Zhou, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1999**, *96*, 361–365.
- [23] Y. Zhou, K. Shimizu, J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 825–828.
- [24] S. Mann, C. C. Perry, *Ciba Found. Symp.* **1986**, *121*, 40–58.
- [25] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 783–785.
- [26] R. Bertermann, R. Tacke, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 459–461.
- [27] S. D. Kinrade, A. M. E. Gillson, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *3*, 307–309.
- [28] a) P. J. Debye, R. V. Nauman, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 664; *J. Phys. & Colloid Chem.* **1951**, *55*, 1–9; b) S. A. Greenberg, D. Sinclair, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 435–440; c) A. Audsley, J. Aveston, *J. Chem. Soc.* **1962**, *2*, 2320–2329.
- [29] R. K. Iler, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 604–607.
- [30] G. B. Lagerstrom, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 722–736.
- [31] J. G. Vail, J. H. Wills, *Soluble Silicates. Their Properties and Uses*, Vol. I & II, Rheinhold, New York, **1952**; W. H. J. Eitel, *The Physical Chemistry of the Silicates*, 3. Aufl., Univ. of Chicago Press, Chicago, **1954**; R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell Univ. Press, Ithaca, **1955**.
- [32] D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400*, 148–160.
- [33] D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 139–151.
- [34] T. Fujiwara, K. Kurahashi, T. Kumamaru, H. Sakai, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 675–681.
- [35] C. W. Lentz, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 574–579.
- [36] J. Goetz, C. R. Masson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, *16*, 2683–2686; D. Hoebbel, G. Garzo, G. Engelhardt, H. Jancke, P. Franke, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 115–127; L. S. Dent-Glasser, E. E. Lachowski, G. G. Cameron, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1977**, *27*, 39–47.
- [37] G. Garzo, D. Hoebbel, *J. Chromatogr.* **1976**, *119*, 173–179; D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *405*, 163–166; F. F. H. Wu, J. Goetz, W. D. Jamieson, C. R. Masson, *J. Chromatogr.* **1970**, *48*, 515–520.

- [38] G. Garzo, D. Hoebbel, Z. J. Ecsery, K. Ujszaszi, *J. Chromatogr.* **1978**, *167*, 321–336; L. S. Dent-Glasser, E. E. Lachowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *3*, 393–398; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *3*, 399–402; H. P. Calhoun, C. R. Masson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *8*, 1282–1291; H. P. Calhoun, C. R. Masson, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *12*, 576–577; G. Garzo, A. Vargha, T. Szekely, D. Hoebbel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *11*, 2068–2074; T. Shimono, H. Takagi, T. Isobe, T. Tarutani, *J. Chromatogr.* **1980**, *197*, 59–70; G. Garzo, D. Hoebbel, A. Vargha, K. Ujszaszi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *9*, 1857–1861.
- [39] P. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. Van Bennekom, D. J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, *Science* **1995**, *268*, 375–376.
- [40] P.-P. E. A. De Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, L. W. Beck, P. Wagner, M. E. Davis, R. A. Van Santen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2083–2088.
- [41] D. Fortnum, J. O. Edwards, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1956**, *2*, 264–265.
- [42] E. Freund, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *7–8*, 2238–2243; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *7–8*, 2244–2249; A. Marinangeli, M. A. Morelli, R. Simoni, A. Bertoluzza, *Can. J. Spectrosc.* **1978**, *23*, 173–177; J. L. Guth, P. Caullet, P. Jacques, R. Wey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, *3–4*, 121–126.
- [43] P. K. Dutta, D. C. Shieh, *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 343–346.
- [44] J. L. Bass, G. T. Turner, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10638–10644.
- [45] H. Jancke, G. Engelhardt, M. Magi, E. Lippmaa, *Z. Chem.* **1973**, *13*, 392–393; H. C. Marsmann, *Chem. Ztg.* **1973**, *97*, 128–133.
- [46] G. Engelhardt, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 109–110; G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 17–28; R. O. Gould, B. M. Lowe, N. A. MacGilp, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, *17*, 720–721; H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch., B* **1974**, *29*, 495–499; R. K. Harris, R. H. Newman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 1204–1215.
- [47] G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 43–52; R. K. Harris, C. T. Knight, D. N. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *15*, 726–727.
- [48] C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1457–1460; R. K. Harris, J. Parkinson, A. Samadi Maybodi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2533–2534; S. D. Kinrade, J. C. H. Donovan, A. S. Schach, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1250–1252.
- [49] M. Vogt, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.

