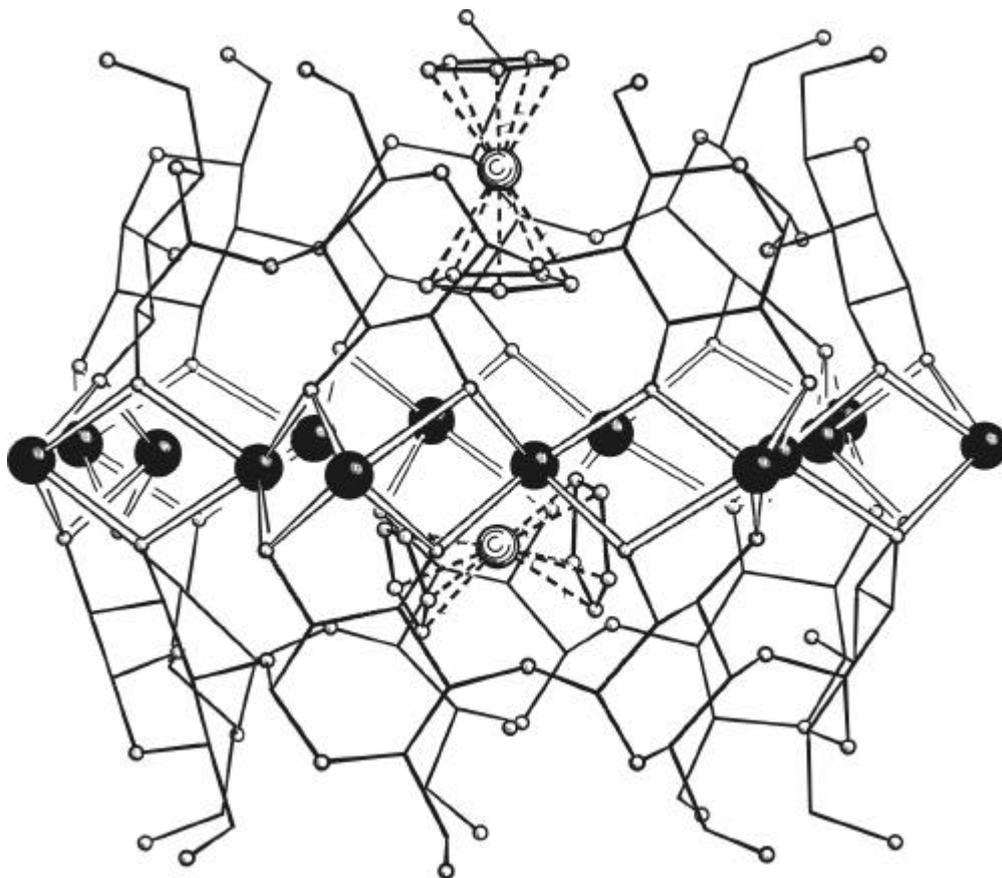


**Blei(II)- und Zinn(II)-Komplexe mit Polyolen und
 α -Hydroxycarbonsäuren sowie Blei(II)-Cyclodextrin-
Einlagerungskomplexe**



Renate Linde

2002

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

**Blei(II)- und Zinn(II)-Komplexe mit Polyolen und
a-Hydroxycarbonsäuren sowie Blei(II)-Cyclodextrin-
Einlagerungskomplexe**

Renate Linde
aus München

2002

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs.3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29.01.1998 von Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 17. 06.2002

.....

Dissertation eingereicht am 17.06.2002

1. Gutachter Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter Prof. Dr. M. Westerhausen

Mündliche Prüfung am 15.07.2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Februar 2000 bis Juni 2002 im Department anorganische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers

durchgeführt.

Meinen Eltern

Inhalt

| | |
|--|-----|
| Inhalt | i |
| Numerierte Verbindungen | iii |
| Abkürzungen und Akronyme | iii |
| | |
| 1 EINLEITUNG..... | 1 |
| 1.1 Aufgabenstellung | 5 |
| | |
| 2 ERGEBNISSE..... | 6 |
| 2.1 Blei(II)-Komplexe mit Nucleosiden..... | 6 |
| 2.1.1 Die Kristallstruktur von Kalium-bis-adenosinato(2-)-plumbat(II)-Hydrat, $K_2[Pb(AdoH_2)_2] \cdot 11 H_2O$ (1)..... | 6 |
| 2.1.2 Die Kristallstruktur von Blei(II)-adenosinat(2-)-Monohydrat, | |
| $[Pb(AdoH_2)] \cdot H_2O$ (2)..... | 7 |
| 2.1.3 Die Kristallstruktur von Blei(II)-cytidinat(2-)-Hydrat, $[Pb(CytH_2)]_2 \cdot 9 H_2O$ (3) | 8 |
| 2.2 Blei(II)-Komplexe mit Cyclodextrinen | 11 |
| 2.2.1 Die Kristallstruktur von $Ca_7[Pb_7(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot 53.41 H_2O$ (4)..... | 11 |
| 2.2.2 Die Kristallstruktur von $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot 18 H_2O$ (5) | 13 |
| 2.2.3 Die Kristallstruktur von $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 21 H_2O$ (6) | 15 |
| 2.2.4 Die Kristallstruktur von $Na_2[Na_2Pb_{10}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 29.2 H_2O$ (7)..... | 17 |
| 2.2.5 Der molekulare Aufbau von $Ca_4[Pb_8(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot x H_2O$ (8) | 19 |
| 2.3 Blei(II)-Cyclodextrinat-Einlagerungskomplexe | 20 |
| 2.3.1 Die Kristallstruktur von $Pb[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (bdc) \cdot 35 H_2O$ (9)..... | 20 |
| 2.3.2 Die Kristallstruktur von $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot Li_2(bdc) \cdot 20 H_2O$ (10) | 23 |
| 2.3.3 Die Kristallstrukturen von $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot Benzol \cdot 24 H_2O$ (11),..... | |
| $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot Toluol \cdot 20 H_2O$ (12), $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot p\text{-Xylol} \cdot 20 H_2O$ (13) | |
| und $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot Chlorbenzol \cdot 20 H_2O$ (14) | 26 |
| 2.3.4 Die Kristallstrukturen von $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (Toluol)_2 \cdot 22 H_2O$ (15) und | |
| $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot Benzol_2 \cdot 24 H_2O$ (16)..... | 33 |
| 2.3.5 Die Kristallstruktur von $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (FeCp_2) \cdot 23 H_2O$ (17) | 36 |
| 2.4 Blei(II)- und Zinn(II)-Komplexe mit a -Hydroxycarbonsäuren..... | 39 |
| 2.4.1 Die Kristallstruktur von Blei(II)- <i>rac</i> -malat(2-), $[Pb(rac\text{-mal})] \cdot 2 H_2O$ (18) | 39 |
| 2.4.2 Die Kristallstruktur von Zinn(II)- <i>rac</i> -malat(2-), $[Sn(rac\text{-mal})]_2$ (19) | 41 |
| 2.4.3 Die Kristallstruktur von Zinn(II)- <i>rac</i> -lactat(2-), $[Sn(rac\text{-lacH}_1)]$ (20) | 43 |
| 2.4.5 Die Kristallstruktur von Zinn(II)-chloro- <i>rac</i> -mandelat(1-), $[SnCl(rac\text{-amylg})]$ (21)... 45 | |
| 2.5 Die Kristallstruktur von Monochloro-tetraoxo-tri-methoxy-hexazinn(II),..... | |
| $Sn_6(\mu_3\text{-OMe})_3(\mu_3\text{-O})_4\mu_3\text{-Cl}$ (22) | 48 |
| | |
| 3 DISKUSSION..... | 50 |
| 3.1 Nucleosid-Komplexe mit Blei(II)..... | 50 |
| 3.2 Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexe | 52 |
| 3.3 Blei(II)-Cyclodextrin-Einlagerungskomplexe | 54 |
| 3.4 Blei(II)- und Zinn(II)-Komplexe mit a -Hydroxycarbonsäuren..... | 61 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.5 | Die Kristallstruktur von Monochloro-tetraoxo-trimethoxy-hexa-zinn(II), Sn ₆ (OMe) ₃ O ₄ Cl (22)..... | 64 |
| 4 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 66 |
| 5 | EXPERIMENTELLER TEIL | 68 |
| 5.1 | Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik | 68 |
| 5.2 | Geräte | 68 |
| 5.3 | Lösemittel und Reagenzien..... | 68 |
| 5.4 | Arbeitsvorschriften zur Herstellung der Komplexverbindungen 1–22 | 70 |
| 5.4.1 | Darstellung von K ₂ [Pb(AdoH ₂) ₂] · 11 H ₂ O (1)..... | 70 |
| 5.4.2 | Darstellung von [Pb(AdoH ₂)] · H ₂ O (2) | 70 |
| 5.4.3 | Darstellung von [Pb(CytH ₂) ₂] · 9 H ₂ O (3) | 70 |
| 5.4.4 | Darstellung von Ca ₇ [Pb ₇ (b -CDH ₁₄) ₂] · 53.41 H ₂ O (4)..... | 70 |
| 5.4.5 | Darstellung von Pb ₁₄ (b -CDH ₁₄) ₂] · 18 H ₂ O (5) | 71 |
| 5.4.6 | Darstellung von Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · 21 H ₂ O (6) | 71 |
| 5.4.7 | Darstellung von Na ₂ [Na ₂ Pb ₁₀ (a -CDH ₁₂) ₂] · 29.2 H ₂ O (7)..... | 71 |
| 5.4.8 | Darstellung von Ca ₄ [Pb ₈ (a -CDH ₁₂) ₂] · x H ₂ O (8)..... | 72 |
| 5.4.9 | Darstellung von Pb[Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · (bdc) · 35 H ₂ O (9)..... | 72 |
| 5.4.10 | Darstellung von [Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · Li ₂ (bdc) · 20 H ₂ O (10)..... | 72 |
| 5.4.11 | Allgemeine Arbeitsvorschrift für [Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · Benzol · 24 H ₂ O (11), [Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · Toluol · 20 H ₂ O (12), | |
| | [Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · <i>p</i> -Xylol · 20 H ₂ O (13) und | |
| | [Pb ₁₂ (a -CDH ₁₂) ₂] · Chlorbenzol · 20 H ₂ O (14)..... | 73 |
| 5.4.12 | Darstellung von [Pb ₁₄ (b -CDH ₁₄) ₂] · (Toluol) ₂ · 22 H ₂ O (15)..... | 73 |
| 5.4.13 | Darstellung von [Pb ₁₄ (b -CDH ₁₄) ₂] · (Benzol) ₂ · 24 H ₂ O (16) | 73 |
| 5.4.14 | Darstellung von [Pb ₁₄ (b -CDH ₁₄) ₂] · (FeCp ₂) · 23 H ₂ O (17)..... | 74 |
| 5.4.15 | Darstellung von Blei(II)- <i>rac</i> -malat(2-)-Dihydrat, [Pb(<i>rac</i> -mal)] · 2 H ₂ O (18)..... | 74 |
| 5.4.16 | Darstellung von Zinn(II)-malat(2-), [Sn(<i>rac</i> -mal)] ₂ (19) | 74 |
| 5.4.17 | Darstellung von Zinn(II)- <i>rac</i> -lactat(2-), [Sn(<i>rac</i> -lact)] ₂ (20)..... | 75 |
| 5.4.18 | Darstellung von Zinn(II)-chloro- <i>rac</i> -mandelat(1-), [SnCl(<i>rac</i> -amyg)] (21) | 75 |
| 5.4.19 | Darstellung von Monochloro-tetraoxo-trimethoxy-hexazinn(II), Sn ₆ (μ ₃ -OMe) ₃ -(μ ₃ -O) ₄ -μ ₃ -Cl (22) | 75 |
| 5.5 | Kristallstrukturbestimmung..... | 76 |
| 6 | ANHANG..... | 78 |
| 6.1 | Kristallisationsversuche zur Darstellung weiterer Blei(II)-Cyclodextrinat- Einlagerungskomplexen..... | 78 |
| 6.2 | Tabellarische Angaben zu den Strukturbestimmungen..... | 79 |
| 6.3 | Abbildungen der Kristallstrukturen..... | 90 |
| 6.4 | Literaturverzeichnis..... | 108 |

Numerierte Verbindungen

| | |
|--|------|
| $(K_2[Pb(AdoH_2)]_2) \cdot 22 H_2O$ | (1) |
| $[Pb(AdoH_2)] \cdot H_2O$ | (2) |
| $[Pb(CytH_2)]_2 \cdot 9 H_2O$ | (3) |
| $Ca_7[Pb_7(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot 53.41 H_2O$ | (4) |
| $Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot 18 H_2O$ | (5) |
| $Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 21 H_2O$ | (6) |
| $Na_2[Na_2Pb_{10}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 29.2 H_2O$ | (7) |
| $Ca_4[Pb_8(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot x H_2O$ | (8) |
| $Pb[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (bdc) \cdot 35H_2O$ | (9) |
| $Li_2[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (bdc) \cdot 20 H_2O$ | (10) |
| $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Benzol} \cdot 24 H_2O$ | (11) |
| $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Toluol} \cdot 20 H_2O$ | (12) |
| $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot p\text{-Xylol} \cdot 20 H_2O$ | (13) |
| $[Pb_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Chlorbenzol} \cdot 20 H_2O$ | (14) |
| $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot \text{Toluol}_2 \cdot 22 H_2O$ | (15) |
| $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot \text{Benzol}_2 \cdot 24 H_2O$ | (16) |
| $[Pb_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (FeCp_2) \cdot 23 H_2O$ | (17) |
| $[Pb(\text{rac-mal})] \cdot 2 H_2O$ | (18) |
| $[Sn(\text{rac-mal})]_2$ | (19) |
| $[Sn(\text{rac-lacH}_1)]$ | (20) |
| $[SnCl(\text{amyg})]$ | (21) |
| $[Sn_6(\mathbf{m}_3\text{-OMe})_3\text{-}(\mathbf{m}_3\text{-O})_4\text{-}\mathbf{m}_3\text{-Cl}]$ | (22) |

Abkürzungen und Akronyme

| | |
|-------------------|---|
| Ado | Adenosin |
| AnEryt | Anhydroerythrit |
| amyg | Amygdalat, Mandelat, an Carboxylatgruppen deprotoniert = 1- |
| bdc | Biphenyl-4,4'-dicarboxylat |
| bdcH ₂ | Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure |
| CD | Cyclodextrin |
| cit | Citrat, an Carboxylatgruppen deprotoniert = 3- |
| citH ₃ | Zitronensäure |
| citH ₁ | Citrat, auch an OH deprotoniert |
| Cyt | Cytidin |
| Glyc | Glycerin |
| Glc1A | Gluconsäure |
| Gly | Glycolsäure |
| IR | Infrarot-Spektroskopie |
| lac | Lactat = 1- |
| mal | Malat = 2- |
| malo | Malonat = 2- |
| male | Maleat = 2- |
| NMR | kernmagnetische Resonanz |
| O ^w | Sauerstoffatome von Wassermolekülen |
| ox | Oxalat = 2- |
| TMA | Tetra-methyl-ammonium |

1 Einleitung

Zahlreiche Beispiele belegen, daß in Gegenwart von Übergangsmetall-Ionen Polyole selbst in wäßriger Lösung mehrfach deprotoniert werden und als Chelatliganden an das Metall-Ion binden.^[1,2] Aber auch Metalle der vierten und fünften Hauptgruppen wie Silicium(IV), Germanium(IV), Blei(II), Antimon(III) und Bismut(III) bilden im Wäßrigen mit Diolen und Polyolen stabile Komplexe.^[3-5]

Erstaunlicherweise wurden jedoch erst wenige Blei(II)-Polyol-Verbindungen, in denen die Koordination durch Ausbildung von Chelatfünfringen erfolgt, strukturell charakterisiert.^[4,6] Bei der Umsetzung von Blei(II)-oxid mit Glycerin entsteht nach *Riebl et al.* ein einfaches Blei(II)-Polyolat^[6]. In der Verbindung liegen alle an Metallatome koordinierende Sauerstoffatome im verbrückenden Bindungsmodus vor, wobei zwei der drei Hydroxygruppen deprotoniert vorliegen. Konstituierendes Baumotiv in der Kristallstruktur sind Vierringe aus je zwei Blei(II)-Atomen und den Alkoxid-O-Atomen, die über gemeinsame Ecken, die Bleiatome, zu eindimensionalen Strängen verknüpft sind. Die Hydroxygruppen binden ebenfalls im verbrückenden Modus an Blei(II)-Atome und binden diese Stränge so über Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu Schichten.

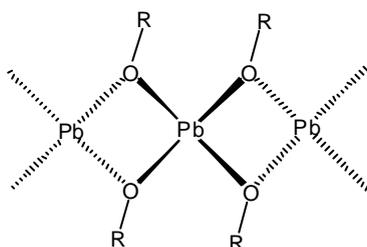


Abbildung 1. Konstituierendes Baumotiv polymerer Blei(II)-Alkoxide: über gemeinsame Ecken (Pb-Atome) verknüpfte Pb_2O_2 -Vierringe.

Eine analoge Ausbildung von Koordinationspolymeren über Pb_2O_2 -Vierringe wird auch in einfachen Blei(II)-Alkoholaten beobachtet.^[7]

Wie *Klüfers* und *Schumacher*^[4c] zeigten, lassen sich in Analogie zu Kupferpolyolato-Komplexen auch anionische Polyolato-plumbate(II) aus wäßriger Lösung erhalten. Dabei können sowohl trimere Strukturen als auch aus koordinationspolymeren Strängen aufgebaute Ketten- und Schichtstrukturen verwirklicht werden. Die Verknüpfung kann hierbei entweder wie in dem Monoglycerolat^[6] über Pb_2O_2 -Vierringe oder wie zum Beispiel mit Methyl-**a**-D-glucopyranosid als Ligand, über höher organisierte Einheiten erfolgen, in denen einfache $Pb-m-O-Pb$ -Kontakte in zwei unabhängigen Raumrichtungen bestehen^[4c].

Unter den Zuckerderivaten sind Nucleoside wegen ihrer biologischen Bedeutung von besonderem Interesse. Die Bindung von Metall-Ionen an die Nucleobase des Nucleosids ist für saure und neutrale Lösungen durch zahlreiche Beispiele belegt.^[8,9] Da die Diolfunktion des Furanosylrestes erst ab einem pH-Wert von 12 deprotoniert vorliegt^[8], ist für

die Koordination an den Furanosylrest stark alkalisches Milieu notwendig. In neueren Arbeiten^[5a,b] werden über das Kohlenhydrat koordinierende Antimon(III)- und Bismut(III)-Komplexe mit Adenosin und Guanosin als Liganden beschrieben. Während von Oxovanadium(IV) in alkalischen Lösungen analoge Bis-diolato-Komplexe mit Adenosin-5'-di- und -tri-phosphat^[10] sowie mit Guanosin-5'-Monophosphat^[11] bekannt sind, wurde von Blei(II) nur ein Adenosin-tri-phosphat-Komplex beschrieben, in dem die Koordination jedoch über Sauerstoff-Atome des Phosphatrestes erfolgt.^[12] Erst kürzlich konnte am Beispiel des Natrium-bis{inosinato(2-)}-plumbats(II)^[13] gezeigt werden, daß in alkalischer Lösung Blei(II)-Ionen an die Diolfunktion des Ribofuranosylrestes gebunden werden. Neben Bis-diolato-Komplexen wurden bisher ein dimeres Adenosinato-Oxo-Vanadat(IV)^[14] sowie ein octamerer Uridinosato-Cuprat(II)^[15] strukturell charakterisiert.

a-Hydroxycarbonsäuren wie Milch- oder Äpfelsäure spielen eine wichtige Rolle in der Atmungskette bzw. im Citrat-Zyklus, sie können aber auch als Strukturfragment der Zuckersäuren betrachtet werden. Somit stellen die in dieser Arbeit vorgestellten Blei(II)- und Zinn(II)-*a*-hydroxycarbonsäure-Komplexe **18–21** gleichzeitig Modellverbindungen für die schwerer zugänglichen Zuckersäure-Komplexe dar.

Mit Milchsäure als Ligand wurden bereits zahlreiche Metall-Komplexe strukturell charakterisiert. Für Kupfer(II)^[16–19] und Zink(II)^[20,21] sind sowohl homoleptische als auch heteroleptische Lactat-Komplexe bekannt. Mit $\text{Mn}^{\text{II}[22]}$ bzw. $\text{Mn}^{\text{III}[23]}$, $\text{V}^{\text{V}[24]}$, $\text{Al}^{\text{III}[25]}$ und $\text{Bi}^{\text{III}[26]}$ bildet Milchsäure homoleptische, mit $\text{Ni}^{\text{II}[27]}$ und $\text{Cr}^{\text{III}[28]}$ dagegen ausschließlich heteroleptische Komplexe. Die Koordination erfolgt, außer in den heteroleptischen Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexen, unter Ausbildung eines Chelatfünfringes durch die Carboxylat- und die *a*-Hydroxygruppe, welche in der Regel nicht deprotoniert vorliegt. Die einzigen Ausnahmen stellen die Dimere $\text{TMA}_3[\text{Mn}_3^{\text{III}}(\text{lacH}_1)_4\text{lac}]^{\text{[23]}}$ und $\text{K}_2[\{\text{VO}(\text{O}_2)(\text{lacH}_1)\}_2]^{\text{[24]}}$ dar. In dem Manganat(III) liegt der Ligand sowohl mit nicht deprotonierter als auch mit deprotonierter *a*-Hydroxyfunktion vor, in dem Peroxo-Vanadat(IV) koordiniert Milchsäure ausschließlich als zweifach deprotonierter Ligand. Ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungssysteme führen im Kristall häufig zur Bildung dreidimensionaler Netzwerke^[20,25], die Bildung eines Koordinationspolymers wurde dagegen bisher nur für $[\text{Bi}(\text{lac})_3]^{\text{[26]}}$ beschrieben. Durch Substitution des Methylrestes der Milchsäure durch einen Phenylrest erhält man Mandelsäure. Wie *Harata et al.*^[29] bereits 1983 zeigten, bildet Mandelsäure mit *a*-Cyclodextrin im Wäßrigen stabile Einlagerungskomplexe. Im Hinblick auf die Neigung von Zinn(II) mit *a*-Hydroxycarbonsäuren Koordinationspolymere auszubilden, wäre ein im alkalischen Milieu stabiler Zinn(II)-mandelat-Komplex eine äußerst interessante Gastkomponente. Im Gegensatz zur Milchsäure sind mit Mandelsäure als Ligand erst wenige homoleptische Metall-Komplexe strukturell charakterisiert: neben zwei dimeren Zinn(IV)-Alkyl-Mandelat-Komplexen^[30] ist noch ein Germanium(IV)-bis-Mandelat,^[31] sowie ein dimerer Peroxo-Vanadat(IV)-Komplex^[32] bekannt. Sowohl in dem Germanium(IV)- als auch

in dem Vanadium(IV)-Komplex koordiniert die Mandelsäure unter Ausbildung eines Fünfringchelates mit der Carboxylat- und der deprotonierten α -Hydroxygruppe.

Die Verlängerung des C3-Körpers der Milchsäure durch eine Carboxylat-Gruppe führt zur Äpfelsäure. Als Dicarbonsäure kann Äpfelsäure entweder als zwei- oder dreizähliger Ligand koordinieren. Als zweizähliger Ligand koordiniert Äpfelsäure wie Milchsäure unter Ausbildung eines Chelatfünfringes mit einer Carboxylat- und der α -Hydroxy-Gruppe, die zweite Carboxylat-Funktion koordiniert nicht an das Zentralmetall. Neben solchen Cobalt(II)^[33]-Nickel(II)^[34]-Molybdän(VI)^[35]-bis-Malat-Komplexen werden auch zahlreiche Bis-malato-Borsäure-Ester^[36] beschrieben. Als dreizähliger Ligand kann Äpfelsäure mit Cu^{II}^[37] oder Mn^{II}^[38] analoge Bis-malate bilden, die jedoch durch Koordination der zweiten Carboxylat-Gruppe an weitere Zentralmetalle zu Koordinationspolymeren verknüpft werden. Koordiniert die zweite Carboxylat-Gruppe an das selbe Zentralteilchen, so werden Fünf- und Sechsringchelate gebildet. Mit Vanadium(IV)^[39] und Molybdän(VI)^[40] führt dieses Koordinationsmuster zu über M₂O₂-Vierringen verknüpften Dimeren bzw. Tetrameren, mit Zink(II)^[41] und Bismut(III)^[42] werden Koordinationspolymere gebildet.

Mit Blei(II) als Zentralmetall sind erst wenige α -Hydroxycarbonsäuren-Komplexe bekannt.^[43–45] Die für Blei(II)-Alkoxide charakteristische Verknüpfung über Pb₂O₂-Vierringe führt in dem Blei(II)-citrat [Pb(citH)]_n^[44] zu einem zweidimensionalen, in dem Blei(II)-glycolat [Pb(glyH)₂]^[43] zu einem dreidimensionalen Koordinationspolymer. In dem Gluconat [Pb(Glc1AH₂)₂]^[45] werden die Blei(II)-bis-gluconat-Einheiten von der Carboxylat-Gruppe angrenzender Blei(II)-bis-gluconat-Einheiten zu Schichten verknüpft. Das Blei(II)-Ion zeigt in den genannten Verbindungen Koordinationszahlen zwischen sechs und acht, neben vier kurzen treten zusätzlich noch weitere lange Pb–O-Kontakte auf.

Mit Zinn(II) als Zentralmetall sind bereits verschiedene Komplexe mit Koordination über die Carboxylat-Funktion bekannt. So wurden verschiedene Dicarbonsäurekomplexe des Typs Sn(LH₂) mit Oxalat,^[46] Malonat^[47] und Maleat^[48] als Ligand synthetisiert. In diesen Verbindungen weist Zinn(II) verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf. Entsprechende anionische Komplexe mit einem Metall:Ligand-Verhältnis von 2:1 und Natrium und Kalium als Gegenionen sind ebenfalls bekannt. Die Oxalatokomplexe Na₂[Sn(ox)₂]^[49] und K₂[Sn(ox)₂] · H₂O^[50] weisen hierbei ebenfalls verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf, dagegen zeigen der Maleinsäurekomplex K[Sn(male)(maleH)]^[51] und der Malonsäurekomplex K₂[Sn₂(malo)₃] · H₂O^[47] trigonal pyramidale Geometrie. Ein Beispiel für Zinn(II)-Komplexe mit α -Hydroxycarbonsäuren als Ligand ist der Citronensäure-Methylester-Komplex [Sn(cit(OMe)₂H₁)]₂ · 2 MeOH^[52], in dem am Zinn(II) eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination auftritt.

Cyclodextrine (Cyclomaltoosen, CDs, Abbildung 2) ähneln in ihrem molekularen Aufbau einem hohlen Kegelstumpf (Torus). Die Anhydroglucose-Einheiten sind dabei so orientiert, daß die sekundären O2- und O3-Hydroxygruppen zur weiteren Seite (*head*) und die primären

O6-Hydroxygruppen zur engeren Seite (*tail*) des Torus gerichtet sind. Der Hohlraum im Inneren des Torus weist semipolaren Charakter auf: von den sekundären Hydroxygruppen ausgehend, weisen zunächst CH-Gruppen (C3) mit den H-Atomen nach Innen, dann glycosidische O1-Atome und danach wieder H-Atome der CH-Gruppen (C5). Die primären O6-Hydroxygruppen können um die C5–C6-Bindung rotieren.

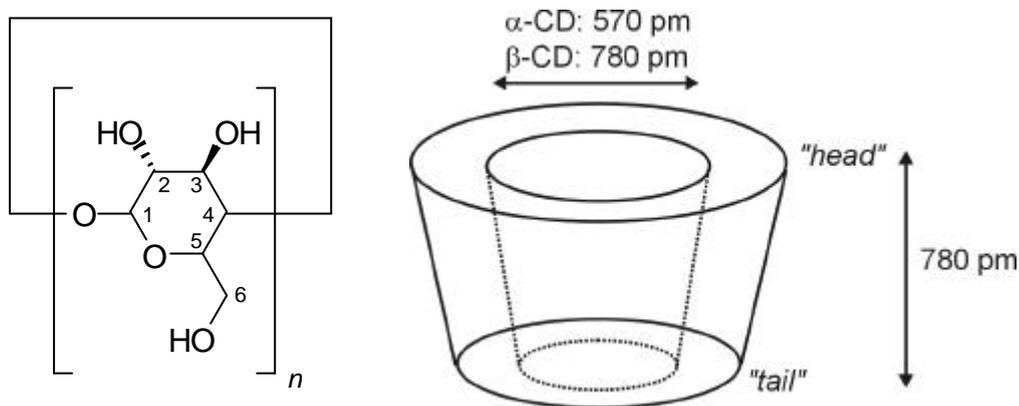


Abbildung 2. Aufbau der oligomeren, cyclischen Kohlenhydrate **a**- und **b**-CD ($n = 6$ bzw. 7).

In der bevorzugten (-)-*gauche*-Konformation (O5–C5–C6–O6) zeigen die O6-Atome nach außen, in der ungünstigeren (+)-*gauche*-Konformation weisen sie in das Innere des Torus und können mit eingelagerten Gästen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden^[57].

Alle Cyclodextrine kristallisieren als Hydrate, der Kristallwassergehalt ist von den Kristallisationsbedingungen abhängig. Während **b**-CD unverzerrt annähernd C_7 -symmetrisch kristallisiert,^[53] sind von **a**-CD auch zwei unregelmäßig ellipsoid verzerrte Hydrate strukturell charakterisiert. In dem Di- bzw. Hexa-hydrat sind zwei Anhydroglucose-Einheiten um die glycosidische Bindung nach innen gedreht und verkleinern so die Cavität.^[54]

Als Polyole sind Cyclodextrine in der Lage, mit ihren sekundären Hydroxygruppen an Metallionen zu binden und dabei mehrkernige Komplexe zu bilden. In wässrig-alkalischen Lösungen liegen dabei die koordinierenden Gruppen meist deprotoniert vor. Von Metallionen mit großer Protolyseneigung wie Bi^{III} , Sb^{III} ,^[5b] Pb^{II} ,^[4c,d] Cu^{II} ^[55] und Fe^{II} ^[56] konnten bereits zahlreiche sandwichartig aufgebaute Komplexe mit Cyclodextrinen synthetisiert werden. Wie *Klüfers* und *Schuhmacher*^[4c] am Beispiel von Blei(II)-**g**-CD-Komplexen zeigten, sind mit Blei(II) und Cyclodextrinen sowohl mehrkernige anionische Polyolato-plumbate(II) als auch Blei(II)-Polyolato-Komplexe darstellbar.

Aufgrund ihrer Fähigkeit, mit Gastmolekülen Wirt-Gast-Einlagerungskomplexe zu bilden, sind Cyclodextrine geeignete Modelle für Enzyme. Es wurden bereits eine Vielzahl verschiedenster Cyclodextrin-Gast-Komplexe strukturell charakterisiert. Die eingelagerten Gäste reichen von Krypton über Alkohole, Fettsäuren und kleine Aromaten bis zu langkettigen Alkanen, Azofarbstoffen, Iod-Polyanionen und sogar metallorganischen Verbindungen^[57]. Wenn das Gastmolekül zu klein ist um den gesamten Hohlraum

auszufüllen, kann zusätzlich noch Wasser miteingelagert werden^[55b] oder aber der Gast statistisch fehlgeordnet vorliegen.^[58,59]

Kamitori *et al.*^[60] beschreiben zwei Varianten eines **a**-CD-Einlagerungskomplexe mit Biphenyl-4,4'-Dicarbonsäure als Gast. In beiden 2:1-Komplexen liegt der Wirt in der „*head-to-head*“-Anordnung vor, die eingelagerten Biphenyl-4,4'-Dicarbonsäure-Moleküle bilden jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen zu den primären O6-Hydroxygruppen des Wirts, sondern Gast-Kristallwasser-Gast Wasserstoffbrückenbindungen aus. In beiden Formen entspricht die Packung der Doppeltori dem „*channel type*“.

Obwohl für kleine, aromatische Gäste mit polaren Substituenten (NO₂, NH₂, CO₂H, OH) eine Reihe von Strukturen bekannt ist^[57], liegen für die Einlagerung unpolarer 1- bzw. 1,4-substituierte Benzol-Derivate in Cyclodextrinen, abgesehen von gaschromatographischen Untersuchungen,^[61] nur theoretische Arbeiten^[62] vor. Benzolderivate wie Toluol oder Chlorbenzol werden gemäß Berechnungen sowohl in **a**-CD als auch in **b**-CD senkrecht zur Cyclodextrin-Ebene eingelagert, dabei dringen die Gäste in **a**-CD-Komplexen deutlich weniger tief in die Cavität ein als in entsprechenden **b**-CD-Komplexen.

Mit **a**-CD als Wirt sind viele Beispiele für Bis-CD-Metallocen-Komplexe bekannt,^[63,64] für **b**-CD wurden jedoch erst wenige Strukturen von Bis-CD-Metallocen-Komplexen beschrieben^[59]. In dem (**a**-CD)₂Ferrocen-Komplex^[63] liegt das **a**-CD als *head-to-head*-Dimer vor, allerdings sind die Cyclodextrinringe in jedem Dimer um ca. 130 pm gegeneinander verschoben. Der in das Dimer eingelagerte Gastkomplex Ferrocen ist um 42° gegen die sechszählige Drehachse der **a**-Cyclodextrinringe geneigt. In den (**b**-CD)₂Ferrocenium-Kation-Einlagerungskomplexen mit Mesitylen und Biphenyl als Liganden^[59] bildet **b**-CD regelmäßige *head-to-head*-Dimere aus. Die in die Dimere eingelagerten Eisen(II)-Ionen zeigen jedoch eine statistische Fehlordnung, so daß die C-Atome der Liganden, die PF₆⁻-Anionen und die Kristallwassermoleküle nicht lokalisiert werden können.

1.1 Aufgabenstellung

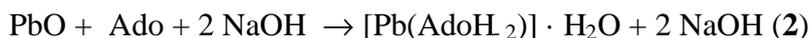
Im Rahmen dieser Arbeit sollten drei Themenkomplexe untersucht werden. Auf vorausgegangenen Untersuchungen aufbauend^[13,4c] sollten weitere Blei(II)-Polyolato-Komplexe mit Nukleosiden und Cyclodextrinen als Liganden strukturell charakterisiert werden. Ein weiterer Schwerpunkt war die Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von bisher unbekanntem Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexen mit polaren und unpolaren aromatischen Gastmolekülen. Ferner sollten Komplexe von **a**-Hydroxycarbonsäuren mit Blei(II) und Zinn(II) als Zentralmetall untersucht werden. Besonders Interesse galt dabei der Bildung von über M₂X₂-Vierringe verknüpften Koordinationspolymeren.

Für zwei der vier Kalium-Atome wurden je zwei halbbesetzte Lagen zugelassen. Für sieben fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen und die Summe der Besetzungsfaktoren jeweils zu 1 verfeinert. Es wurden nur die Schweratome Blei^{II} und Kalium anisotrop verfeinert.

Die Umgebung der vierfach koordinierten Pb-Atome ist verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal (Winkel $O_{ax}-Pb1-O_{ax} = 153.0(6)$, $O_{ax}-Pb2-O_{ax} = 151.4(5)$, $O_{eq}-Pb1-O_{eq} = 90.3(7)^\circ$, $O_{eq}-Pb2-O_{eq} = 89.7(6)^\circ$). Die mittleren Abstände zu den axialen O-Ligandatomen sind mit 242 ± 2 pm in beiden Bis-diolato-plumbat(II)-Einheiten um ca. 20 pm länger als die zu den äquatorialen O-Atomen. Das stereochemisch aktive Elektronenpaar belegt jeweils einen Platz in der Äquatorebene und ist parallel zu den Purin-Resten ausgerichtet. Der mittlere Torsionswinkel $O2-C2-C3-O3$ in den Ribofuranosylringen beträgt $44 \pm 3^\circ$ (Standardabweichung des Mittelwerts) ($(O211-C211-C311-O311) = 42(3)^\circ$, $(O221-C221-C321-O321) = 45(2)^\circ$, $(O232-C232-C332-O332) = 47(3)^\circ$, $(O242-C242-C342-O342) = 44(2)^\circ$). Alle Ribofuranosylringe (mit der Aufstellung $O4n-C1n-C2n-C3n-C4$) liegen mit C2 in exo- und C3 in endo-Stellung vor. Die mittleren Faltungparameter der Chelatfünfringe betragen $\bar{Q}_2 = 32.8 \pm 26$ pm bei $\bar{J}_2 = 259.8 \pm 59^\circ$ (Ringe in der Aufstellung $Pb1-O2n-C2n-C3n-O3$).

2.1.2 Die Kristallstruktur von Blei(II)-adenosinat(2-)-Monohydrat, $[Pb(AdoH_2)] \cdot H_2O$ (2)

Wird Adenosin äquimolar mit Blei(II)-oxid in 1M Natronlauge umgesetzt, so erhält man farblose Lösungen. Erst durch Zugabe von zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid konnten nach Sättigen mit Ethanol farblose Plättchen von **2** erhalten werden.



2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Blei(II)-adenosinat in der asymmetrischen Einheit. Es wurden nur die Schweratomlagen anisotrop verfeinert. Die zweifach deprotonierten Adenosin-Moleküle bilden mit Blei(II)-Ionen ein kettenförmiges Koordinationspolymer aus endlosen Bändern gegeneinander versetzter Blei(II)-Nukleosid-Einheiten. Die nächste Umgebung der Blei(II)-Ionen entspricht derjenigen in den PbO-Modifikationen. Jedes Blei(II)-Ion wird von vier Alkoxid-O-Atomen koordiniert, wobei jedes der Diolat-O-Atome im verbrückenden Modus vorliegt. Die Pb-O-Abstände variieren zwischen 261(3) pm und 228(3) pm (in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle), der mittlere Pb-O-Abstand beträgt 239 ± 1 pm (Standardabweichung des Mittelwerts). Die Pb- m_2 -O-Pb-Vierringe sind entlang der O-O-Achse geknickt ($(O31-Pb-O21^i-Pb^i) = -19.7(12)$, $(O21-Pb-O31^{ii}-Pb^{ii}) = 18.2(11)$). Der Pb-Pb-Abstand beträgt ca. 380 pm.

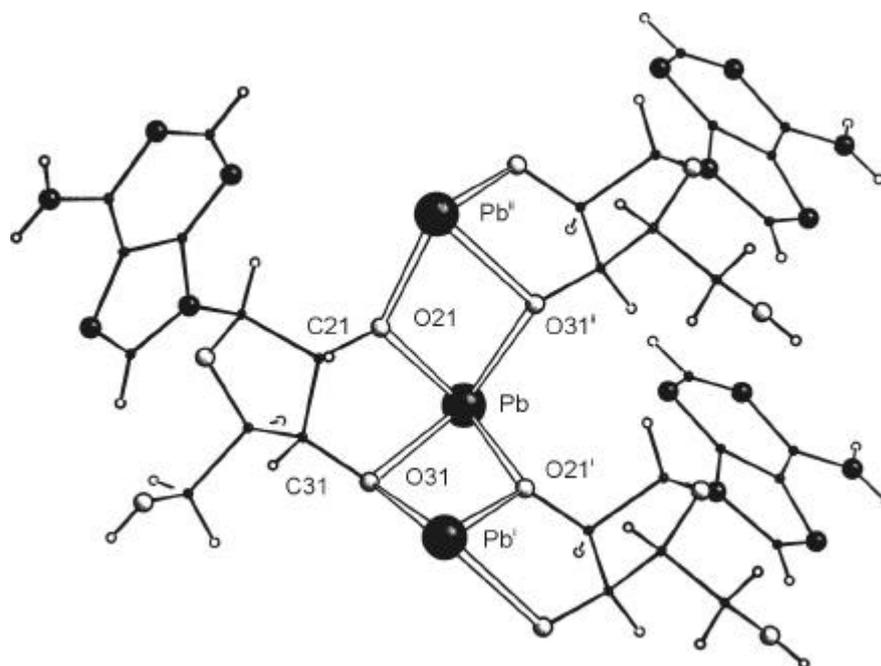
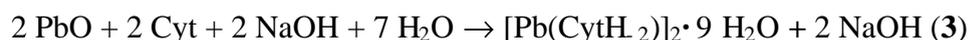


Abbildung 4 SCHAKAL-Darstellung des Koordinationspolymers in **2**. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; N: schwarz, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $-x, -0.5 + y, 2 - z$; ⁱⁱ = $-x, 0.5 + y, 2 - z$.

Das stereochemisch aktive Elektronenpaar ist wie in **1** parallel zu den Purin-Resten ausgerichtet. Der C31-*endo* gefaltete Ribosylrest liegt in einer *E*-Konformation vor, der Torsionswinkel O21–C21–C31–O31 beträgt 38(4)°. Der Faltungsparameter des Chelatfünfrings beträgt $Q_2 = 33.6(38)$ pm bei $j_2 = 297(5)^\circ$ (Ring in der Aufstellung Pb1–O21–C21–C31–O31).

2.1.3 Die Kristallstruktur von Blei(II)-cytidinat(2-)-Hydrat, $[\text{Pb}(\text{CytH}_2)]_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Die Umsetzung von Blei(II)-oxid, Cytidin und Natriumhydroxid in Wasser im Verhältnis 1:1:2 führt zu weißen Suspensionen. Durch Überschichten des Filtrats mit Ethanol erhält man nach drei Wochen farblose Nadeln von **3**:



3 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit zwei Blei(II)-Ionen in der asymmetrischen Einheit. Der Besetzungsgrad von vier fehlgeordneten Kristallwasser-Lagen wurde jeweils auf eins verfeinert. Mit Ausnahme der Kristallwasser-O-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert.

Die Struktur von **3** läßt sich auch als Blei(II)-bis-cytidinato(2-)-plumbat(II) beschreiben, in dem zwei Blei(II)-bis-diolato-Einheiten von Pb2 verbrückt werden.

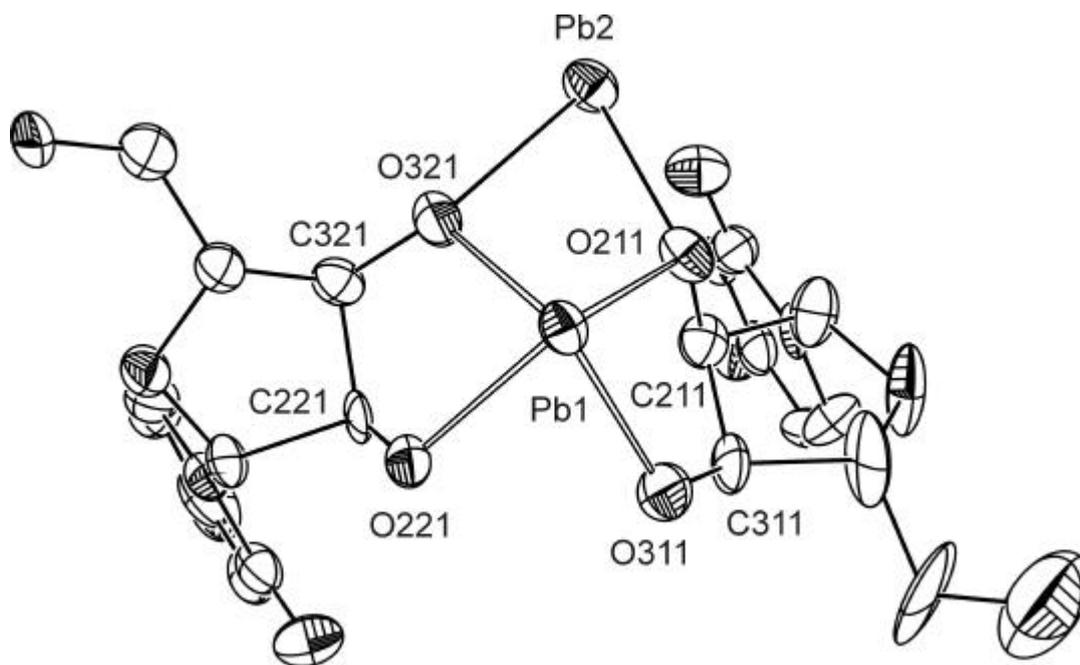


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit in **3** (oben), Wasserstoffatome nicht dargestellt; 5 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; SCHAKAL-Darstellung der PbO-Schraube (unten).



Es entsteht ein kettenförmiges Koordinationspolymer, das entlang [001] eine schraubenartige Struktur ausbildet. In den Kanälen zwischen den Blei-Nukleosid-Schrauben befinden sich Kristallwasser-Moleküle. Die Blei(II)-Atome sind in Form eines vierstrahligen Sterns angeordnet (Abbildung 6), dessen Spitzen jeweils von den verbrückten Pb2-Atomen gebildet werden; die Purinreste sind propellerartig parallel zu den freien Elektronenpaaren der Blei-Atome ausgerichtet. Die Umgebung der vierfach koordinierten Pb-Atome ist quadratisch-pyramidal. Das Pb1-Atom wird unter Ausbildung von Chelatfünfringen von den O2/O3-Atomen zweier gegenüberliegender Diolato(2-) -Einheiten koordiniert. Die Verknüpfung der Pb2-Atome erfolgt über Ausbildung von Pb1- μ_2 -O-Pb2-Vierringen. Der Chelatwinkel beträgt am Pb1-Atom im Mittel $70.7 \pm 0.2^\circ$. Die Winkel O211-Pb1-O221 und O311-Pb1-O321 betragen $109.8(2)$ bzw. $113.6(2)$. In **3** liegen zwei unterschiedliche Pb₂O₂-Vierringe vor, die entlang der O-O-Achse geknickt sind:

$(O311-Pb1-O221-Pb2) = 24.9(3)^\circ$, $(O211-Pb1-O321-Pb2) = 25.8(2)^\circ$. In jedem Vierring treten vier verschiedene Pb-O-Abständen auf.

Tabelle 1 Pb-O- und mittlere Pb-Pb-Abstände [pm] in den Pb₂O₂-Vierringen in **3**; in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle; Symmetrieschlüssel: ¹ = $-0.5 + y$, $1.5 - x$, $-0.25 + z$.

| | | | |
|----------|----------|-----------------------|-------------|
| Pb1–O211 | 235.3(7) | Pb1–O221 | 237.1(6) |
| Pb2–O211 | 228.5(7) | Pb2–O221 ⁱ | 229.6(7) |
| Pb2–O321 | 247.3(7) | Pb2–O311 ⁱ | 238.8(7) |
| Pb1–O321 | 231.8(7) | Pb1–O311 | 232.7(7) |
| Pb1–Pb2 | 365±1 | Pb1–Pb1 ⁱ | 380.41±0.04 |

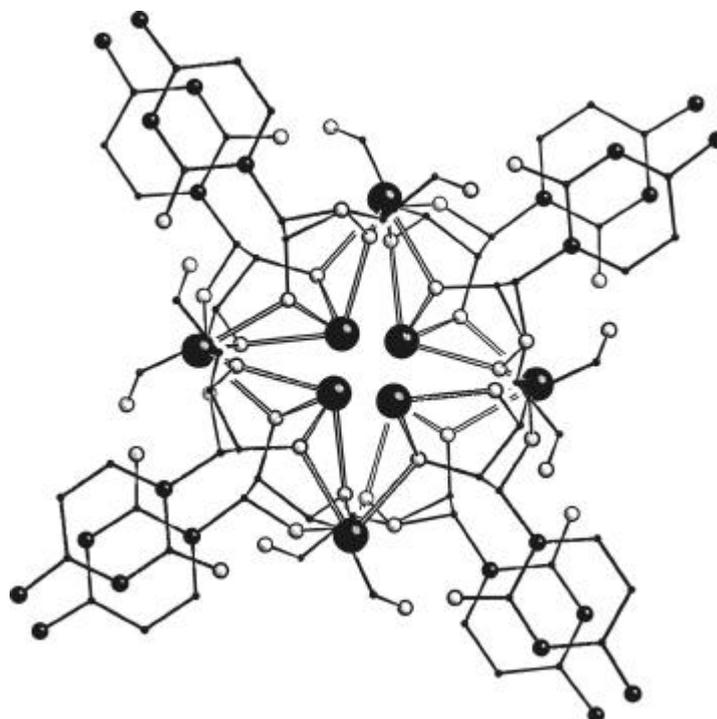


Abbildung 6. SCHAKAL-Darstellung des Koordinationspolymers in **3** in der Aufsicht. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; N: schwarz, mittel; C: schwarz, klein; Wasserstoffatome nicht dargestellt.