- [50] R. K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley-Interscience, New York, **1979**.
- [51] C. T. G. Knight, S. D. Kinrade, *Studies in Plant Science* **2001**, *8*, 57–84.
- [52] C. Y. Wong, J. D. Wollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 175–241.
- [53] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 541–543.
- [54] K. Benner, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1999**.
- [55] a) S. D. Kinrade, J. W. Del Nin, A. S. Schach, T. A. Sloan, K. L. Wilson, C. T. G. Knight, *Science* **1999**, *285*, 1542–1545; b) S. D. Kinrade, R. J. Hamilton, A. S. Schach, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 961–963; c) S. D. Kinrade, A. S. Schach, R. J. Hamilton, C. T. G. Knight, *Chem. Commun.* **2001**, 1564–1565.
- [56] C. L. Frye, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2496–2499.
- [57] R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1951**, *266*, 185–192.
- [58] H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1972**, *2*, 97–104.
- [59] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 873–876.
- [60] J. Evers, persönliche Mitteilung.
- [61] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 587–588.
- [62] E. U. Würthwein, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 588–589.
- [63] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1070–1071.
- [64] D. Schomburg, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 52.
- [65] J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 498–499.
- [66] W. Höhnle, U. Dettlaf-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 615–617.
- [67] R. Müller, L. Heinrich, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1943–1951.
- [68] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1205–1210.
- [69] a) J. J. Harland, R. O. Day, J. F. Vollano, A. C. Sau, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5269–5270; b) D. Schomburg, *Z. Naturforsch., B* **1982**, *37*, 195–197; c) *Z. Naturforsch., B* **1983**, *38*, 938–942.
- [70] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. N. J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, *353*, 642–644.
- [71] ausgewählte Übersichtsartikel über höher koordinierte Siliciumverbindungen: a) R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 119–235; b) S. N. Tandura, M. G.

- Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 99–189; c) W. S. Sheldrick in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, 227–303; d) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; e) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; f) D. Kost, I. Kalikhman in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, 1339–1445; g) R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273.
- [72] E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1789–1794.
- [73] W. Dilthey, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 923–930; *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1595–1600; *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 3207–3213; *Ann. Chem.* **1906**, *344*, 300–342; A. Rosenheim, W. Löwenstamm, L. Singer, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1833–1829.
- [74] R. M. Pike, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 163–172.
- [75] R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3246–3249.
- [76] E. Larsen, S. F. Mason, G. H. Searle, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 191–196.
- [77] T. Shimizutani, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3236–3238.
- [78] A. Rosenheim, O. Sorge, *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 932–939.
- [79] A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *196*, 160–176.
- [80] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756–5761.
- [81] M. L. Hoppe, R. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 283–285.
- [82] D. F. Evans, C. Y. Wong, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1131–1138.
- [83] R. Tacke, M. Penke, F. Popp, I. Richter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *5*, 1025–1028.
- [84] B. F. Matzanke in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Vol. 4, Wiley, Chichester, **1994**, 1915–1932.
- [85] G. Bavestrello, A. Ariollo, U. Benatti, C. Cerrano, R. Cattaneo-Vietti, L. Cortesogno, L. Gaggero, M. Giovine, M. Tonetti, M. Sarà, *Nature* **1995**, *378*, 974–376; R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197–3120.
- [86] S. M. Hecht, *Bioinorganic Chemistry: Carbohydrates*, Oxford University Press, New York, **1999**; J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 859–877.
- [87] B. Ernst, *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Vol. 1–2, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, Chichester, **1995**.
- [88] P. Tundo, P. Anastas, *Green Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.