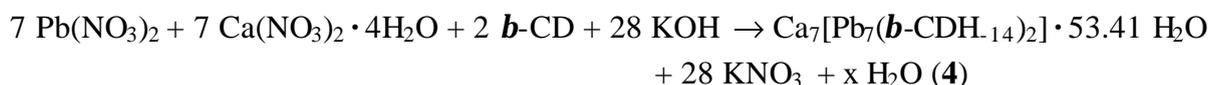
Die Torsionswinkel $O2n-C2n-C3n-O3n$ in den Ribofuranosylringen (11) und (21) betragen $41.6(9)^\circ$ und $37.0(11)^\circ$. Die Faltungparameter der Chelatfünfringe (11) und (21) betragen $Q_2(11) = 37.5(9)$ pm bei $j_2(21) = 230.7(12)^\circ$ bzw. $Q_2(21) = 34.1(9)$ pm bei $j_2(21) = 250.9(11)^\circ$ (Ringe in der Aufstellung Pb1–O2n–C2n–C3n–O3n).

2.2 Blei(II)-Komplexe mit Cyclodextrinen

2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_7[\text{Pb}_7(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot 53.4 \text{ H}_2\text{O}$ (4)

In Anlehnung an Versuche von *Schumacher*^[4c] erhält man bei der Umsetzung von Blei(II)-nitrat, Calciumnitrat und **b**-Cyclodextrin in stark alkalischer Lösung, und anschließender Eindiffusion von Ethanol farblose Plättchen. Bei Verwendung von Natronlauge erhält man, wie bereits von *Schumacher* beschrieben^[4c], Kristalle mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Strukturuntersuchungen führten allerdings nicht zu einem befriedigenden Ergebnis da Calcium- und Natrium-Ionen statistisch auf den „Calciumlagen“ auf der Innenseite des Doppeltorus fehlgeordnet sind und der Abstand zwischen Blei(II)-Lagen benachbarter Doppeltori zu gering ist.

Bei Verwendung von Kaliumhydroxid als Base erhält man dagegen dünne Plättchen von **4**:



Nach Messung der Kristalle bei Raumtemperatur gelingt die Strukturlösung in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$. Es wurden nur die Blei(II)-Atome anisotrop verfeinert. Acht fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden unterbesetzt, für zwei Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen und der Besetzungsgrad auf jeweils insgesamt eins verfeinert. Alle fehlgeordneten Kristallwasser-O-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

In Kristallen von **4** baut das cyclische Oligosaccharid Cyclomaltoheptaose als vierzehnfach deprotonierter Ligand nach bekanntem Prinzip mit Blei(II)- und Calcium(II)-Ionen einen sandwichartigen Mehrkernkomplex auf. Die Cyclodextrinringe bilden *head-to-head*-Dimere, wobei die Cyclodextrinringe eines Doppeltorus nicht gegeneinander verschoben sind. Bezogen auf die Blei-Ebene beträgt der Öffnungswinkel des Torus $67 \pm 4^\circ$ ¹. Die Blei(II)-Ionen koordinieren unter Ausbildung von Chelatfünfringen an die sekundären O2- und O3-Atome jeder Anhydroglucose-Einheit. Die Blei(II)- und Calcium(II)-Ionen sind alternierend in Form eines siebenstrahligen Sterns angeordnet. Die Calcium(II)-Ionen werden oktaedrisch von vier Alkoxid-O-Atome der jeweils benachbarten Anhydroglucose-Einheiten ($d_{\text{Ca-O}2/3} = 232(3) \text{ pm}$) und zwei innerhalb und außerhalb des Torus befindlichen Kristallwasser-Molekülen ($d_{\text{Ca-O}9} = 249(13) \text{ pm}$) koordiniert. Der mittlere Abstand der koordinierenden Wasser-O-Atome im Inneren des Doppeltorus beträgt zueinander $360 \pm 14 \text{ pm}$. Die Pb-O-Abstände variieren in

¹ Der Öffnungswinkel eines Cyclodextrins ist der Mittelwert der Ebenen durch $C(2n)$ - $C(3n)$ - $C(5n)$ - $O(5n)$ zu der durch die Atomlagen der Metallatome definierten Ebene (Ebenen durch besagte Atome sind solche mit kleinstem Fehlerquadrat). Dieser Winkel entspricht etwa dem Öffnungswinkel eines dem Torus angepaßten Kegelstumpfs.

Kristallen von **4** zwischen 245(17) pm und 223(16) pm. Der Mittelwert aller Pb-O-Abstände beträgt 234 ± 7 , die Pb-Ca-Abstände betragen im Mittel 364 ± 3 pm.

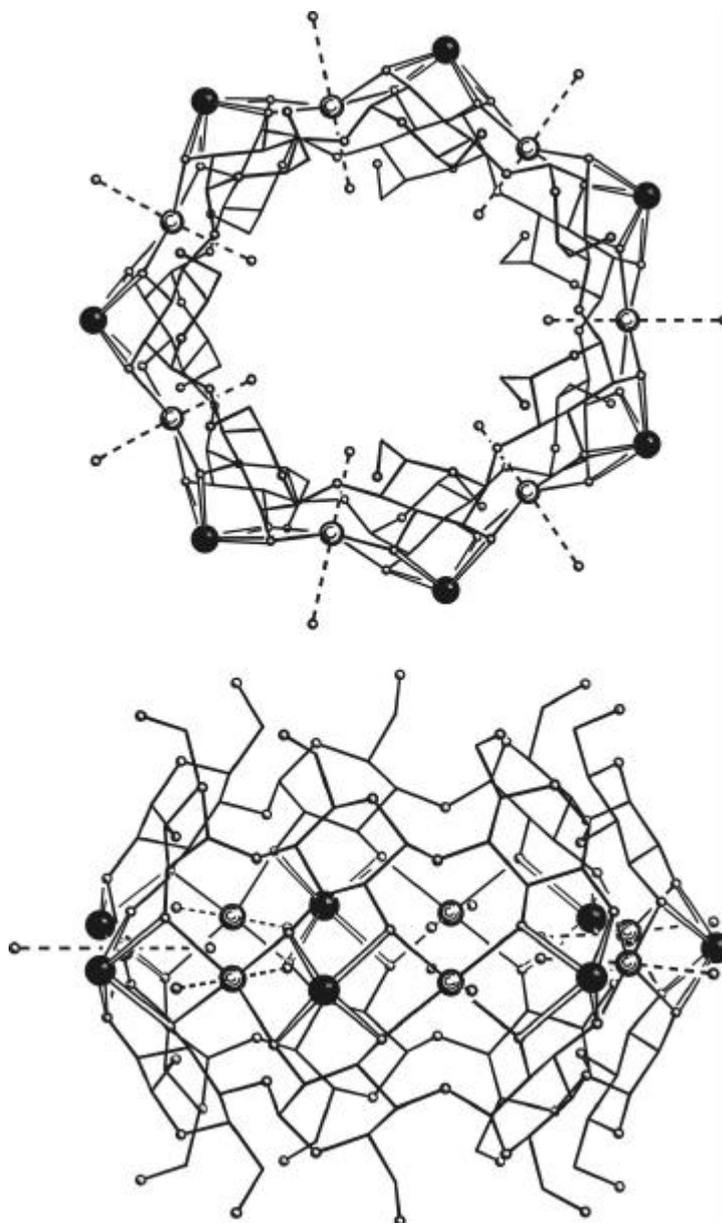


Abbildung 7. Molekülstruktur von **6** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; Ca: schraffiert, mittel; O: weiß, klein; C-Atome nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

Mutterlaugen der Verbindungen **4** zeigen im ¹³C-NMR-Spektrum nur einen Signalsatz für den Liganden **b**-CD. Die Komplexverbindung weist für die C-Atome C1 bis C4 einen CIS von im Mittel 5 ppm auf. Im ¹H-NMR-Spektrum werden mögliche Komplex-Signale von den sehr intensitätsstarken unverschobenen Signalen des freien Liganden verdeckt, so daß keine Aussagen über ¹H-Verschiebungen möglich sind.

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Spektren stark alkalischer, wäßriger Lösungen von **b**-CD und der Mutterlauge von **5**. Angegeben sind chemische Verschiebungen in ppm, es gilt $\Delta = d(\text{b-CD}) - d(\mathbf{4})$.

| | C1 | C4 | C3 | C2 | C5 | C6 |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|
| b -CD | 102.5 | 81.8 | 73.9 | 72.5 | 72.9 | 61.1 |
| 5 | 107.6 | 88.5 | 78.6 | 76.3 | 73.2 | 61.2 |
| Δ | -5.1 | -6.9 | -5.3 | -3.8 | | |

2.2.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{14}(\text{b-CDH}_{14})_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Durch Diffusion von Ethanolämpfen in wäßrige Lösungen aus **b**-Cyclodextrin, Blei(II)-nitrat und Kaliumhydroxid erhält man farblose Stäbchen gemäß:



5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Mit Ausnahme der Pb-Atome wurden alle Atomlagen isotrop verfeinert. Für zwei gesplittete Kristallwasser-O-Atome wurde der Besetzungsgrad jeweils auf insgesamt eins verfeinert.

Wie in **4** liegen auch hier Doppeltori mit vierzehnfach deprotonierten Cyclodextrinringen vor, die Cyclodextrinringe sind jedoch gegeneinander verschoben. Die Doppeltori sind entlang [100] gestapelt, wobei zwei benachbarte Stapel entlang [100] jeweils gegeneinander um ca. 12° verkippt sind. Die Blei-Ebenen der Stapel sind gegen die *b*-Achse um ca. 3° gekippt. Der Öffnungswinkel der Cyclodextrinringe beträgt $74 \pm 3^\circ$.

Alle Alkoxid-O-Atome binden im verbrückenden Modus an insgesamt vierzehn Blei(II)-Atome. Dabei werden alle Positionen der einander gegenüberliegenden Anhydroglucose-Einheiten ebenso wie die dazwischen liegenden Plätze von Bleiatomen besetzt. Aus der alternierenden Folge der Blei(II)-Atome auf Innen- und Außenseite des durch O2- und O3-Atome aufgespannten Bandes resultiert eine Anordnung der Blei(II)-Atome in Form eines siebenstrahligen Sterns. Die äußeren Blei(II)-Atome sind wie in **4** Teil zweier fünfgliedriger Chelatringe, während die inneren Blei(II)-Atome außer von den vier Alkoxid-O-Atome der jeweils benachbarten Anhydroglucose-Einheiten zusätzlich von zwei O1-Atomen ($\bar{d}_{\text{Pb-O1}} = 321 \pm 7$) koordiniert werden.

Der mittlere Abstand der Pb-Atome entlang des siebenstrahligen Sterns beträgt 382 ± 3 pm, die inneren Pb-Atome haben einen mittleren Abstand von 466 ± 10 pm zueinander. Der Innendurchmesser des Doppeltorus beträgt unter Berücksichtigung der Raumerfordernis der nach innen gerichteten freien Elektronenpaare ($r(\text{Pb}^{2+}) = 200$ pm) ~ 660 pm. Im Inneren der Doppeltori befinden sich keine Kristallwasser-Moleküle. Nur das O6-Atom O661 weist in das Innere des Cyclodextrinringes.

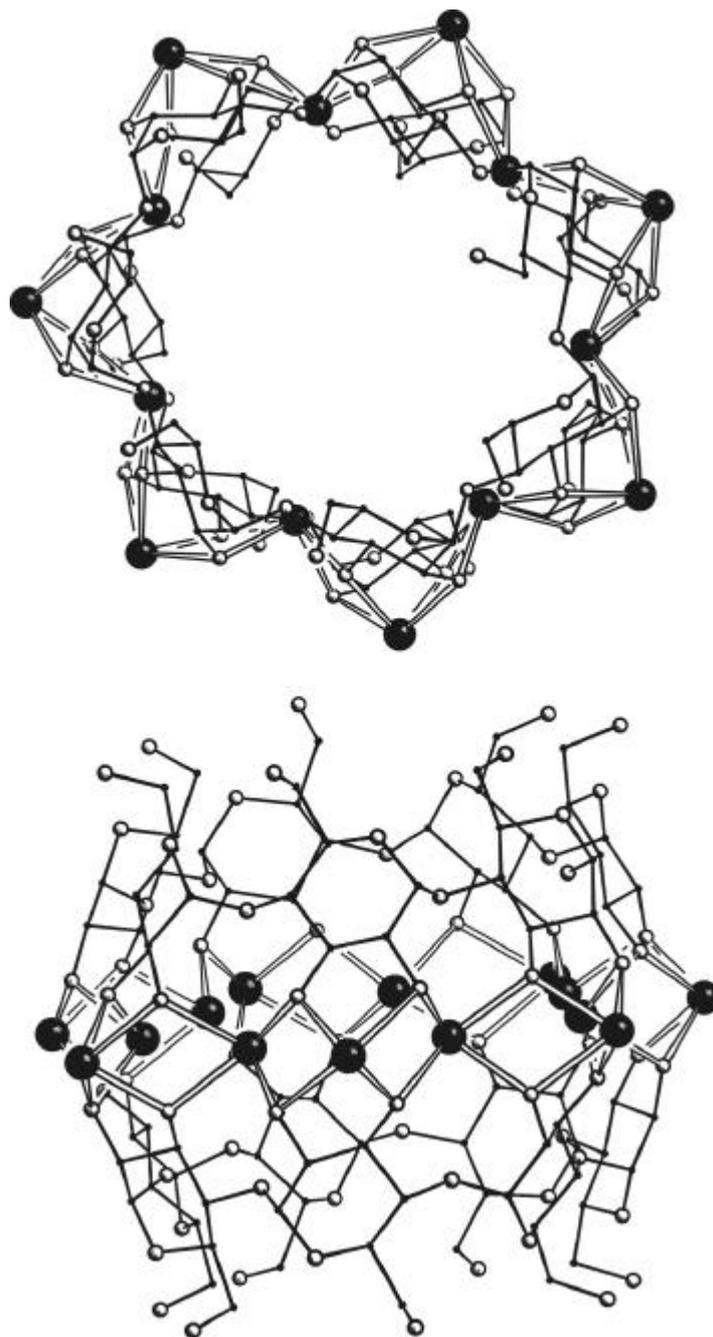


Abbildung 8. Molekülstruktur von **5** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Mutterlaugen der Verbindungen **5** zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für den Liganden **b**-CD. Die Komplexverbindung weist für die C-Atome C1 bis C4 einen CIS von im Mittel 5 ppm auf. Im ^1H -NMR-Spektrum werden mögliche Komplex-Signale von den sehr intensitätsstarken unverschobenen Signalen des freien Liganden verdeckt, so daß keine Aussagen über ^1H -Verschiebungen möglich sind.

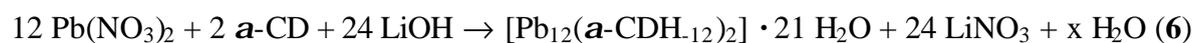
Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Spektren stark alkalischer, wäßriger Lösungen von **b**-CD und der Mutterlauge von **5**. Angegeben sind chemische Verschiebungen in ppm, es gilt $\Delta = d(\mathbf{b}\text{-CD}) - d(\mathbf{5})$.

| | C1 | C4 | C3 | C2 | C5 | C6 |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|
| b -CD | 102.5 | 81.8 | 73.9 | 72.5 | 72.9 | 61.1 |
| 5 | 107.3 | 87.6 | 79.1 | 76.1 | 73.0 | 61.4 |
| Δ | -4.8 | -5.8 | -5.2 | -3.6 | | |

Kristalle von **5** erhält man auch durch Umsetzung von frisch gefälltem Blei(II)-hydroxid mit **b**-Cyclodextrin ohne Basenzugabe. Allerdings ist die Löslichkeit des Blei(II)-**b**-Cyclodextrin-komplexes in wäßrig neutralen Lösungen sehr gering. In ^{13}C -NMR-Spektren von frisch gefälltem Blei(II)-hydroxid und **b**-CD ist kein CIS zu beobachten.

2.2.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Setzt man Pb(II)-nitrat mit **a**-Cyclodextrin und Lithiumhydroxid im Verhältnis 6:2:24 um, so erhält man durch Eindiffusion von Ethanol farblose Prismen von **6**.



6 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $I222$. Für die C6- und O6-Atome der Anhydroglucose-Einheit 2 wurden Split-Lagen zugelassen, der Besetzungsgrad wurde auf insgesamt 1 verfeinert. Die Split-Lagen wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Elf unterbesetzte Kristallwasser-O-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor auf insgesamt acht Lagen verfeinert.

Die wie in **5** gebildeten Doppeltori sind exakt entlang $[010]$ gestapelt, wobei die einzelnen Stapel anders als in **5** nicht gegeneinander verkippt sind. Die Anhydroglucose-Einheiten der Cyclodextrinringe sind nur leicht gegeneinander verschoben. Die O6-Atome O61 und O62 weisen in das Innere des Cylcodextrinringes ($d_{\text{O61-O61 oben}} = 520 \text{ pm}$; $d_{\text{O61-O61 gegenüber}} = 1335 \text{ pm}$; $d_{\text{O62-O62 oben}} = 554 \text{ pm}$; $d_{\text{O62-O62 gegenüber}} = 1377 \text{ pm}$), die O63 und die Split-Lage O621 nach außen.

6 zeigt eine starke Verzerrung der Doppeltori entlang der c -Achse ($d_{\text{Pb2-Pb2}^{\text{ii}}} = 859.8(1) \text{ pm}$, $d_{\text{Pb3-Pb3}^{\text{i}}} = 1246.5(1) \text{ pm}$, $d_{\text{Pb3-Pb3}^{\text{iii}}} = 750.3(1)$, $d_{\text{Pb4-Pb4}^{\text{i}}} = 1147.5(3) \text{ pm}$). Der Doppeltorus nimmt eine schwach gewellte Konformation ein, die Atomlagen für Pb3 und Pb2 sind in ihrer Höhe innerhalb eines Torus entlang der Stapelrichtung versetzt ($\sim 70 \text{ pm}$ bei Pb3).

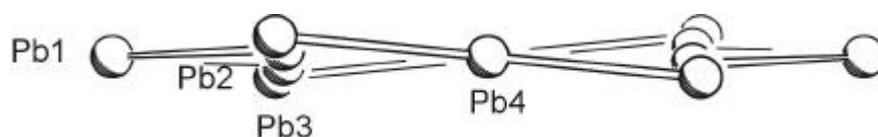


Abbildung 9. Gewellter Pb_{12} -Ring in Seitenansicht.

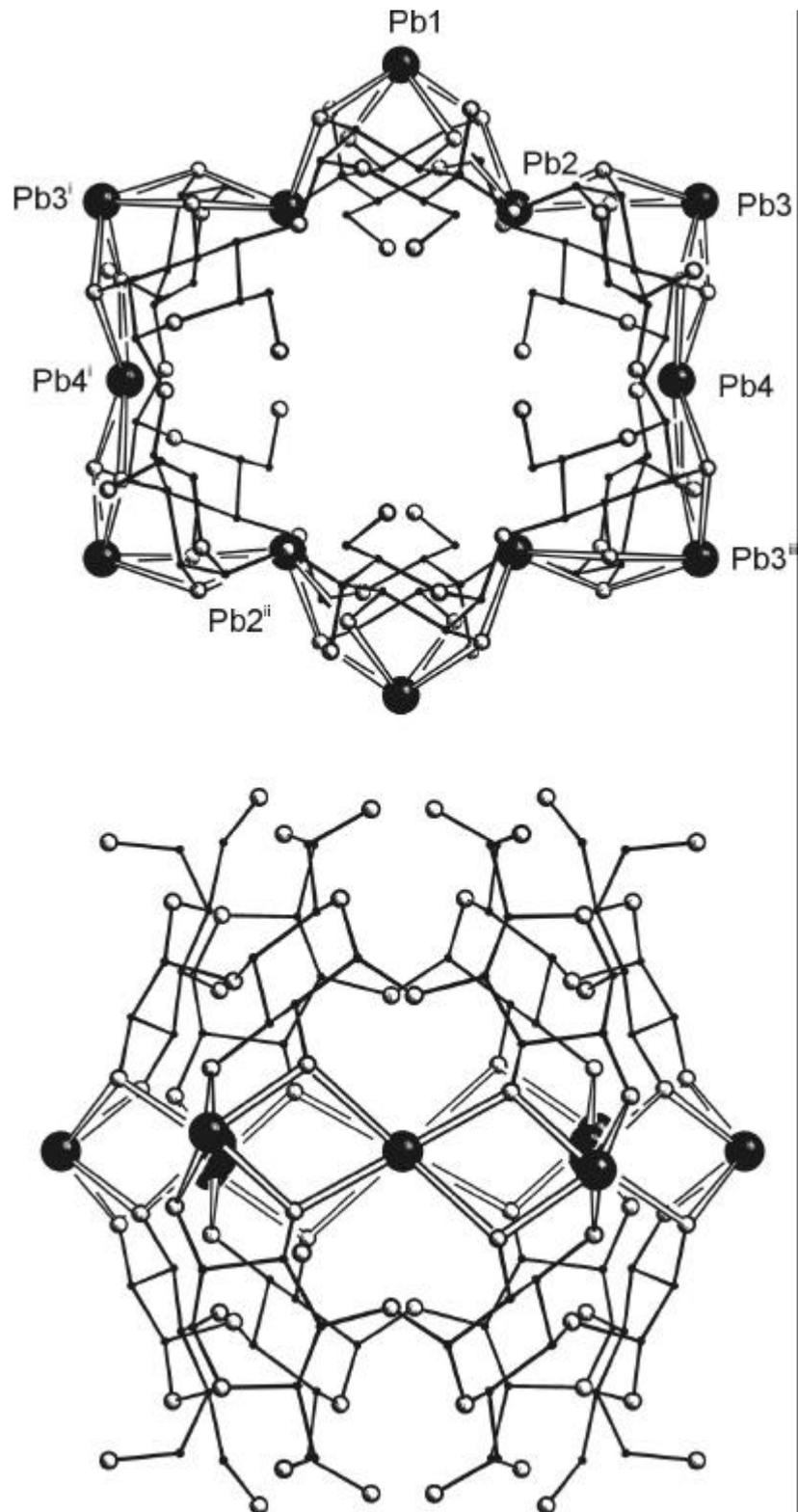


Abbildung 10. Molekülstruktur von **6** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Pbⁱⁱ: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; Wasserstoffatome nicht dargestellt; Symmetriechlüssel: ⁱ = $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ = $1 - x, y, -z$; ⁱⁱⁱ = $1 - x, 1 - y, z$.

Aufgrund der starken Verzerrung der Tori zeigen die Cyclodextrinringe keinen einheitlichen Öffnungswinkel. Stattdessen treten drei charakteristische Anhydroglucose-Blei-Winkel (Winkel zwischen den C2n–C3n–C5n–O5n-Ebenen der Anhydroglucose-Einheiten und der

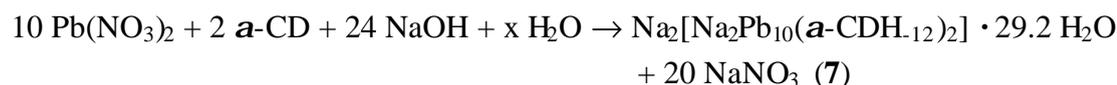
Blei-Ebene) auf (Winkel: Anhydroglucose 1–Pb = 61.2(8)°, Anhydroglucose 2–Pb = 72.6(7)°, Anhydroglucose 3–Pb = 74.2(9)°, Öffnungswinkel = 69±7°). Der stumpfste Winkel kann dabei an der Anhydroglucose 1, deren sekundäre Hydroxygruppe in den Cyclodextrinring zeigt beobachtet werden.

Die Koordination der inneren und äußeren Blei-Atome entspricht der in **5** beschriebenen. Die Pb–O_{2/3}-Abstände variieren zwischen 255(1) pm und 225(1) pm, der mittlere Pb–O_{2/3}-Abstand beträgt 235±10 pm. Aufgrund der Verzerrung der Tori besitzen die inneren Blei-Atome Pb² und Pb⁴ unterschiedliche Umgebungen: während Pb² auf der Verbindungslinie der einander gegenüber liegenden O₁-Atome liegt, weist Pb⁴ nach außen ($\bar{d}_{\text{Pb-O1}} = 319 \pm 5$ pm). Der äußere Pb–Pb-Abstand liegt im Mittel um 381±3 pm. Der Innendurchmesser des Doppeltorus beträgt unter Berücksichtigung der Raumerfordernisse der nach innen gerichteten freien Elektronenpaare ($r(\text{Pb}^{2+}) = 200$ pm) in Längsrichtung ca. 747 pm und in der Diagonalen (Pb²–Pb^{2ⁱⁱ}) ca. 460 pm. Im Inneren der Tori befinden sich fehlgeordnete Kristallwasser-Moleküle.

6 kristallisiert aus Lösungen, die einen Überschuss an Cyclodextrin enthalten. Die Verbindung **6** scheint also nicht wie **5** infolge der hohen Blei(II)-Konzentration, sondern in einem kooperativen Prozeß neben freiem Cyclodextrin zu entstehen.

2.2.4 Die Kristallstruktur von Na₂[Na₂Pb₁₀(*a*-CDH₁₂)₂] · 29.2 H₂O (**7**)

Setzt man Pb(II)-nitrat mit *a*-Cyclodextrin und Natriumhydroxid im Verhältnis 6:2:40 um, so erhält man durch Sättigen mit Ethanol farblose Plättchen von **7**.



7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I*2. Für die Atome C₆₁₁ und O₆₁₁ sowie für drei fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad auf jeweils insgesamt eins verfeinert wurde; eine Kristallwasser-Lage wurde unterbesetzt. Alle fehlgeordneten Kristallwassermoleküle wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Mit Ausnahme der Split-Lagen und der Kristallwasser-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert.

Die analog zu **6** aufgebauten Doppeltori sind entlang [010] gestapelt; dabei werden die Doppeltori-Schichten durch je zwei symmetrieeerzeugte, verzerrt oktaedrisch koordinierte Na₂-Atome über das O-Atom O₂₃₁ des einen und O₆₁₂ des benachbarten Torus miteinander verknüpft ($d_{\text{Na}_2\text{-O612}} = 231 \pm 1$ pm, $d_{\text{Na}_2\text{-O231}} = 277 \pm 2$ pm). Die restlichen Koordinationstellen des Na₂-Atoms werden durch Kristallwasser abgesättigt (Abbildung 11). Das Natrium-Atom Na₁ besetzt eine Lage auf der Innenseite des Doppeltorus. Neben den O₂- und O₃-Atomen koordiniert noch ein im Inneren des Doppeltorus liegendes Kristallwasser-Molekül an Na₁,

das dadurch quadratisch-pyramidale Umgebung besitzt ($\bar{d}_{\text{Na1-O}} = 237 \pm 7$ pm). Die Pb-O-Abstände variieren in Kristallen von **7** zwischen 255.5(11) pm und 219.7(10) pm. Der Mittelwert aller Pb-O_{2/3}-Abstände beträgt 235 ± 9 pm. Die Pb-Pb-Abstände betragen im Mittel 382 ± 3 pm; der Pb-Na1-Abstand beträgt 363 pm.

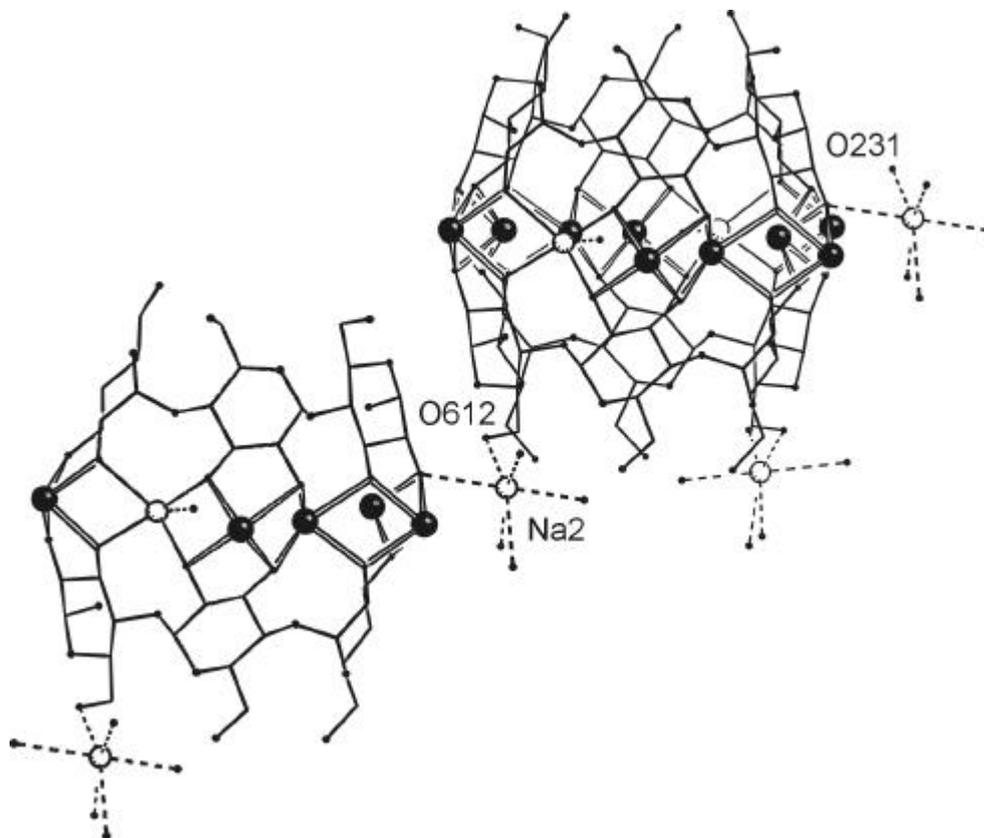


Abbildung 11. Verknüpfung der Doppeltori in **7**. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; Na⁺: weiß, groß, O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

Die Verbindung **7** zeigt wie **6** eine starke Längsverzerrung der Tori. Während die inneren Blei-Atome Pb3 und Pb4 wie in **6** auf der Verbindungslinie der koordinierenden O1-Atome liegen ($\bar{d}_{\text{Pb-O1}} = 326 \pm 8$ pm), weist das eingebaute Na1-Atom in das Innere des Cyclodextrinringes.

Der Doppeltorus nimmt eine schwach gewellte Konformation ein, die Atomlagen für Pb1 und Pb2 bzw. Pb3 und Pb4 sind in ihrer Höhe innerhalb eines Torus entlang der Stapelrichtung geringfügig versetzt. Die Cyclodextrinringe sind bei einem Öffnungswinkel von $75 \pm 4^\circ$ leicht gegeneinander verschoben. Im Inneren der Tori befinden sich Kristallwasser-Moleküle.

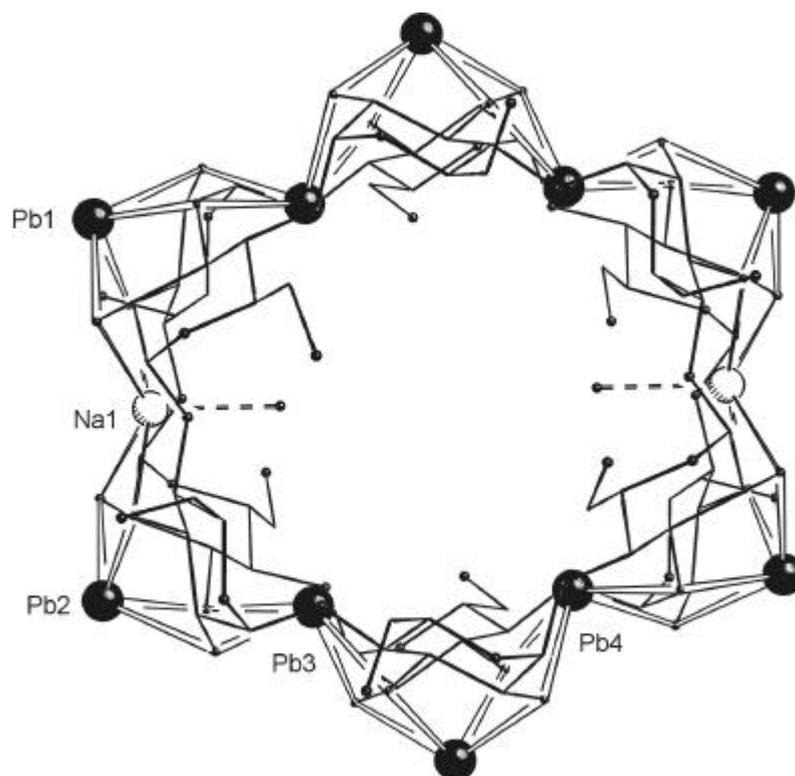


Abbildung 12. Molekülstruktur von **7** in der Aufsicht ohne Na2-Atome. Pb^{II}: große Kugeln, schwarz, Na⁺: weiß, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

2.2.5 Der molekulare Aufbau von $\text{Ca}_4[\text{Pb}_8(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Durch Sättigen wässriger Lösungen von α -Cyclodextrin, Blei(II)-nitrat, Calciumnitrat und Kaliumhydroxid mit Ethanol erhält man farblose, stark lichtbrechende Prismen von **8**. Strukturuntersuchungen an mehreren Kristallen führten nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Die Strukturverfeinerung führte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ zu einem R-Wert von ~ 0.30 . Somit ist eine Diskussion der Bindungslängen nicht möglich.

Die Doppeltori sind entlang $[001]$ gestapelt, dabei sind die Stapel wie in **5** jeweils leicht gegeneinander verkippt. Aus der Anordnung der Blei- und Calcium-Ionen ergibt sich ein entlang $[010]$ verzerrter sechsstrahliger Stern. Vier der sechs Lagen auf der Innenseite des Doppeltorus werden von Calcium-Ionen, die übrigen zwei inneren Lagen von Blei-Ionen besetzt. Die restlichen sechs Blei-Ionen koordinieren wie in **7** unter Ausbildung von Cheltfünfringen. Die Calcium-Ionen werden wie in **4** von vier Alkoxid- und zusätzlich von je zwei Kristallwasser-O-Atomen oktaedrisch koordiniert.

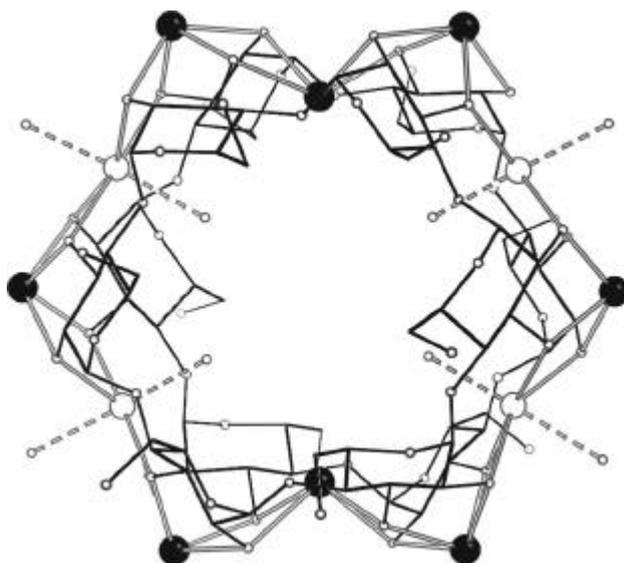
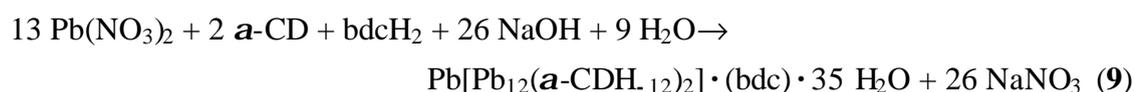


Abbildung 13. Der molekulare Aufbau von **8** in der Aufsicht. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; Ca: ungefüllt, groß; O: weiß, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

2.3 Blei(II)-Cyclodextrinat-Einlagerungskomplexe

2.3.1 Die Kristallstruktur von $\text{Pb}[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (\text{bdc}) \cdot 35 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Setzt man Pb(II)-nitrat mit α -Cyclodextrin, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure und Natriumhydroxid im Verhältnis 6.4 : 2 : 1 : 40 um, so erhält man farblose Prismen von **9**:



9 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Mit Ausnahme der Kristallwasser-O-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert.

Die wie in **6** aufgebauten Doppeltori liegen nicht isoliert vor, sondern werden über das dreizehnte Blei(II)-Atom zu Strängen von Koordinationspolymeren verknüpft (Abbildung 15). Die Packung der entlang [001] verlaufenden Stränge entspricht dem *herringbone type*. Innerhalb eines Stranges zeigen die miteinander verknüpften Doppeltori ein Zickzack-Muster; die Pb-Ebenen sind um ca. 155° gegeneinander geneigt. Im Inneren jedes Doppeltorus befindet sich, senkrecht zur Blei-Ebene ausgerichtet, ein zweifach deprotoniertes Biphenyl-4,4'-dicarboxylat.

Der Doppeltorus nimmt wie in **9** eine schwach gewellte Konformation ein, die Längsverzerrung der Tori ist mit $d_{\text{Pb}2\text{-Pb}10} = 1230.6(1) \text{ pm}$ und $d_{\text{Pb}10\text{-Pb}8} = 748.1(1) \text{ pm}$ jedoch schwächer ausgeprägt als in **6**. Die Cyclodextrinringe sind ebenso wie in **6** nur leicht gegeneinander verschoben.

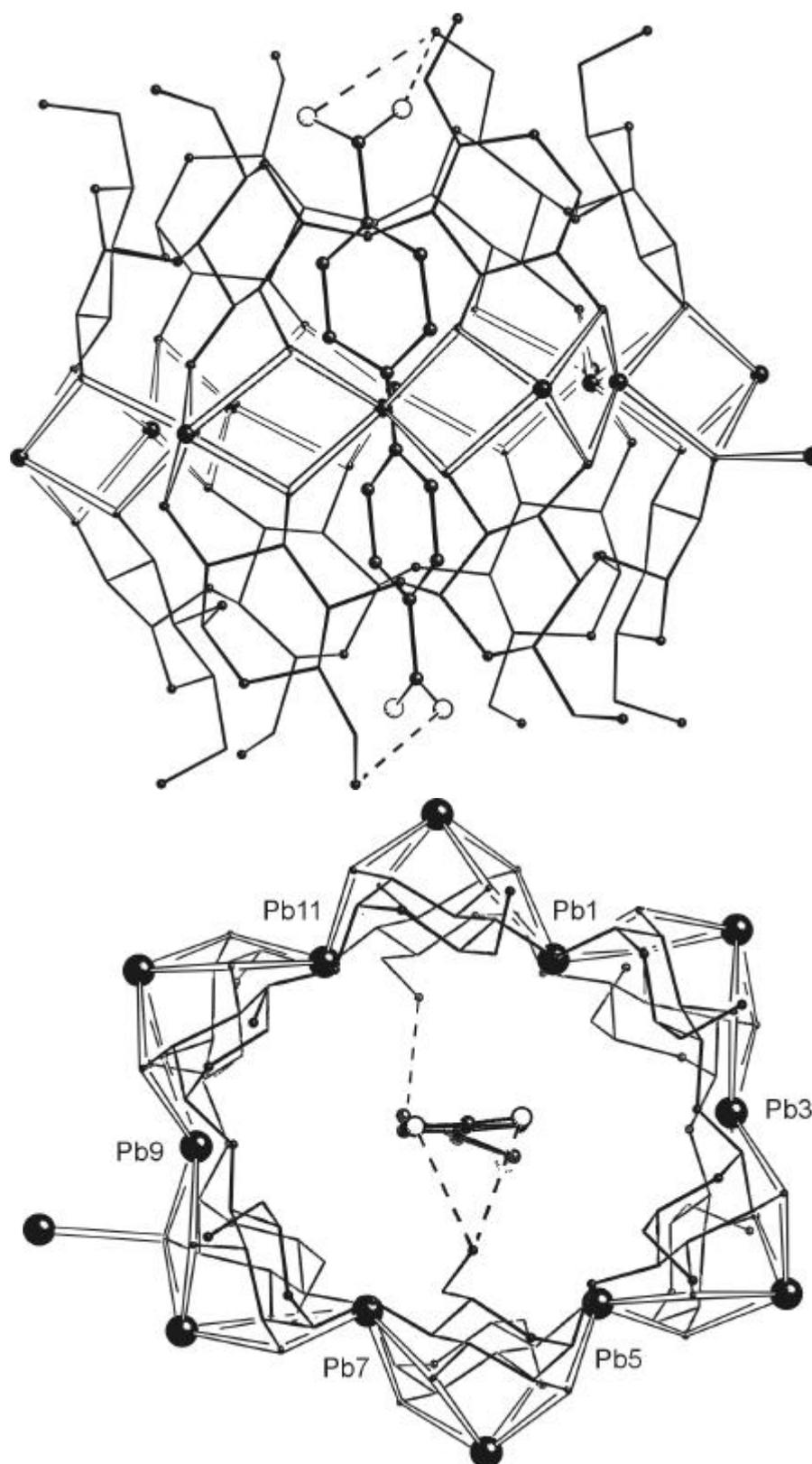


Abbildung 14. Molekülstruktur von **9** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: O: weiß, mittel; C: schwarz, mittel; Wasserstoffatome nicht dargestellt; Donor-Akzeptor wechselwirkung: gestrichelt; Öffnungswinkel: $74 \pm 3^\circ$.

Die O6-Atome O661 und O652 weisen in das Innere des Cyclodextrinringes und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Carboxylat-O-Atomen O10 und O20 des Gastes aus ($d_{O661-O10} = 274.5(2)$ pm, $d_{O632-O2} = 312.1(3)$, $d_{O632-O20} = 323.3(2)$ pm). Der Winkel zwischen den Phenylring-Ebenen des bdc beträgt $22.4(10)^\circ$, der Torsionswinkel der Carboxylat-Gruppen zu den Phenylringen an O10 $5(3)^\circ$ bzw. an O20 $2(3)^\circ$.

Die Koordination der inneren und äußeren Blei(II)-Atome entspricht im wesentlichen der in **6** beschriebenen. Die Atome Pb3, Pb4, Pb9 und Pb13 weisen jedoch eine ungewöhnliche Umgebung auf.

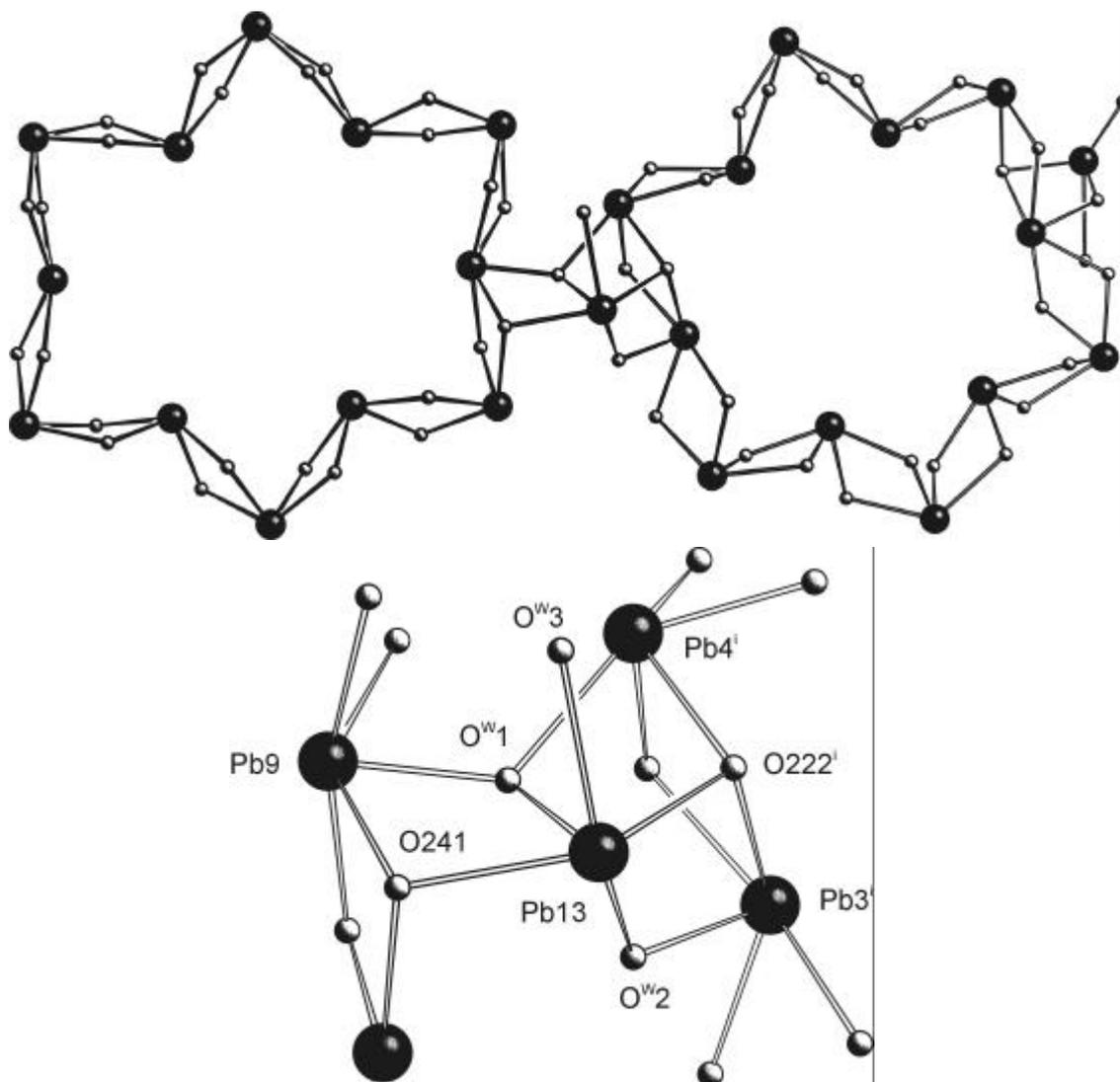


Abbildung 15. Verknüpfung der Tori in **9**. Nur Pb- und O2/3- bzw O^W-Atome dargestellt; Symmetrie-schlüssel: ⁱ = 0.5 - x, -y, 0.5 - z.

Das die Doppeltori verbrückende Pb13 wird von zwei O2-Atomen der angrenzenden Doppeltori (O241, O222ⁱ) sowie von drei Kristallwasser-O-Atomen koordiniert. Die nächste Umgebung der Atome Pb3, Pb4 und Pb9 läßt sich als (4+1)-Koordination beschreiben: die Blei(II)-Atome binden unter Ausbildung von Chelatfünfringen an vier Alkoxid-O-Atome zweier Anhydroglucose-Einheiten und zusätzlich unter Bildung von kantenverknüpften

Pb₂O₂-Vierringen an jeweils ein Kristallwasser-O-Atom (Tabelle 4). Die Sauerstoff-Atome O222, O241 und O^W1 liegen bezüglich der Bindung an Blei als *m₃*-Liganden vor, während die Sauerstoff-Atome O321 und O^W2 je zwei Blei(II)-Ionen verbrücken.