- [89] A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480.
- [90] E. O. von Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1895**.
- [91] ausgewählte Übersichtsartikel über Kohlenhydrat-Metall-Verbindungen: a) S. J. Angyal, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 415–428; b) S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 113–156; c) S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1989**, *47*, 1–43; d) D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225; e) B. Gyurcsil, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [92] J. M. Bruijn, *Monosaccharides in Alkaline Medium: Isomerisation, Degradation, Oligomerisation*, Dissertation, Delft University of Technology (Niederlande), **1986**.
- [93] J. E. Godfrey, J. M. Waters, *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, *4*, 5–8; B. Hedman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3077–3083; S. Chapelle, J. P. Sauvage, J. F. Verchere, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1966–1971; J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, *623*, 801–804; W. T. Klooster, E. J. Voss, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *285*, 10–17.
- [94] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1699–1701; T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 374–376; K. M. Kim, S. C. Song, S. B. Lee, H. K. Kang, Y. S. Sohn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5764–5768.
- [95] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927; G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 291–301; R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844; S. Herdin, unveröffentlicht.
- [96] J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79; U. Piarulli, C. Floriani, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 393–429; P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 583–586; H. Junicke, C. Bruhn, D. Ströhl, R. Kluge, D. Steinborn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4603–4606; T. Tanase, S. Tamakoshi, M. Doi, M. Mikuriya, H. Sakurai, S. Yano, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 692–704; T. Tanase, H. Inukai, T. Onaka, M. Kato, S. Yano, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3943–3953.
- [97] A. Terron, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 63–88; P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *53*, 2970–2972; P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1496–1498; H. Sigel, C. P. Da Costa, R. B. Martin, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 435–461.
- [98] L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Ruedger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmalte, V. Gramlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, *11*, 1689–1701; K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, K. H. Hoppenol, V. Gramlich, L. Odier, W. Meyer, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2421–2423; M. Freytag, unveröffentlicht.

- [99] a) J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; b) A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184; c) H. Piotrowski, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1999**.
- [100] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1277–1278.
- [101] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358; P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289; T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [102] Übersichtsartikel: R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 1–71.
- [103] J. C. Pommier, R. Calas, J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, *4*, 1475–1480.
- [104] H. Meyer, J. Klein, A. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 323–328.
- [105] R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 25–37; A. W. Hanson, A. W. McCulloch, A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1450–1457; J. A. Hawari, E. J. Gabe, F. L. Lee, M. Lesage, D. Griller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 279–283.
- [106] R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 153–157.
- [107] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [108] M. Bootz, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [109] W. Sinclair, A. E. Ringwood, *Nature* **1978**, *272*, 714–715.
- [110] J. Schuhmacher, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1996**.
- [111] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4889–4891.
- [112] F. Kopp, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [113] N. Sahai, J. A. Tossel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 748–756.
- [114] K. Isele, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), **1997**.
- [115] B. E. Mitchell, P. C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 58–64.
- [116] E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter, *Chimia* **1972**, *26*, 136–139.
- [117] K. Bock, C. Pedersen, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* **1983**, *41*, 27–66.
- [118] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1983**, 19.
- [119] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**, 108.
- [120] S. Chapelle, J. F. Verchere, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4469–4482.