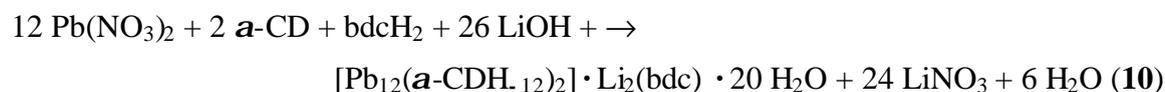
Tabelle 4. Pb-O-Abstände in **9**; in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle; Symmetrieschlüssel: ⁱ = 0.5 - x, - y, 0.5 + z.

| | | | |
|-------------------------------------|--------|------------------------|--------|
| Pb3 ⁱ -O321 ⁱ | 249(1) | Pb9-O241 | 253(1) |
| Pb3 ⁱ -O222 ⁱ | 258(1) | Pb9-O ^W 1 | 228(1) |
| Pb3 ⁱ -O ^W 2 | 225(1) | | |
| | | Pb13-O241 | 258(1) |
| Pb4 ⁱ -O321 ⁱ | 226(1) | Pb13-O222 ⁱ | 240(1) |
| Pb4 ⁱ -O222 ⁱ | 247(1) | Pb13-O ^W 1 | 230(1) |
| Pb4 ⁱ -O ^W 1 | 257(1) | Pb13-O ^W 2 | 233(1) |
| | | Pb13-O ^W 3 | 266(1) |

Die Pb–O-Abstände variieren zwischen 258(1) pm und 223(1) pm, der mittlere Pb–O-Abstand beträgt 238±19 pm. Der Innendurchmesser des Doppeltorus beträgt unter Berücksichtigung der Raumerfordernis der nach innen gerichteten freien Elektronenpaare ($r(\text{Pb}^{2+}) = 200$ pm) in Längsrichtung ca. 700 pm und in der Diagonalen ca. 500 pm (Pb5–Pb11) bzw. 410 pm (Pb1–Pb7).

2.3.2 Die Kristallstruktur von [Pb₁₂(a-CDH₁₂)₂] · Li₂(bdc) · 20 H₂O (**10**)

Durch Eindiffusion eines Ethanol/Ether-Gemisches in wäßrige Lösungen aus a-Cyclodextrin, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Lithiumhydroxid und Blei(II)-nitrat erhält man nach drei Tagen farblose Prismen von **10**.



10 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *I*222 und ist kristallchemisch isotyp zu Pb₁₂(a-CDH₁₂)₂ · 22.74 H₂O (**6**). Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die Koordinaten der Blei(II)- und a-Cyclodextrin-Atome von **6** benutzt. Für die Atome C62 und O62 wurden Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad auf insgesamt eins verfeinert wurde. Mit Ausnahme der Split-Lagen und der Kristallwasser-O-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert. Die Split-Lagen wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

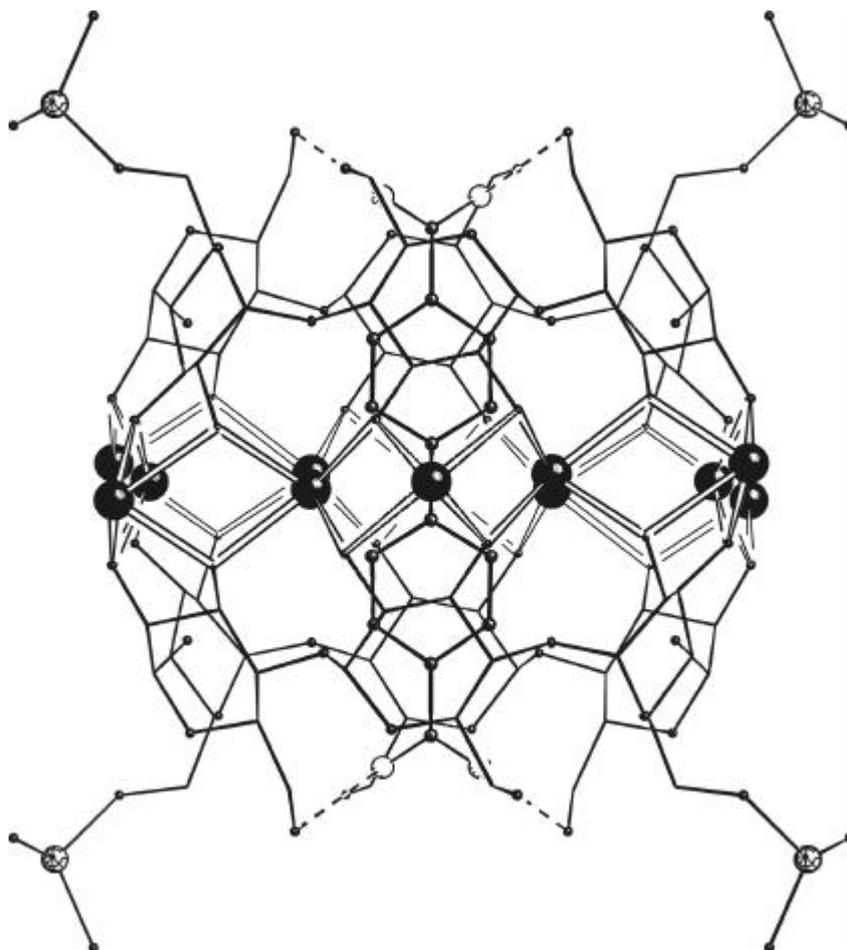
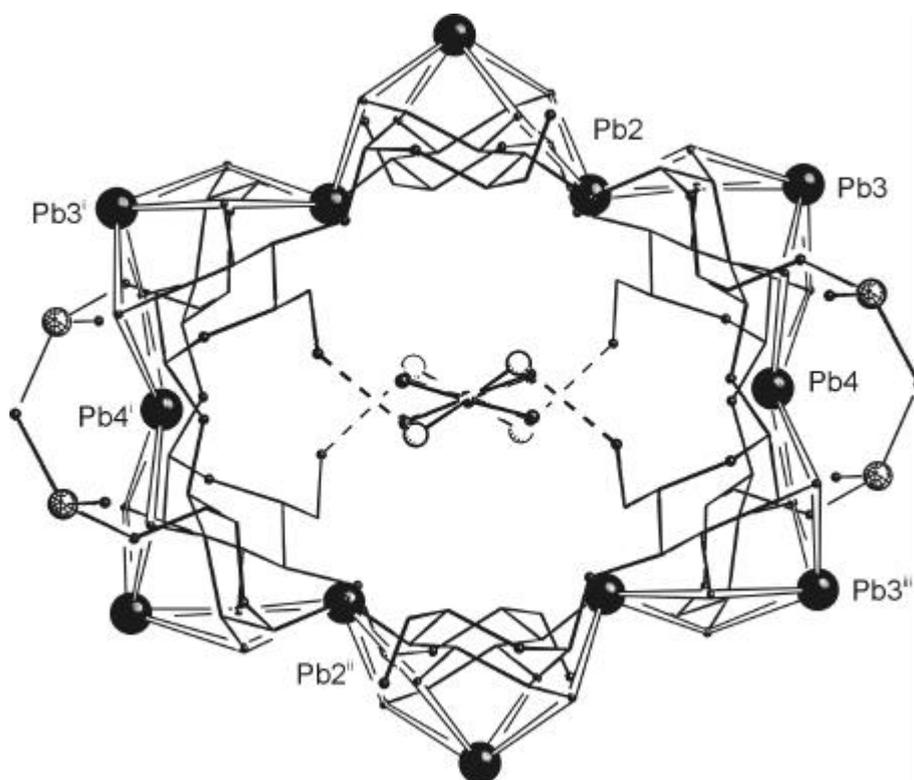


Abbildung 16. Molekülstruktur von **10** in der Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten). Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, klein; Li⁺: gefüllt, klein; Gast: O: weiß, mittel; C: schwarz, mittel; Wasserstoffatome nicht dargestellt; Donor-Akzeptor-Wechselwirkung: gestrichelt.



Die Packung der Doppeltori entlang [010] läßt sich als *brick type* beschreiben. Im Inneren jedes Doppeltorus befindet sich senkrecht zur Blei-Ebene ausgerichtet ein Biphenyl-4,4'-dicarboxylat-Ion. In der asymmetrischen Einheit findet sich nur ein Viertel bdc, weil der im Zentrum des Doppeltorus liegende Schwerpunkt des Gastes auf drei kristallographische C_2 -Achsen fällt. Die vier symmetrieeerzeugten O61-Atome weisen in das Innere des Cyclodextrinringes und bilden Donor-Akzeptor-Bindungen zu den Carboxylat-O-Atomen des Gastes aus ($d_{O61-O1} = 262.8(3)$ pm). Das bdc zeigt an der Carboxylat-Gruppe einen Torsionswinkel von $-168.5(5)^\circ$ (C3–C4–C10–O1); der Winkel zwischen den Phenylringen liegt bei 39° .

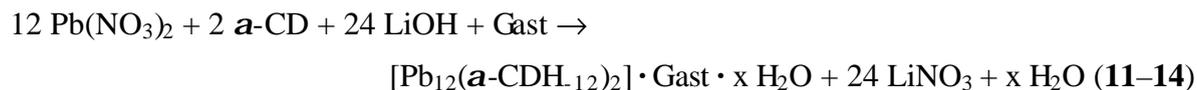
Die Doppeltori-Schichten werden über Lithium-Ionen in alle drei Raumrichtungen miteinander vernetzt. Die vier symmetriegerenerten O63-Atome jedes Doppeltorus koordinieren an je ein Lithium-Atom, welches außer von zwei Kristallwasser-O-Atomen noch von einem O22-Atom eines zur jeweils nächsten Schicht gehörenden Doppeltorus koordiniert wird. Das Lithium besitzt eine leicht verzerrt tetraedrische Umgebung ($\bar{d}_{Li-O} = 192 \pm 3$ pm, mittlerer O–Li–O-Winkel $111 \pm 3^\circ$). Die Pb–O-Abstände variieren in **10** zwischen $255.7(8)$ pm und $224.8(9)$ pm, der mittlere Pb–O-Abstand beträgt 236.3 ± 0.8 pm.

Der Doppeltorus nimmt wie in **6** und **9** eine schwach gewellte Konformation ein. Die Einschlußverbindung **10** zeigt in Richtung der *c*-Achse nahezu die gleiche Verzerrung der Tori wie der „leere“ Wirt **6**. Allerdings liegt der Abstand Pb4–Pb4ⁱ in **10** nur bei ca. 1107 pm und die Pb3–Pb3-Rechtecke sind in Richtung der *b*-Achse leicht gestaucht („Kantenlänge“ ($d_{Pb3-Pb3}$) in **10**: 1246 pm bzw. 741 pm).

In **10** treten wie in **6** drei charakteristische Anhydroglucose-Blei-Winkel auf (Winkel: Anhydroglucose 1–Pb-Ebene = $64.3(5)^\circ$, Anhydroglucose 2–Pb = $73.6(6)^\circ$, Anhydroglucose 3–Pb = $74.4(6)^\circ$, mittlerer Öffnungswinkel = 71 ± 6). Der Innendurchmesser des Doppeltorus beträgt unter Berücksichtigung der Raumerfordernis der nach innen gerichteten freien Elektronenpaare ($r(Pb^{2+}) = 200$ pm) in Längsrichtung ca. 700 pm (Pb4–Pb4) und in der Diagonalen ca. 566 pm (Pb1–Pb1).

2.3.3 Die Kristallstrukturen von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Benzol} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Toluol} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (12), $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot p\text{-Xylol} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (13) und $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Chlorbenzol} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (14)

Überschichtet man wäßrige Lösungen aus Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin und Lithiumhydroxid mit den aromatischen Lösemitteln Benzol, Toluol, *p*-Xylol oder Chlorbenzol so entstehen an der Phasengrenze innerhalb weniger Tage farblose, stark lichtbrechende Kristalle der Einschlußverbindungen **11** bis **14**:



11 bis **14** sind isotyp zu dem in der orthorhombischen Raumgruppe *I*222 kristallisierenden Wirt **6**. Bei der Lösung der Strukturen von **11**, **12**, **13** und **14** wurden zur anfänglichen Phasenbestimmung die Atomlage-Lageparameter der Blei(II)- und α -Cyclodextrin-Atome von **6** benutzt. Im Inneren der Doppeltori finden sich senkrecht zu den Blei(II)-Ebenen Elektronenrestdichten, die sich als mehr oder weniger fehlgeordnete Sechsringe beschreiben lassen. Da durch die Zentren der Doppeltori jeweils 3 zweizählige Drehachsen verlaufen, werden die Lagen der Gastmoleküle durch Symmetrieoperationen generiert.

In $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Benzol} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) wurden für die C6- und O6-Atome der Anhydroglucose-Einheiten 1 und 2, sowie für ein Kristallwasser-O-Atom Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad insgesamt jeweils auf eins verfeinert wurde. Mit Ausnahme der Split-Lagen wurden alle Pb-, O- und C-Atome des Blei(II)-Cyclodextrinkomplexes anisotrop, die Kristallwasser-O-Atome wurden isotrop verfeinert. Nach der Verfeinerung des Wirtes $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ wurden die zwei stärkeren der vier im Inneren des Doppeltorus liegenden Restdichten unter Anwendung einer DFIX-Anweisung (DFIX 13) als Benzol-C-Atome zugeordnet und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Je eine Lage der gesplitteten Atome O61 und O62 zeigt in das Innere des Doppeltorus und bildet damit eine Art „Deckel“ der hydrophoben Tasche.

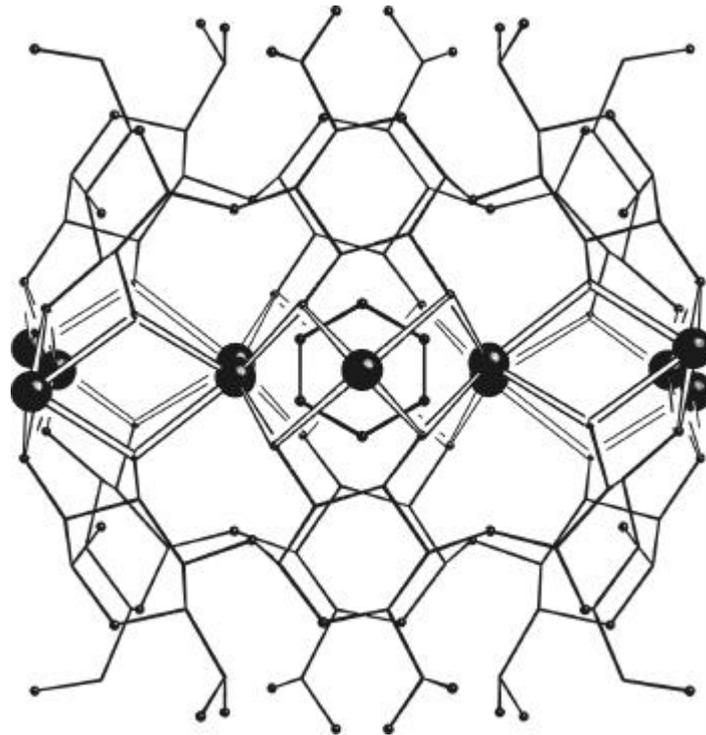
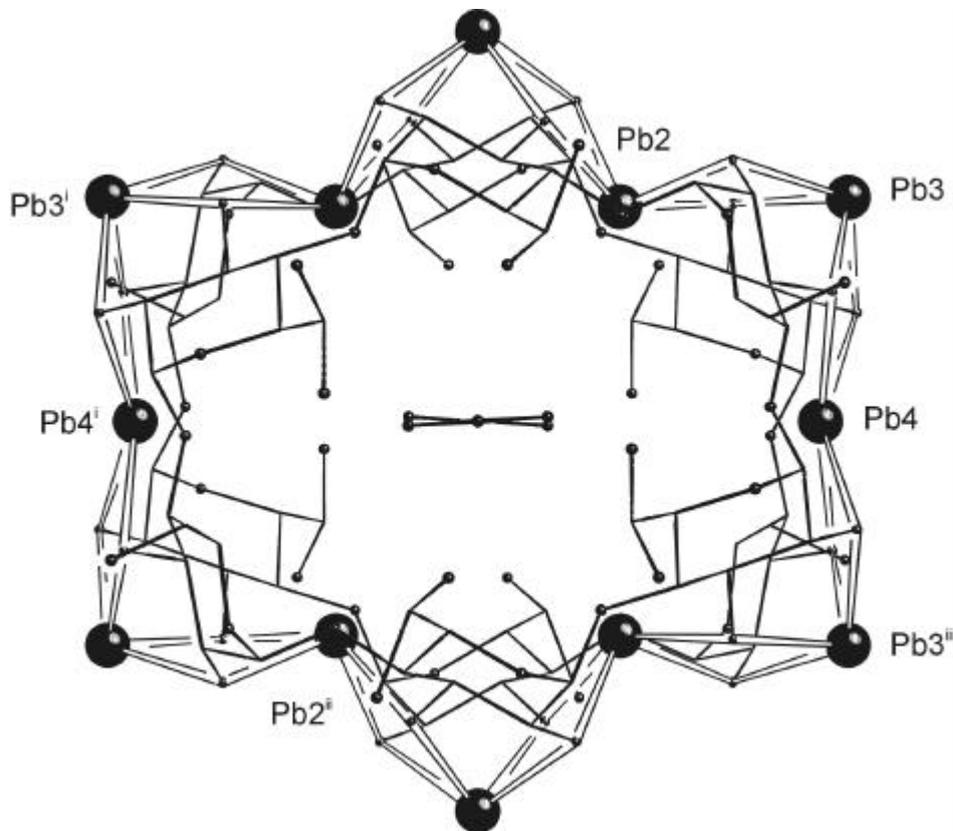


Abbildung 17. Molekülstruktur von **11** in der Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten). Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: schwarz, klein; Symmetrie schlüssel: $^{\text{i}} = x, 1 - y, -z$; $^{\text{ii}} = 1 - x, y, -z$; $^{\text{iii}} = 1 - x, 1 - y, z$; $\bar{d}_{\text{Pb-O}} = 238 \pm 9$ pm, $\bar{d}_{\text{Pb-Pb}} = 385 \pm 3$ pm.



In $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Toluol} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) wurden für die Atome C62 bzw. O62 sowie für zwei Kristallwasser Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad insgesamt auf jeweils eins verfeinert wurde.

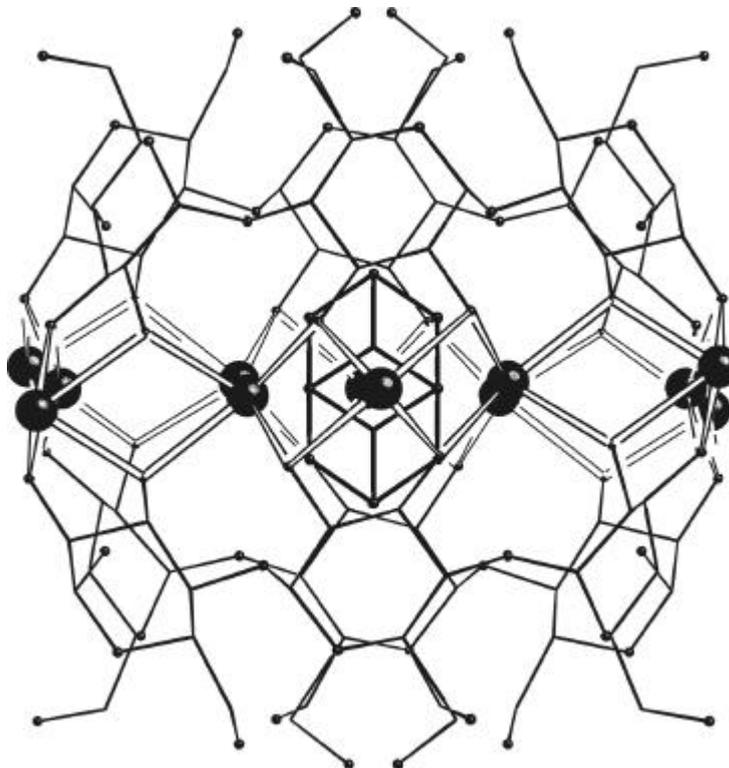


Abbildung 18. Molekülstruktur von **12** in der Seitenansicht (unten). Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: schwarz, klein.

Die Pb-, O- und C-Atome des Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexes wurden unter Verwendung einer ISOR-Anweisung für C33 anisotrop, die Kristallwasser-O-Atome und die Toluol-C-Atome wurden isotrop verfeinert. Die vier symmetriegenerierten O61-Atome sowie die Split-Lagen O62B weisen in das Innere des Cyclodextrinringes.

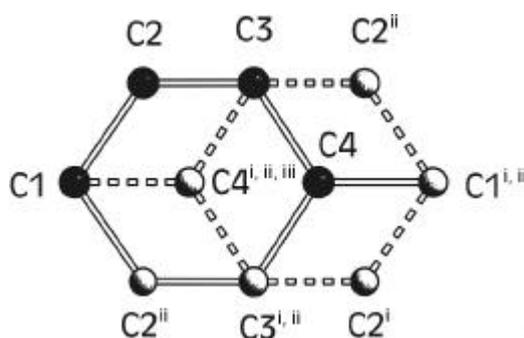


Abbildung 19. Darstellung der symmetriegenerierten Toluol-Lagen in **12**. Symmetriegerzeugte Atome: weiß; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ = $1 - x, y, -z$; ⁱⁱⁱ = $1 - x, 1 - y, z$.

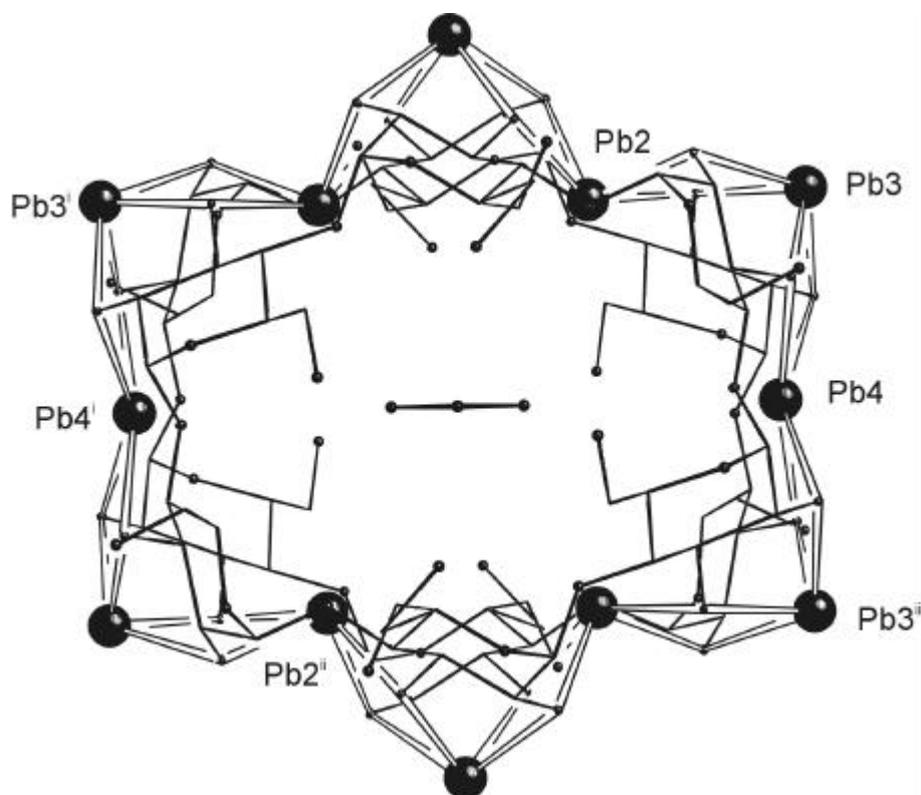


Abbildung 20. Molekülstruktur von **12** in der Aufsicht. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: schwarz, klein; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ = $1 - x, y, -z$; ⁱⁱⁱ = $1 - x, 1 - y, z$.

In $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot p\text{-Xylol} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**) wurden für die Atome C6- und O6-Atome der Anhydroglucose-Einheit 21 und für vier fehlgeordnete Kristallwasser Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad jeweils auf insgesamt eins verfeinert wurde.

Mit Ausnahme der Pb-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert. Nach der Zuordnung der C-Atome des Gastes finden sich im Inneren des Doppeltorus keine signifikanten Restdichten mehr. Die *p*-Xylol-C-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Die O-Atome O611 und die Split-Lage O621 weisen in das Innere des Cyclodextrinringes.

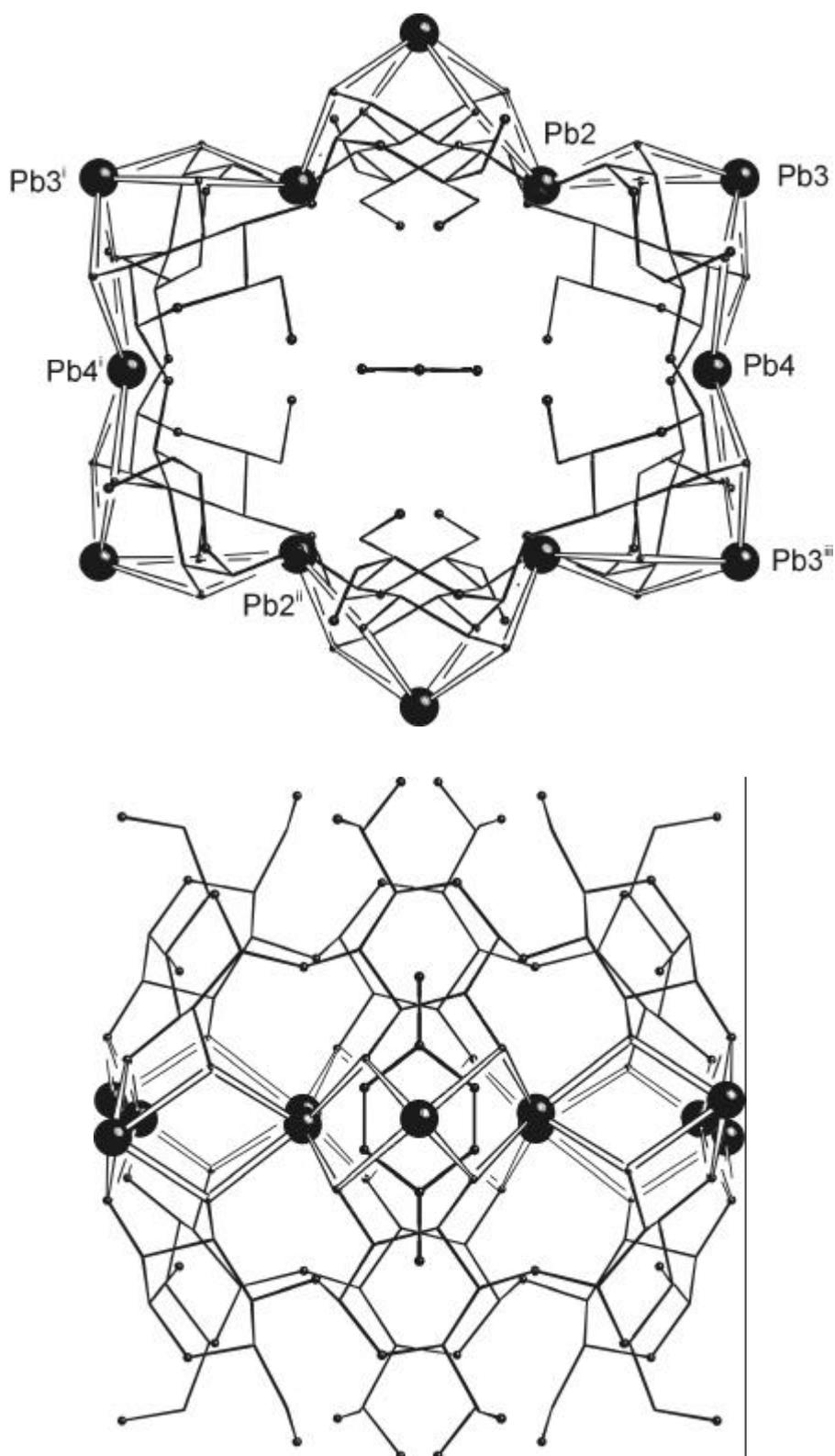


Abbildung 21. Molekülstruktur von **13** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: schwarz, klein; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ = $1 - x, y, -z$; ⁱⁱⁱ = $1 - x, 1 - y, z$; $\bar{d}_{\text{Pb-O}} = 238 \pm 9$ pm, $\bar{d}_{\text{Pb-Pb}} = 385 \pm 3$ pm.

In $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Chlorbenzol} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**14**) wurden für das O-Atom O62 sowie für drei fehlgeordnete Kristallwasser Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad jeweils auf insgesamt eins verfeinert wurde. Mit Ausnahme der Pb-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert. Das Chlorbenzol wurde unter Verwendung von DFIX- und FLAT-Anweisungen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Nach der Zuordnung des Gastes finden sich im Inneren des Doppeltorus keine signifikanten Restdichten mehr. Die vier symmetriegenerierten O61- Atome sowie die Split-Lagen O62B weisen in das Innere des Cyclodextrinringes.

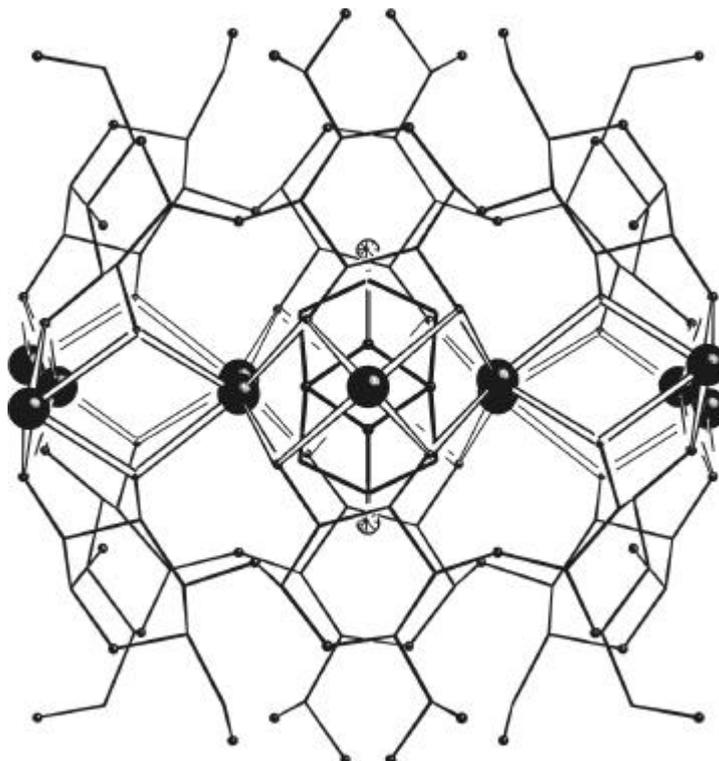


Abbildung 22. Molekülstruktur von **14** in der Seitenansicht. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: Cl: schraffiert, mittel; C: schwarz, klein.

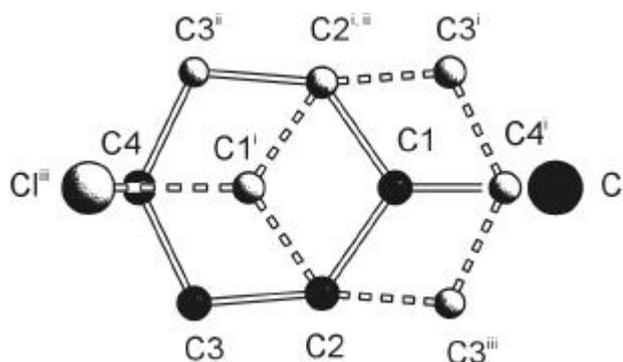


Abbildung 23. Darstellung der symmetrie erzeugten Chlorbenzol-Lagen. Symmetriegenerierte Atome: weiß; Symmetrieschlüssel: $^{\text{i}} = x, 1 - y, -z$; $^{\text{ii}} = 1 - x, y, -z$; $^{\text{iii}} = 1 - x, 1 - y, z$.

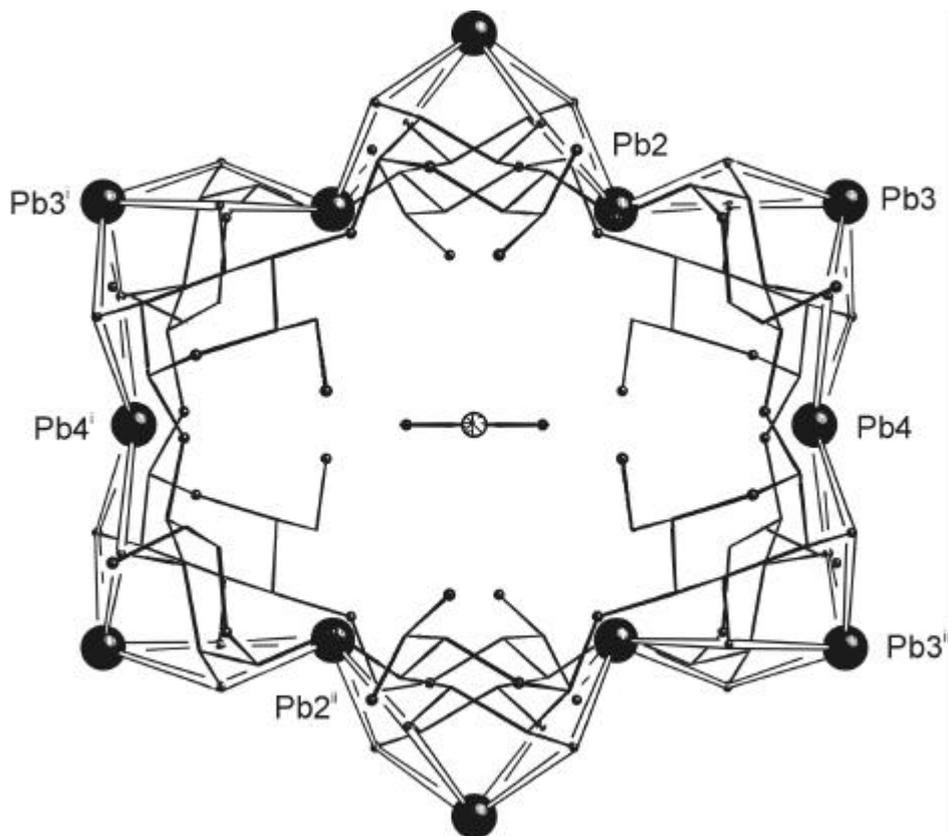


Abbildung 24. Molekülstruktur von **14** in der Aufsicht. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: Cl: schraffiert, mittel; C: schwarz, klein. Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ = $1 - x, y, -z$; ⁱⁱⁱ = $1 - x, 1 - y, z$; $\bar{d}_{\text{Pb-Pb}} = 385 \pm 3$ pm.

Die Einlagerungsverbindungen **11** – **14** zeigen wie der freie Wirt **6** eine Verzerrung der Tori entlang der *c*-Achse (Tabelle 5) sowie einen flachen und zwei steilere Anhydroglucose-Blei-Winkel (Winkel zwischen den C_{2n}-C_{3n}-C_{5n}-O_{5n}-Ebenen der Anhydroglucose-Einheiten und der Blei-Ebene).

Tabelle 5. Pb-Pb-Abstände [pm] in **11** – **14** bzw dem freien Wirt **6**; in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ = $1 - x, y, -z$; ⁱⁱⁱ = $1 - x, 1 - y, z$.

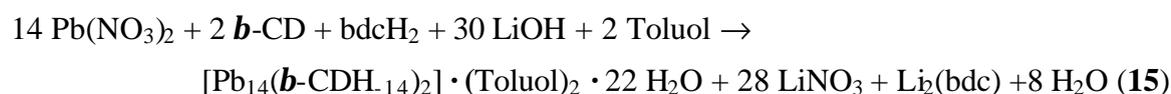
| | Pb2-Pb2 ⁱⁱ | Pb3-Pb3 ⁱ | Pb3-Pb3 ⁱⁱⁱ | Pb4-Pb4 ⁱ |
|-----------|-----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| 6 | 859.88(12) | 1246.52(13) | 750.35(14) | 1147.54(27) |
| 11 | 872.71(7) | 1255.95(8) | 765.10(8) | 1159.97(11) |
| 12 | 869.86(7) | 1255.23(8) | 759.12(8) | 1148.08(11) |
| 13 | 866.82(9) | 1252.84(10) | 757.31(9) | 1143.49(14) |
| 14 | 872.85(7) | 1256.51(7) | 759.48(7) | 1150.16(11) |

Die Packung der Tori kann als *channel typ* beschrieben werden. Oberhalb und unterhalb der Tori finden sich Kristallwasser-Atome. Im IR-Spektrum der Verbindungen **11-14** können weder im Bereich der *n* (C=C)-Schwingung um 1600 cm^{-1} noch im Bereich der *d* (CH)-

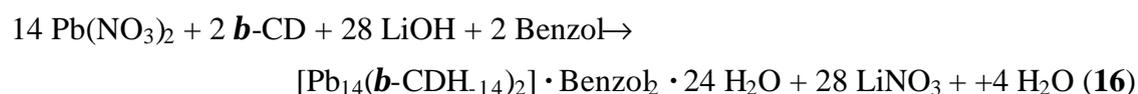
Schwingung und Ringdeformationsschwingungen um 700 cm^{-1} signifikante Unterschiede zu den IR-Spektren der freien Wirtskomplexe beobachtet werden. Eine mögliche $n(\text{C-H})$ -Schwingung des Aromaten würde von den breiten $n(\text{O-H})$ -Schwingungen der Hydroxygruppen verdeckt werden. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen der Schwingungen des Gastes liegt darin, daß die Kristalle zur Befreiung von anhaftenden CD und Gastkomponenten mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden. Ein weiterer Grund könnte die im Vergleich zum Cyclodextrin geringe Konzentration an Gast sein.

2.3.4 Die Kristallstrukturen von $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{Toluol})_2 \cdot 22\text{ H}_2\text{O}$ (**15**) und $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot \text{Benzol}_2 \cdot 24\text{ H}_2\text{O}$ (**16**)

Überschichtet man wäßrige Lösungen aus Blei(II)-nitrat, \mathbf{b} -Cyclodextrin, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure und Lithiumhydroxid mit einem Toluol-Ethanol-Gemisch so entstehen an der Phasengrenze farblose Kristalle. Die Strukturbestimmung ergibt jedoch nicht die zu **10** analoge Einschlußverbindung mit Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Gast, sondern stattdessen die Bis-Toluol-Einschlußverbindung **15**.



Durch Überschichten wäßriger Lösungen aus Blei(II)-nitrat, \mathbf{b} -Cyclodextrin und Lithiumhydroxid mit Benzol erhält man an der Phasengrenze gemäß



farblose Plättchen der Bis-Benzol-Einschlußverbindung **16**.

15 und **16** sind isotyp zu dem in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisierenden Wirt **5**. Bei der Lösung der Strukturen von **15** und **16** wurden zur anfänglichen Phasenbestimmung die Lageparameter der Blei(II)- und \mathbf{b} -Cyclodextrin-Atome von **5** benutzt. Im Inneren der Doppeltori finden sich jeweils ober- und unterhalb der Blei-Ebene Elektronenrestdichten, die sich als fehlgeordnete Sechsringe beschreiben lassen.

In $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{Toluol})_2 \cdot 22\text{ H}_2\text{O}$ (**15**) wurden alle Pb-, O- und C-Atome des Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexes anisotrop verfeinert. Die Kristallwasser-O-Atome und die C-Atome der fehlgeordneten Toluol-Moleküle wurden isotrop verfeinert. Für die Toluol-Moleküle 1 und 2 wurden Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad jeweils auf eins verfeinert

wurde. Für alle Toluol-Lagen wurden FLAT-Anweisungen verwendet, für vier C-Atome von Toluol 1 wurde eine DFIX-Anweisung verwendet.

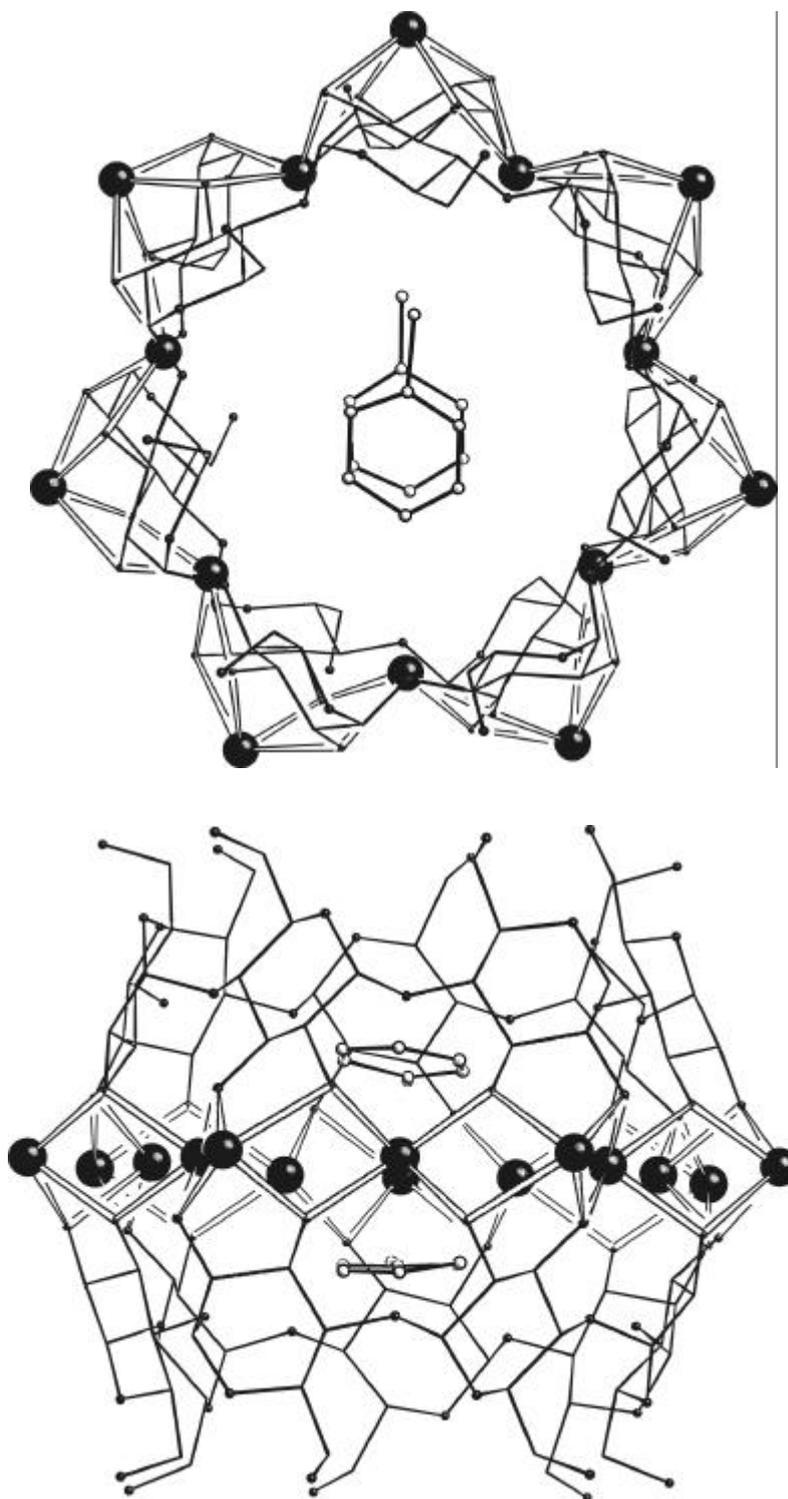


Abbildung 25. Molekülstruktur von **15** in der Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: weiß, klein; nur Darstellung der Split-Lagen A; $\bar{d}_{\text{Pb-O}} = 237 \pm 8$ pm, $\bar{d}_{\text{Pb-Pb}} = 384 \pm 2$ pm; Öffnungswinkel: $74 \pm 2^\circ$.

Der mittlere Abstand der Toluol-Lagen 1A/B und 2A/B zueinander beträgt 414 ± 27 pm.

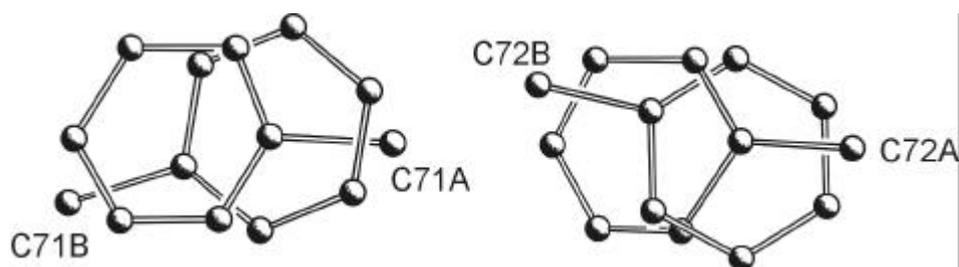


Abbildung 26. SCHAKAL-Darstellung der beiden fehlgeordneten Toluol-Moleküle in **15**.

In $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{Benzol})_2 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (**16**) wurden mit Ausnahme der Blei-Atome alle Atomlagen isotrop verfeinert. Für die O6-Atome der Anhydroglucose-Einheiten 21, 51 und 62 wurden Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad jeweils auf eins verfeinert wurde; zwei Kristallwasser-Lagen sind fehlgeordnet. Für das Benzol-Molekül 2 wurden Split-Lagen zugelassen und der Besetzungsgrad auf eins verfeinert. Die Benzol-Lagen wurden unter Verwendung der AFIX 66-Anweisung mit jeweils einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Der Abstand zwischen den Benzol-Lagen 1 und 2A/B liegt im Mittel bei 411 ± 10 pm.

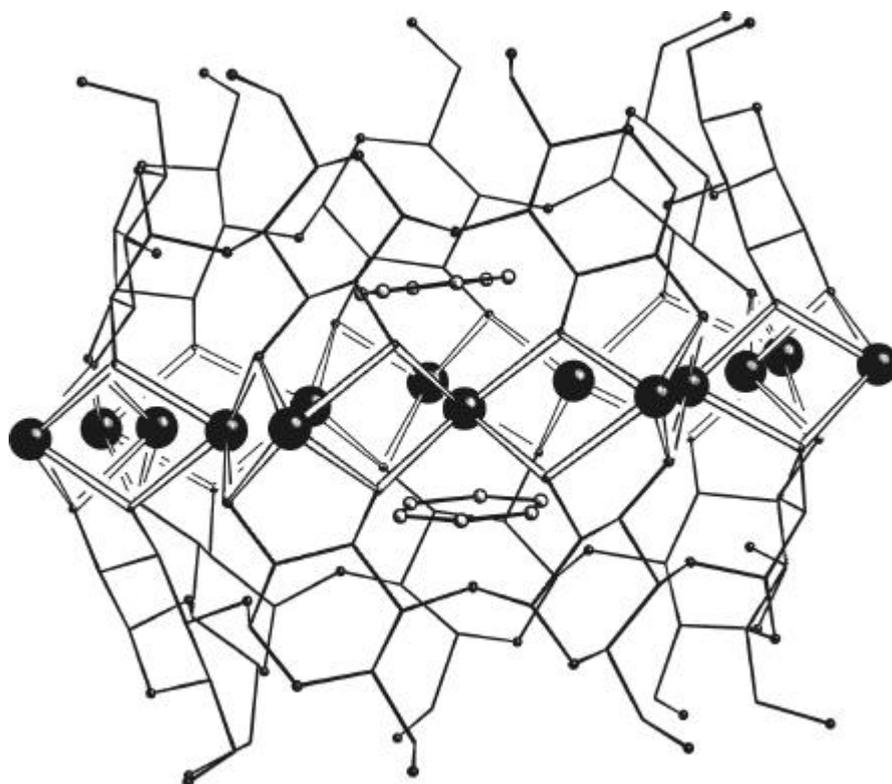


Abbildung 27. Molekülstruktur von **16** in der Seitenansicht. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: weiß, klein; nur Darstellung der Split-Lagen A; $\bar{d}_{\text{Pb-O}} = 237 \pm 8$ pm, $\bar{d}_{\text{Pb-Pb}} = 384 \pm 3$ pm; Öffnungswinkel: $75 \pm 4^\circ$.