- [121] P. M. Collins, R. J. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, Chichester **1995**, 41.
- [122] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6244–6251.
- [123] M. Handwerk, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- [124] J. Reuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6180–6186.
- [125] N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814; M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668; M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Cryst., Sect. C* **1994**, *50*, 175–178; P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 19–22; P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1372–1378; J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1740–1748; K. Benner, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 287–292.
- [126] R. Linde, unveröffentlicht.
- [127] L. T. Kaspar, Bericht zum Forschungspraktikum Anorganische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie, **2002** (Betreuung: M. Vogt).
- [128] K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 217–236.
- [129] R. K. Harris, *NMR and the periodic table*, Academic Press, London, **1978**.
- [130] T. Kemmit, N. B. Milestone, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 93–102.
- [131] H. Marsmann in *NMR Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), *17*, Springer, Berlin, **1981**.
- [132] K. C. Kumara Swamy, R. R. Holmes, *Magn. Reson.* **1991**, *29*, 187–196.
- [133] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolithes*, Wiley, New York, **1987**.
- [134] J. V. Smith, S. C. Blackwell, *Nature* **1983**, *303*, 233–235.
- [135] H. Meerwein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *476*, 113–150.
- [136] F. E. Hahn, M. Keck, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1402–1407.
- [137] D. F. Evans, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, C. Y. Wong, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *15*, 2383–2382.
- [138] J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey, D. H. Whiffen, *Tetrahedron* **1958**, *4*, 351–360.
- [139] E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260–265.
- [140] J. C. Cobas, J. Cruces, E. Javier Sardina, MestRe-C 2.3: „Magnetic Resonance Companion NMR Data Processing Programs“, Universidad de Santiago de Compostela, **2000**.

- [141] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 481–484.
- [142] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: “A Program for the solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen, **1997**.
- [143] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR 97: “A Program for automatic solution and refinement of crystal structures”, Campus Universitario, Bari, **1997**; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [144] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structure Determination”, Universität Göttingen, **1997**.
- [145] A. L. Spek, Laboratorium voor Kristal- en Structuurchemie, Vakgroep Algemene Chemie, Universität Utrecht, **1997**; *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C* **1990**, *46*, 34.
- [146] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III: “Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations”, Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [147] E. Keller, SCHAKAL-99, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1999**.
- [148] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [149] A. Jevins, M. Straumanis, *Z. Phys. Chem., B* **1936**, *34*, 402–407; P. D. Pathak, N. G. Vasvada, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1970**, *26*, 655–658.
- [150] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 773–784.
- [151] B. Eisenmann, H. Schäfer in *Landold-Börnstein, Vol. 14* (Hrsg.: O. Madelung), Springer-Verlag, Heidelberg, **1988**, 14–15.
- [152] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152; H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71; J. Schneider, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C* **1987**, *43*, 295.
- [153] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, D. P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 36–50.
- [154] R. A. Young, A. C. Larson, C. O. Paiva-Santos, “Rietveld Analysis and Neutron Powder Diffraction Patterns“, School of Physics Atlanta, **1999**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, für wertvolle Anregungen und Diskussionen und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Vielen Dank

Christine Neumann, der guten Seele des Arbeitskreises, für ihre große Unterstützung bei all den kleinen Problemen des Alltags.

Gernot Kramer für den gemeinsamen, manchmal steinigen Weg von der allerersten Stunde unseres Chemiestudiums übers Betreuen des Ionenlottos bis zum Olymp der Promotion.

Michael Bootz, dem theoretischen Leidensgenossen, für sein Durchhaltevermögen beim Rechnen diverser Spirokieselsäureester, ein unvergessenes PC-F-Praktikum, den glücklicherweise unentgeltlichen Computerservice im Arbeitskreis, das Einrichten eines Servers, auf dem Daten sicher sind, und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Laborkollegen: Martin Oßberger dafür, dass er mich vier Monate von Südafrika aus den Unterschied zwischen Arbeit und wirklicher Arbeit spüren ließ, sowie die Lebensweisheiten um Schokolade & Baileys und dass man sich vor der 30 nicht fürchten muss – Martin Handwerk, dem Mann der Protonen, für manch tiefgründige Diskussion und Einblicke in die Blasmusik.

Tom Hoffmann für die Einsicht, dass es auch mit Anhydroerythritol ein Dimeres geben muss, seine unvergesslichen Kochkünste und sein selbst durch Habaneros nicht zu erschütterndes Wesen.