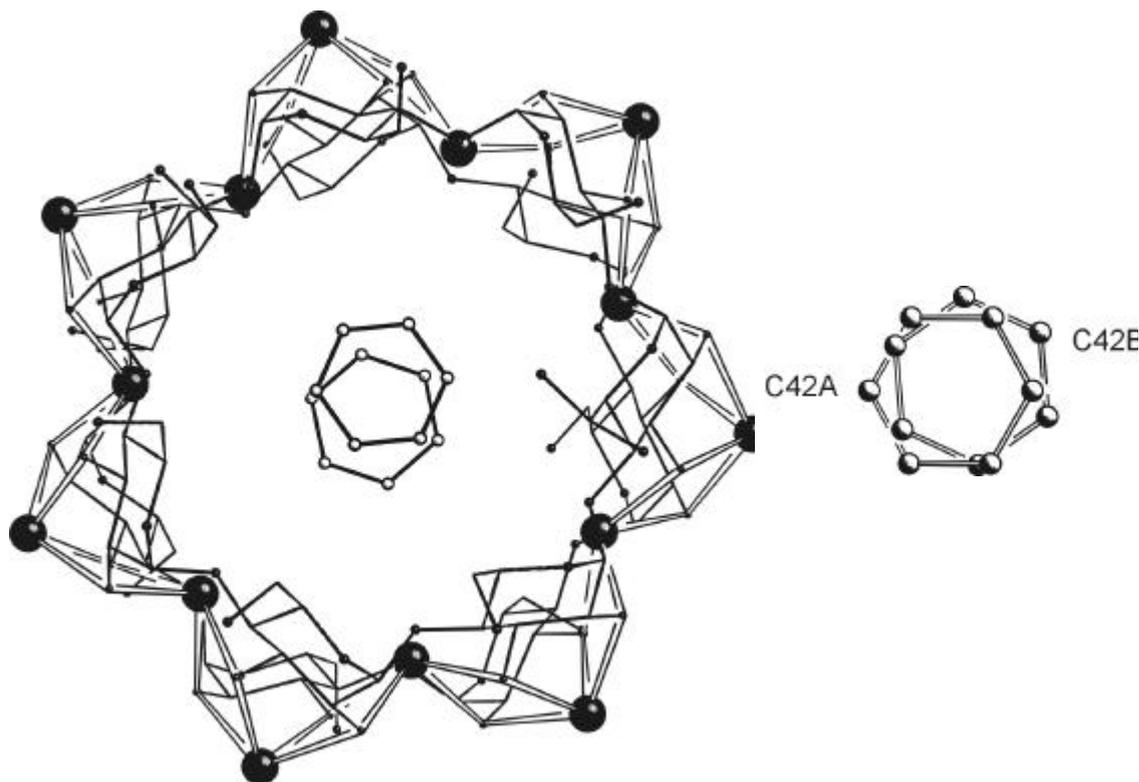
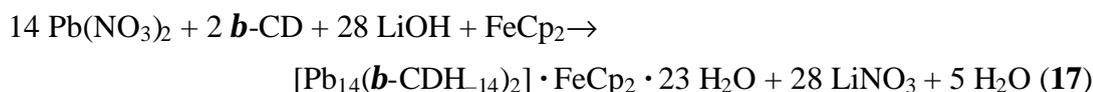


Abbildung 28. Molekülstruktur von **16** in der Aufsicht (Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: weiß, klein; nur Darstellung der Split-Lagen A) und SCHAKAL-Darstellung des fehlgeordneten Benzol-Moleküls 2.

2.3.5 Die Kristallstruktur von $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{FeCp}_2) \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

Durch Überschichten einer wäßrigen Lösung von Blei(II)-nitrat, **b**-Cyclodextrin und Kaliumhydroxid mit Ethanol und einer etherischen Ferrocen-Lösung lassen sich gelbe Stäbchen von **17** isolieren.



17 ist wie die Einschlußverbindungen **15** und **16** isotyp zu dem in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisierenden Wirt **5**. Bei der Strukturlösung von **17** wurden zur anfänglichen Phasenbestimmung die Atomlage-Lageparameter der Blei(II)- und **b**-Cyclodextrin-Atome von **5** benutzt. Für das Ferrocenmolekül wurden zwei symmetrieunabhängige Lagen bestimmt und der Besetzungsgrad beider Lagen zusammen auf eins verfeinert.

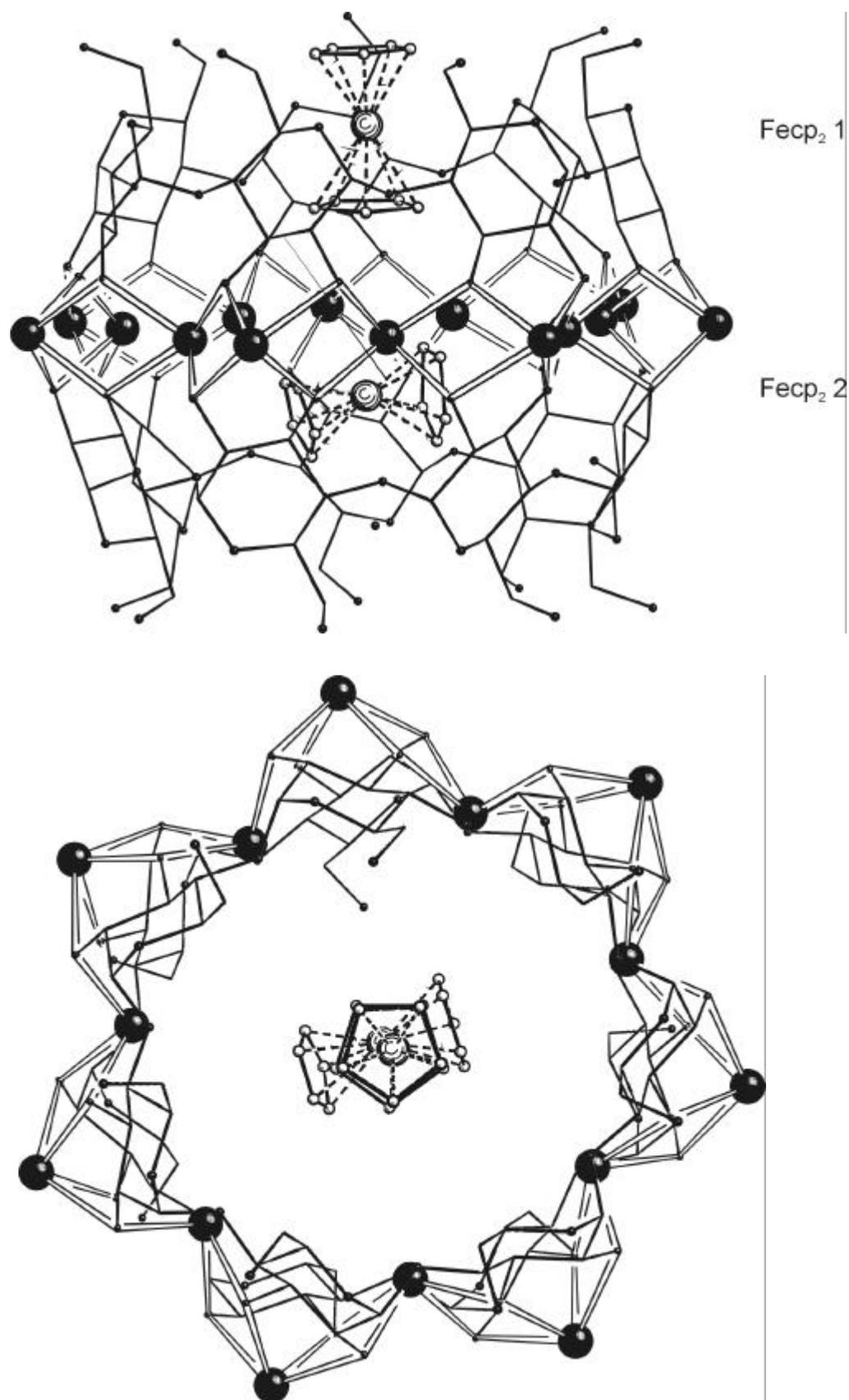


Abbildung 29. Molekülstruktur von **17** in der Seitenansicht (oben) und der Aufsicht (unten). Pb^{II}: schwarze Kugel, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Gast: Fe²⁺: schraffiert, groß; C: weiß, klein; $\bar{d}_{\text{Pb-O}} = 236 \pm 8$ pm, $\bar{d}_{\text{Pb-Pb}} = 382 \pm 3$ pm.

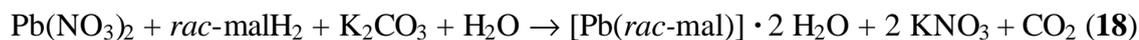
Das Verhältnis der Besetzungen zueinander beträgt 1:1 (FeCp₂ 1, FeCp₂ 2). Mit Ausnahme der Pb- und Fe-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert, die C-Atome der Ferrocen-Lagen 1 und 2 wurden unter Verwendung der AFIX 55-Anweisung jeweils mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

Der Gast Ferrocen nimmt in **17** zwei unterschiedliche Orientierungen ein: die Ferrocen-Lage 1 ist senkrecht zur Blei-Ebene ausgerichtet, während die Ferrocen-Lage 2 im Inneren des Doppeltores fast parallel zur Blei-Ebene liegt. Das FeCp₂ 1 „taucht“ in den Cyclodextrinring ein, wobei die Eisen-Lage in Höhe der O5-Atome der Anhydroglucose-Einheiten liegt, die Cyclopentadienyl-Ringe befinden sich in den von den C6- bzw. C2/C3-Atomen aufgespannten Ebenen. Unterhalb der Blei-Ebene, in Mitten des Cyclodextrinringes befindet sich das FeCp₂ 2. Das Fe2-Atom liegt annähernd in der O2/O3-Ebene, die Ferrocen-Längsachse ist leicht gegen die Blei-Ebene geneigt. Beide Ferrocen-Lagen liegen in der ekliptischen Konformation vor.

2.4 Blei(II)- und Zinn(II)-Komplexe mit α -Hydroxycarbonsäuren

2.4.1 Die Kristallstruktur von Blei(II)-*rac*-malat(2-), [Pb(*rac*-mal)] · 2 H₂O (**18**)

Durch Sättigen schwach basischer Lösungen von *rac*-Äpfelsäure und Blei(II)-nitrat mit Ethanol erhält man nach sechs Monaten bei 4 °C farblose dünne Plättchen von (**18**) gemäß:



18 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. **18** ist im Kristall zweidimensional-polymer aufgebaut. Die Äpfelsäure liegt als Bis-Carboxylat-Ligand vor; das Hydroxy-O-Atom O2 ist nicht deprotoniert.

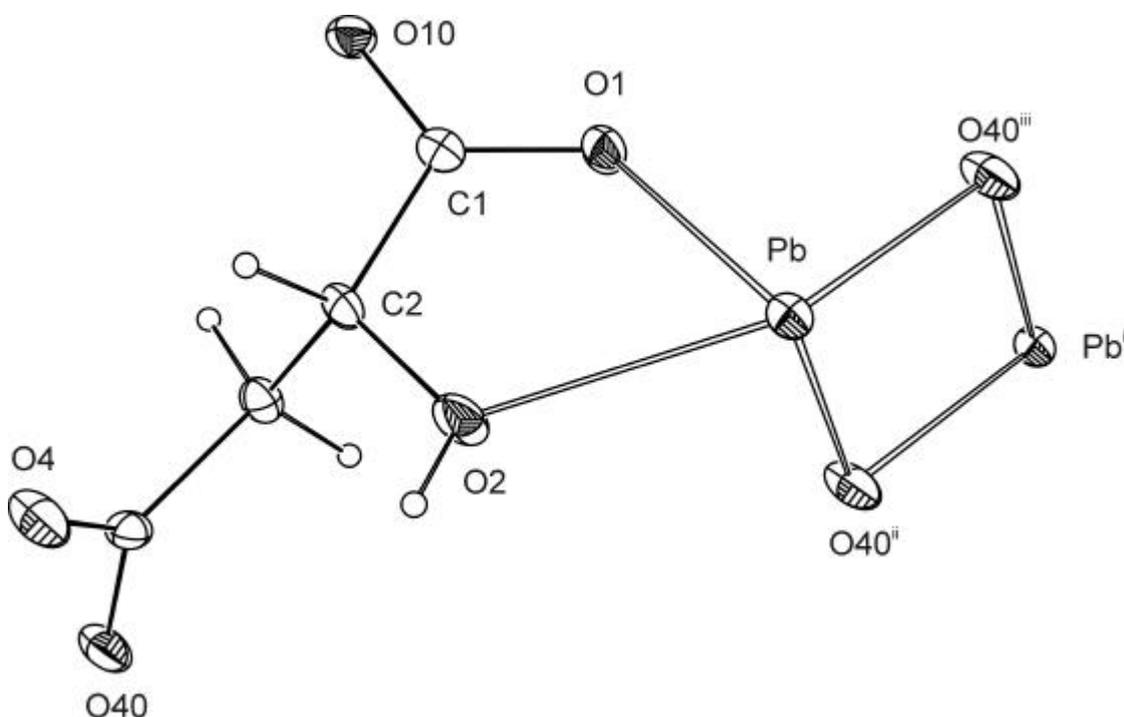


Abbildung 30. ORTEP-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit in **18**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, y, -1 + z$; ⁱⁱ = $-x, 1 - y, -z$, ⁱⁱⁱ = $x, y, 1 + z$.

Das sechsfach koordinierte Bleiatom zeigt vier kürzere und zwei längere Pb–O-Abstände, die mittlere Bindungslänge der kürzeren Pb–O-Abstände liegt bei 254.0 ± 0.3 (Tabelle 6). Die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares zeigt sich in dem langen Blei-Kristallwasser-O^w1-Abstand.

Tabelle 6. Pb–O-Abstände [pm] und Winkel [°] in **18**; Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle in Klammern; Symmetrieschlüssel: ⁱ = x, y, -1 + z; ⁱⁱ = -x, 1 - y, -z, ⁱⁱⁱ = x, y, 1 + z.

| | | | |
|-----------------------|----------|--|----------|
| Pb–O2 | 258.4(4) | O40 ⁱⁱ –Pb–O40 ⁱⁱⁱ | 64.8(1) |
| Pb–O1 | 255.4(3) | Pb–O40 ⁱⁱ –Pb ⁱ | 115.5(1) |
| Pb–O40 ⁱⁱⁱ | 249.2(3) | O1–Pb–O2 | 61.5(1) |
| Pb–O40 ⁱⁱ | 253.0(3) | | |
| Pb–O4 ⁱⁱⁱ | 267.5(3) | | |
| Pb–O ^w 1 | 273.7(3) | | |

Das Carboxylat-O-Atom O1 und das protonierte Hydroxy-O-Atom O2 der Äpfelsäure koordinieren unter Ausbildung eines Chelatfünfringes an das Pb-Atom. **18** zeigt das für Blei(II)-Alkoxide bekannte Muster regelmäßiger Pb₂O₂-Vierringe mit O40 als *m*₂-Ligand, wobei die Pb-Malat-Einheiten über die O40-Atome zu einem endlosen Koordinationspolymer verknüpft werden (Abbildung 31). Aufgrund der Inversionssymmetrie sind die Pb₂O₂-Vierringe planar, der Pb–Pb-Abstand beträgt 424.8(2) pm.

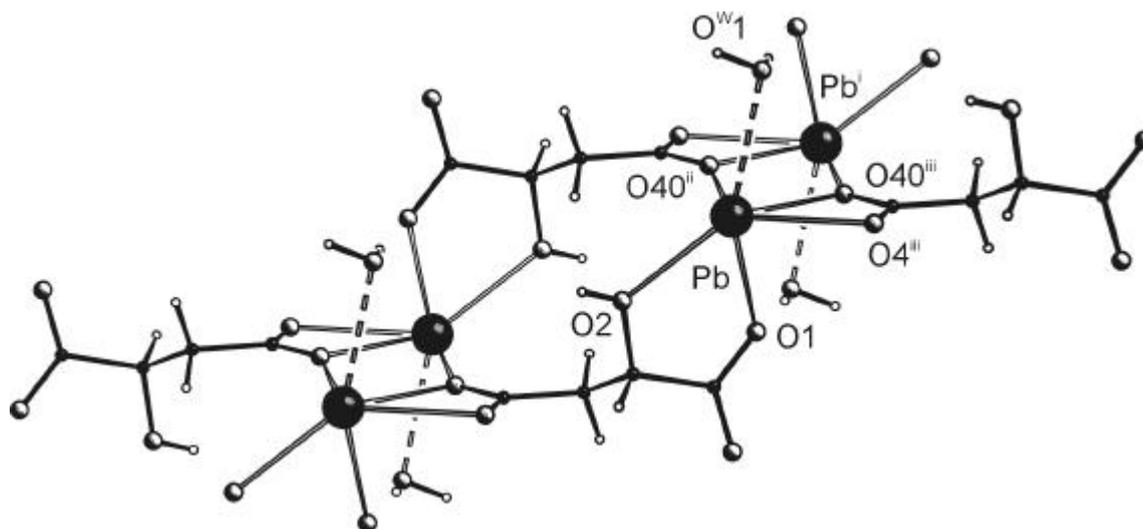


Abbildung 31. SCHAKAL-Darstellung des Koordinationspolymers in **18**. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein; Symmetrieschlüssel: ⁱ = x, y, -1 + z; ⁱⁱ = -x, 1 - y, -z, ⁱⁱⁱ = x, y, 1 + z.

Der Chelatwinkel O1–Pb–O2 beträgt 61.5(1)° bei einem Faltungparameter $Q_2 = 32.4(3)$ pm und $j_2 = 11.2(8)^\circ$, der Chelatfünfring weist *twist*-Konformation mit abgewinkelten Blei(II) auf. Das Malat liegt in gestaffelter Konformation mit einem Torsionswinkel (O1–C1–C2–O2) von $-10.5(6)^\circ$ vor.

Die entlang [001] verlaufenden Blei(II)-malat-Stränge werden über Wasserstoffbrückenbindungen zu entlang [100] verlaufenden Schichten verknüpft (Tabelle 7).

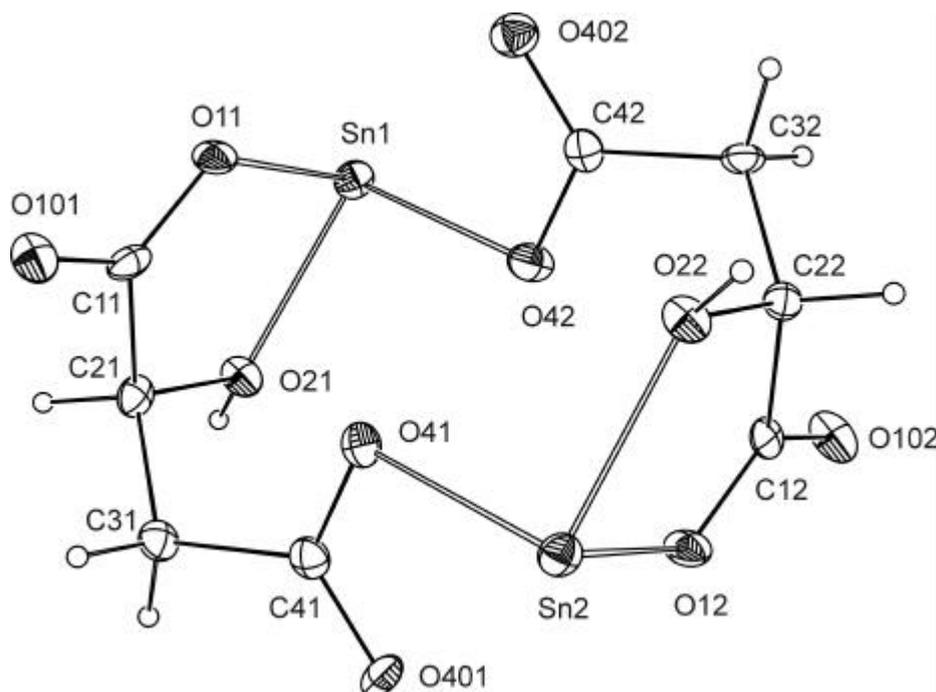


Abbildung 33. ORTEP-Darstellung von **19** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die nähere Umgebung der Zinn(II)-Ionen kann als stark verzerrter pseudo-Tetraeder beschrieben werden, auf dessen Spitze das freie Elektronenpaar des Zinn(II)-Ions steht, (mittlerer Sn–O-Abstand: 219.8 ± 3 pm; mittlerer O–Sn–O-Winkel: $84 \pm 10^\circ$). Die Chelatfünfringe weisen eine mittlere Sn–O Bindungslänge von 222 ± 4 pm und identische O–Sn–O Winkeln von 71.6 ± 0.4 auf. Neben den kurzen Sn–O-Abständen können noch jeweils zwei lange Sn–O-Kontakte beobachtet werden (Tabelle 9), dabei werden die Dimere über die Carboxylat-O-Atome O401 und O402 zu Koordinationspolymer-Strängen verknüpft. Zusätzlich bestehen zwischen den Hydroxy-H-Atomen H821 bzw. H822 und den Carboxylat-O-Atomen O101 bzw. O102 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 8).

Tabelle 8. Wasserstoffbrückenbindungen in **19**. Abstände [pm] und Winkel[°]; D: Donoratom, A: Akzeptoratom; Sym(D): Symmetrieoperation zur Erzeugung des Donoratoms.

| D | H | A | Sym(A) | D···A | D–H | H···A | D–H–A |
|-----|------|------|-------------------------|----------|---------|---------|--------|
| O21 | H821 | O101 | $0.5 + x, 1.5 - y, z.$ | 2.540(3) | 0.93(5) | 1.62(5) | 168(5) |
| O22 | H822 | O102 | $-0.5 + x, 0.5 - y, z;$ | 2.563(3) | 0.84(5) | 1.75(5) | 162(5) |

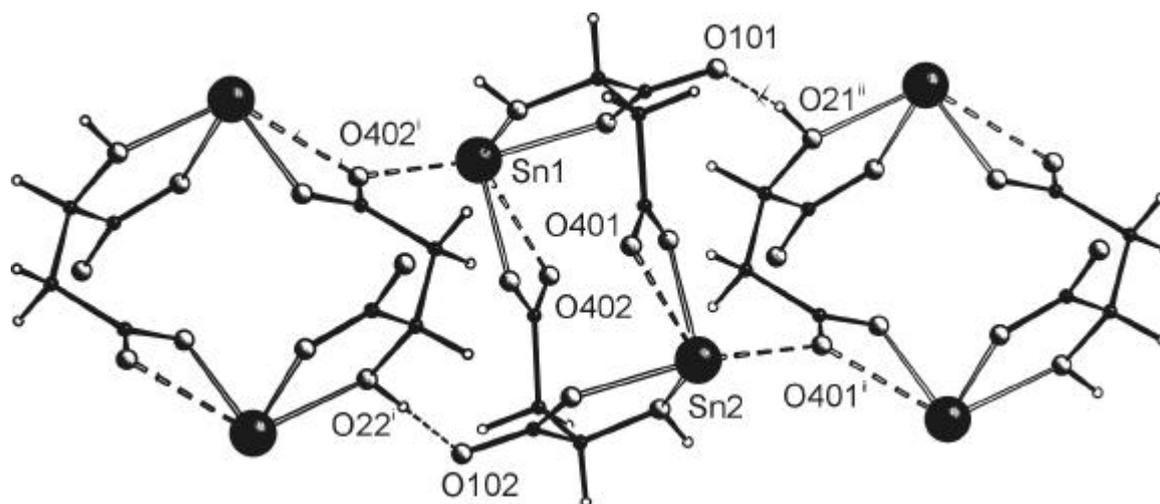


Abbildung 34. SCHAKAL-Darstellung des Koordinationspolymers in **19**. Sn^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein; Wasserstoffbrückenbindungen: dünn gestrichelt; Symmetrieschlüssel: ⁱ = 0.5 + x, 0.5 - y, z; ⁱⁱ = -0.5 + x, 1.5 - y, z.