Dr. Peter Mayer und Dr. Holger Piotrowski für ihre Geduld, mich in die Geheimnisse der Röntgenstrukturanalyse einzuweihen, und ihren unglaublichen Manual-Vorrat.

Herrn Prof. Dr. J. Evers und Herrn G. Oehlinger für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme sowie ersterem auch für die Unterstützung bei der Auswertung der selbigen.

Dr. Jürgen Senker und Christian Minke für die unkomplizierte Messung zahlreicher Festkörper-NMR-Spektren.

Dr. Konstantin Karaghiosoff für die immerwährende Diskussionsbereitschaft in Fragen der NMR-Spektroskopie; ihm und Herrn Peter Mayer für die großzügig zur Verfügung gestellte Messzeit und das Programmieren der NMR-Proben. Herrn Dr. H. Lerche und der NMR-Abteilung der Pharmazie für das rasche und einwandfreie Messen von zweidimensionalen Spektren.

Herrn Dr. D. Stephenson dafür, dass mir bereits im Studium die Möglichkeiten der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie zuteil wurden und die Auswertung solcher Spektren daher kein Rätsel mehr war.

Allen weiteren Mitarbeitern der Analytikabteilung für das Messen verschiedenster Proben.

Den Forschungspraktikanten Konstantin Beyer, Katharina Fucik, Nina Gommermann, Christian Gschrei, Ludwig Kaspar und Oliver Labisch für die fleißige Mitarbeit bei der Suche nach dem „Zucker, der die Tasse löst“ sowie Irene Walz für die Motivation, es am Ende doch noch selbst zu versuchen, Monosaccharide an Silicium zu binden.

Frau R. Singer-Schülmers für die Schützenhilfe im Papierkrieg und so manches selbstgekochte Mittagessen.

Den Damen des Frauenlabors, da sie uns in den Kaffeepausen nie Kaffee oder Kuchen streitig machten.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die ständige Hilfsbereitschaft, die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre und die vielen anregenden Gespräche, Klatsch und Tratsch und so manch ehrliches Wort.

Herrn Dr. B. Tereczki für den Ansporn, zu beweisen, dass Chemie doch das Richtige war.

Den Harten Liganden für die Einsicht, dass man selbst nach fünf Jahren Pause das Fußballspielen nicht verlernt hat und orange-weiß schon immer meine Farben waren.

Martin Weigl und Dr. Steffen Weiß für absolut chemiefreie Gespräche, NEF-Fahrten und diverse Abenteuer.

Ganz besonders meiner Freundin Anna für ihre liebevolle Unterstützung, die nötige Erholung von Paris übers Nordkap und den Sarek bis aufs Eggishorn.

Meinen Eltern, die dies alles ermöglicht, und meinen Schwestern Luisa und Irene, die so manch schlummernden Ehrgeiz in mir geweckt haben.

Diese Arbeit wurde im Schwerpunktprogramm *Prinzipien der Biomineralisation* (KI 624/7-1) der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Martin Vogt
Geburtsdatum 12. Juli 1975
Geburtsort München

Schulausbildung

09.1981–07.1985 Grundschule Raubling
09.1985–07.1994 Ignaz-Günther-Gymnasium Rosenheim
07.1994 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehr-/Zivildienst

freigestellt durch Dienst im Zivil-/Katastrophenschutz beim Bayerischen Roten Kreuz

Hochschulausbildung

11.1994–05.1997 Grundstudium im Fach Chemie an der LMU München
05.1997 Diplom-Vorprüfung
05.1997–07.1999 Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU München
Nebenfach: Materialwissenschaften
07.1999 Diplom-Hauptprüfung
08.1999–02.2000 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers
Thema: *²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen wässriger Cyclodextrin-Alkalisilicat-Lösungen*
03.2000 Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 04.2000 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Berufstätigkeit

09.1999–03.2000 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
seit 04.2000 Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München