Tabelle 9. Sn–O–Abstände [pm] in **19**; Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle in Klammern; Symmetrieschlüssel: ⁱ = 0.5 + x, 0.5 - y, z; ⁱⁱ = -0.5 + x, 1.5 - y, z.

| | | | |
|-----------------------|----------|------------------------|----------|
| Sn1–O42 | 217.3(3) | Sn2–O41 | 216.2(3) |
| Sn1–O11 | 219.3(3) | Sn2–O12 | 217.8(3) |
| Sn1–O21 | 223.0(3) | Sn2–O22 | 225.5(3) |
| Sn1–O402 | 265.2(3) | Sn2–O401 | 259.3(2) |
| Sn1–O402 ⁱ | 292.2(3) | Sn2–O401 ⁱⁱ | 297.9(2) |

Die Torsionswinkel der Chelatfünfringe (O12–C12–C22–O22) und (O11–C11–C21–O21) weisen Werte von $-4.0^\circ(5)$ beziehungsweise $3.5^\circ(5)$ auf. Die Torsionswinkel C42–C32–C22–O22 sowie O21–C21–C31–C41 betragen $-55.9^\circ(4)$ bzw. $58.1^\circ(4)$; das Malat nimmt eine *syn-clinale*-Konformation ein.

Das Zinn(II)-malat **19** zeigt im IR-Spektrum eine scharfe Sn–O-Schwingung bei 612 cm^{-1} . Die $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ -Bande wird von 1738 cm^{-1} im freien Liganden um 169 Wellenzahlen auf 1569 cm^{-1} verschoben.

2.4.3 Die Kristallstruktur von Zinn(II)-*rac*-lactat(2-), [Sn(*rac*-lacH₁)] (**20**)

Setzt man Zinn(II)-chlorid mit einem Überschuß an *rac*-Milchsäure und einem Äquivalent Kaliumcarbonat in wäßriger Lösung um, so erhält man Suspensionen, aus deren Filtrat farblose Prismen von **20** fallen:



20 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In **20** liegt die Milchsäure infolge der Deprotonierung der Carboxylat-Gruppe und des Hydroxy-O-Atoms als zweifach deprotonierter Ligand vor, obwohl die Mutterlauge einen pH-Wert von ~ 4 zeigt.

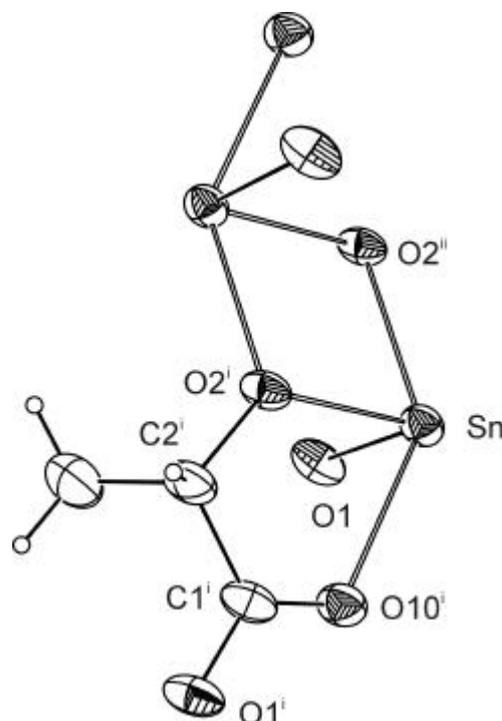


Abbildung 35. ORTEP-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit in **19**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieschlüssel: $^i = 0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$; $^{ii} = 0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$.

Die Umgebung der vierfach koordinierten Zinn(II)-Ionen kann als stark verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal (Winkel $O_{ax}-Sn-O_{ax} = 138.76(9)$, $O_{eq}-Sn-O_{eq} = 88.07(10)^\circ$) beschrieben werden, das stereochemisch aktive Elektronenpaar belegt einen Platz in der Äquatorebene. Die axialen Sn-O-Abstände sind im Mittel um 17 pm länger als die äquatorialen ($d_{Sn-O10} = 234.1(3)$ bzw. $d_{Sn-O2^i} = 227.5(3)$ pm und $d_{Sn-O1} = 217.01(3)$ pm bzw. $d_{Sn-O2^{ii}} = 210.3(3)$ pm). Der mittlere Sn-O-Abstand beträgt 222 ± 10 pm. In den planaren Sn_2O_2 -Vierringen treten zwei unterschiedliche Sn-O-Abstände zu dem als m_2 -Liganden fungierenden O2-Atom auf ($d_{Sn-Sn} = 358.2(5)$ pm). Der Chelatfünfring Sn-O10-C1-C2-O2 weist einen Chelatwinkel von $72.26(10)^\circ$ auf. Der Torsionswinkel O1-C1-C1-O2 beträgt $-173.9(3)^\circ$. Die Verbindung **20** besitzt im Kristall polymeren, zweidimensionalen Aufbau. Die über Sn_2O_2 -Vierringe zu Dimeren verknüpften Sn-Lactat-Einheiten werden zusätzlich über Carboxylat-O1-Atome, die an Zinn(II) koordinieren, zu entlang [100] gestapelten Schichten verknüpft (Abbildung 36). Kristalle von **20** enthalten wie **19** kein Kristallwasser.

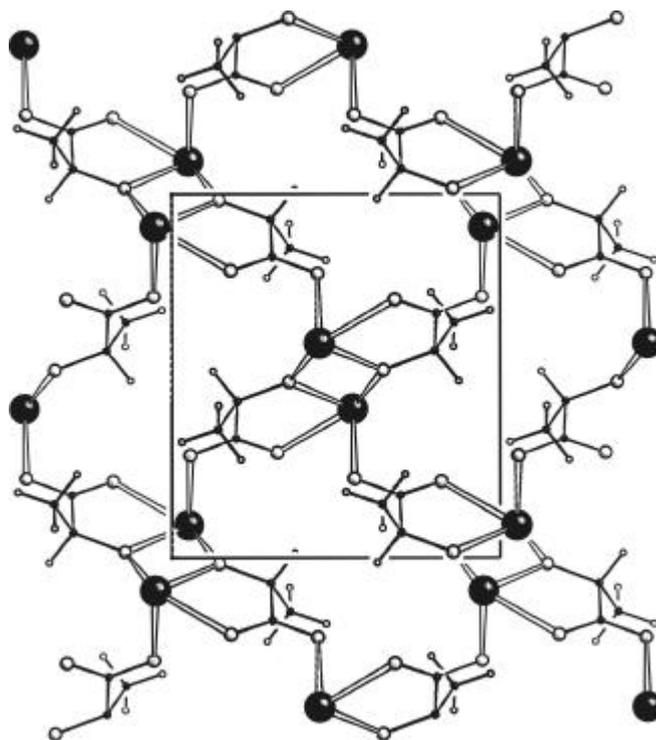
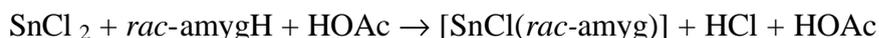


Abbildung 36. SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur in **20** mit Blickrichtung entlang [100]. Sn^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; H: ungefüllt, klein.

Das IR-Spektrum von **20** zeigt eine starke $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ -Bande bei 1550 cm^{-1} , die $\nu(\text{SnO})$ -Bande kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

2.4.5 Die Kristallstruktur von Zinn(II)-chloro-*rac*-mandelat(1-), [SnCl(amyg)] (**21**)

Die Umsetzung von Zinn(II)-chlorid mit einem Überschuß an *rac*-Mandelsäure in 98% iger Essigsäure führt zu Suspensionen. Aus dem Filtrat fallen nach einem Tag farblose, dünne Plättchen von **21**.



Das Zinn(II)-chloro-mandelat **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Mandelsäure liegt als einfach deprotonierter Carboxylat-Ligand vor, das Hydroxy-O-Atom O2 wird in **19** nicht deprotoniert. Die nähere Umgebung des Zinn(II)-Atoms kann als verzerrt pseudo-tetraedrisch beschrieben werden. Dabei erfolgt die Koordination durch zwei Carboxylat-O-Atome zweier angrenzender Mandelsäuren und einen Chloro-Liganden (Tabelle 10). In **21** treten zusätzlich noch zwei lange Sn–O- und drei lange Sn–Cl-Kontakte auf.

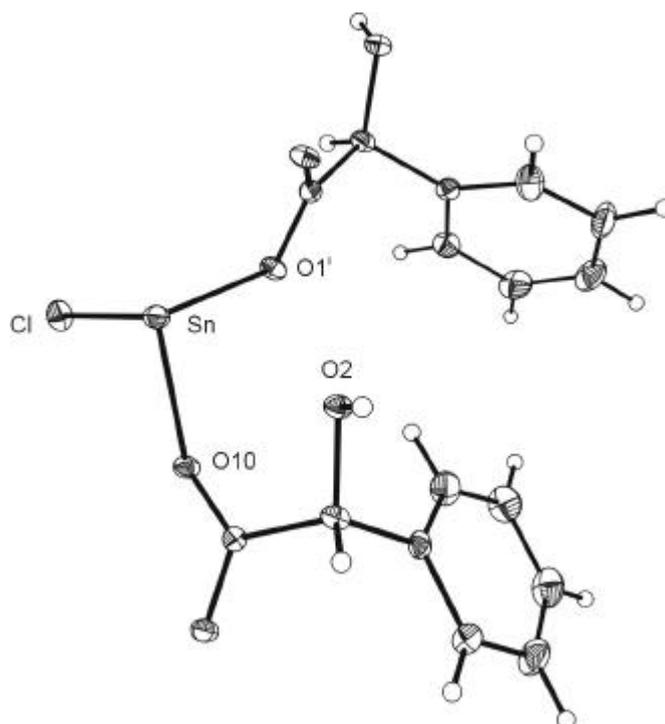


Abbildung 37. ORTEP-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit in **21**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieschlüssel: $i = x, 1.5 - y, 0.5 + z$.

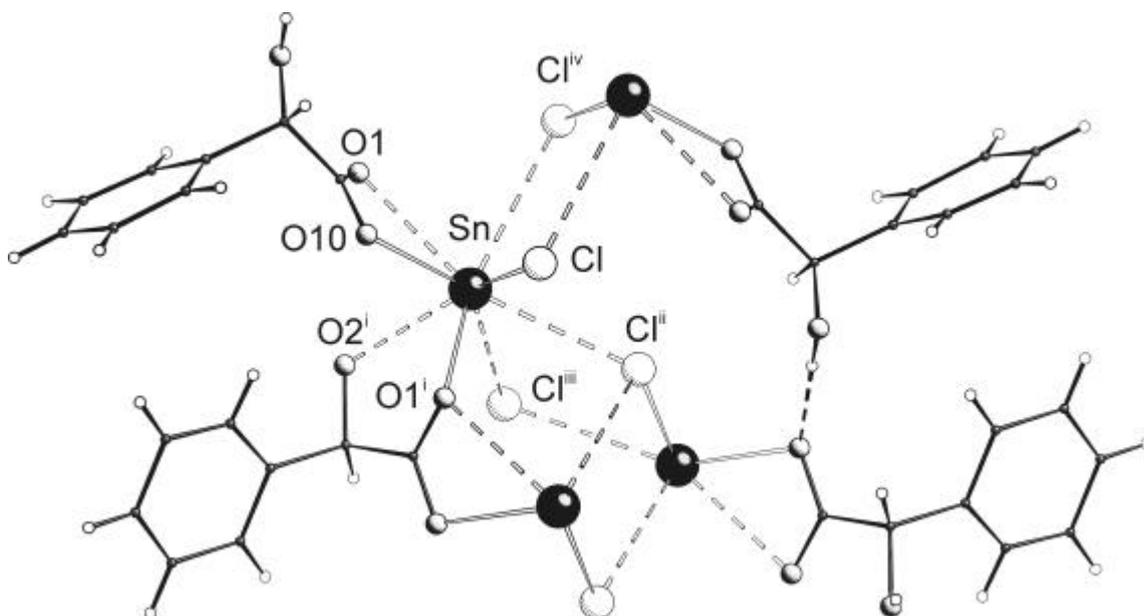


Abbildung 38. Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer in **21**. Sn^{II}: schwarze Kugeln, groß; Cl: weiß, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein; Wasserstoffbrückenbindungen: dünn gestrichelt; Symmetrie schlüssel: $i = x, 1.5 - y, 0.5 + z$, $ii = -1 + x, 0.5 + y, 1.5 - z$, $iii = x, 1 + y, 1 - z$, $iv = 1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Die Mandelsäure-Moleküle bilden mit Zinn(II)-Ionen zickzack-förmige Koordinationspolymere aus, in denen alle Zinn(II)-Atome in Ebenen entlang [010] liegen, während die Liganden abwechselnd nach oben und nach unten weisen. Die Phenylreste sind dabei jeweils

um ca. 70° gegeneinander verkippt. Die mit den Zinn-Seiten aufeinander zuweisenden Koordinations-Polymere bilden entlang [100] gewellte Schichten aus Sn₂Cl₂-Vierringen.

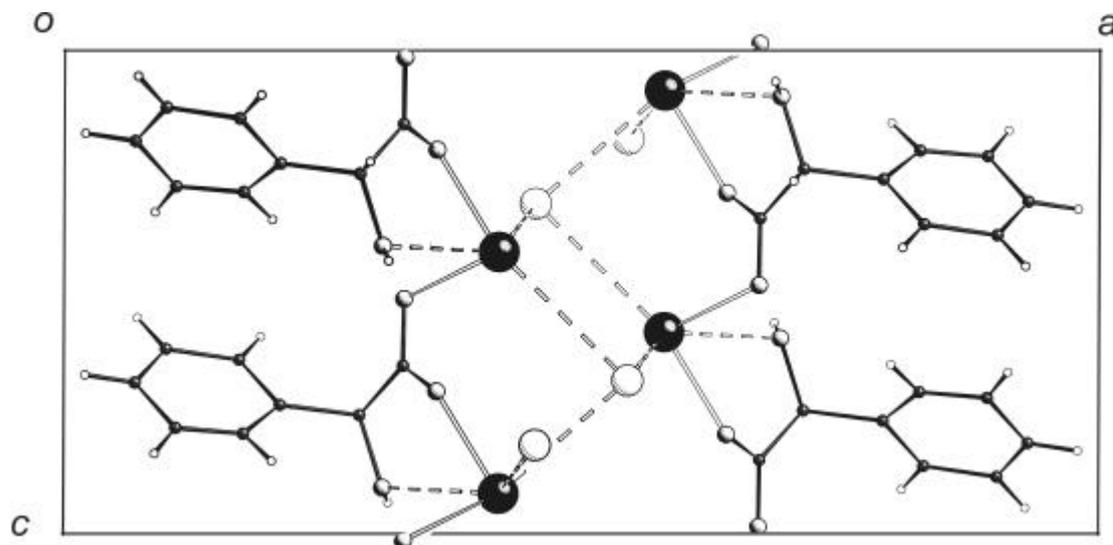


Abbildung 39. Packung der Koordinationspolymer in **21** mit Blickrichtung entlang [010] (oben) und Sn₂Cl₂-Vierringe mit Blickrichtung entlang [100] (unten). Sn^{II}: schwarze Kugeln, groß; Cl: weiß, groß; O: weiß, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein.

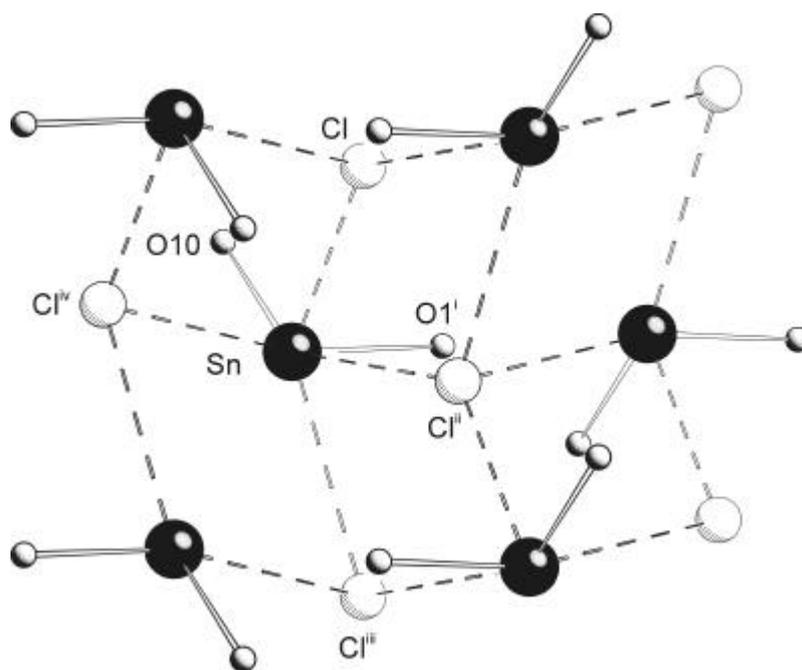


Tabelle 10. Sn–O- bzw. Sn–Cl-Abstände [pm] in **21**; Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle in Klammern; Symmetrieschlüssel: ⁱ = $x, 1.5 - y, 0.5 + z$, ⁱⁱ = $-1 + x, 0.5 + y, 1.5 - z$, ⁱⁱⁱ = $x, 1 + y, 1 - z$, ^{iv} = $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

| | | | |
|--------------------|----------|----------------------|----------|
| Sn–O1 ⁱ | 221.5(3) | Sn–O1 | 284.0(3) |
| Sn–O10 | 240.4(3) | Sn–Cl ⁱⁱ | 319.7(1) |
| Sn–Cl | 261.2(1) | Sn–Cl ⁱⁱⁱ | 330.2(1) |
| Sn–O2 ⁱ | 265.4(3) | Sn–Cl ^{iv} | 341.1(1) |

Kristalle von **21** enthalten wie **19** und **20** kein Kristallwasser. Zwischen den O2-Hydroxyl-H-Atomen und den Carboxylat-Atomen O10 werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet (Tabelle 11).

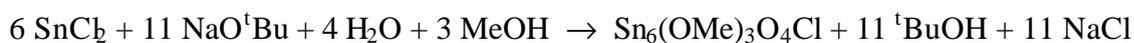
Tabelle 11. Wasserstoffbrückenbindungen in **21**. Abstände [pm] und Winkel [°]; D: Donoratom, H: H-Atom, A: Akzeptoratom; Sym(A): Symmetrie operation zur Erzeugung des Akzeptoratoms

| D | H | A | Sym(A) | D...A | D-H | H...A | D-H-A |
|----|-----|-----|-------------------------|----------|-------|--------|--------|
| O2 | H82 | O10 | $x, 0.5 - y, -0.5 + z;$ | 272.4(5) | 91(5) | 182(5) | 175(5) |

Im IR-Spektrum des Chloro-Komplexes **19** können die Sn-O- und Sn-Cl Schwingungen nicht eindeutig zugewiesen werden. Die $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ -Bande wird von 1728 cm^{-1} im freien Liganden auf 1537 cm^{-1} verschoben.

2.5 Die Kristallstruktur von Monochloro-tetraoxo-tri-methoxy-hexazinn(II), $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OMe})_3(\mu_3\text{-O})_4\mu_3\text{-Cl}$ (**22**)

Die Umsetzung von Zinn(II)-chlorid und Natrium-^tbutanolat in Methanol führt zu farblosen Lösungen. Durch Entfernen des Lösungsmittels und Rekristallisation aus Toluol konnten innerhalb von drei Wochen farblose Kristalle von **22** erhalten werden.



Die in der hexagonalen Raumgruppe $P6_5$ kristallisierende Verbindung **22** liegt im Festkörper als hexamerer Cluster vor und bildet eine Käfigstruktur aus.

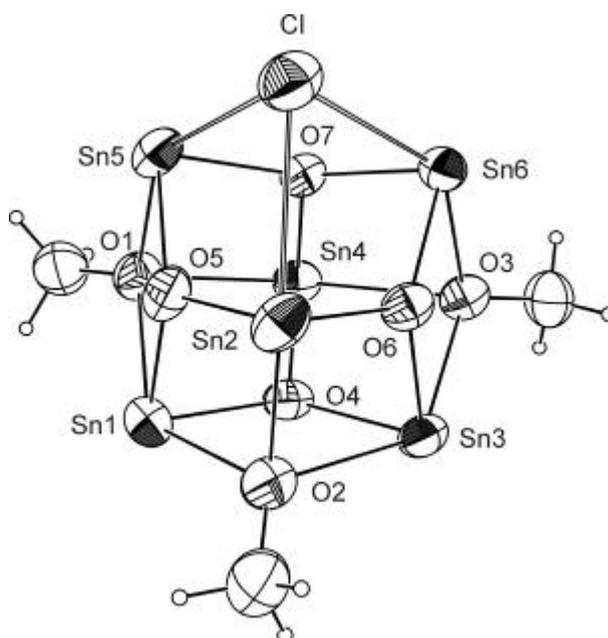


Abbildung 40. ORTEP-Darstellung des Clusters von **2** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Umgebung der vierfach koordinierten Zinn(II)-Atome kann als stark verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidale beschrieben werden (mittlerer Winkel $O_{ax}-Sn-O_{ax} = 134.3 \pm 0.5^\circ$, $O_{ax}-Sn-Cl_{ax} = 143.9 \pm 0.6^\circ$, $O_{eq}-Sn-O_{eq} = 92.0 \pm 0.3^\circ$), das freie Elektronenpaar belegt einen Platz in der Äquatorebene. Drei der Zinn(II)-Ionen (Sn1, Sn3, Sn4) werden von zwei m_B -Oxo- und zwei m_B -Methoxy-Sauerstoff-atomen koordiniert, dabei besetzen die Methoxy-O-Atome jeweils die axialen Positionen. Bei den Zinn(II)-Ionen Sn2, Sn5 und Sn6 wird je eine axiale Position anstatt von einer Methoxygruppe von dem m_B -Chloro-Liganden besetzt. Die Sn-Methoxy-O-Abstände betragen im Mittel 249 ± 9 pm, die Sn-Oxo-O-Abstände liegen bei 211 ± 2 pm. Der mittlere Sn-Cl-Abstand beträgt 294.6 ± 0.5 pm. An den nicht an Chlorid koordinierenden Sn1-, Sn3- und Sn4-Atomen treten jeweils ein kürzerer und ein längerer Sn-Methoxy-O-Abstand auf ($\bar{d}_{Sn-OMe} = 233 \pm 3$ pm bzw. 252 ± 5 pm), der kürzere Sn-OMe-Abstand entspricht den an den chloroverbrückten Zinn(II)-Atomen Sn2, Sn5 und Sn6 beobachteten Sn-OMe-Abständen. Die Substitution einer Methoxygruppe durch ein Chlorid-Ion führt zur Aufweitung des axialen Winkels um ca. 10° .

3 Diskussion

3.1 Nukleosid-Komplexe mit Blei(II)

In sauren und neutralen Lösungen binden Metall-Ionen bevorzugt an die *N*-Funktionen der Nucleobase des Nukleosids.^[8,9] Blei(II) gewinnt jedoch, weil es über keine unbesetzten *d*-Orbitale verfügt, keine Ligandenfeldstabilisierung durch Koordination an Stickstoff. Mit Adenosin-tri-Phosphat als Ligand erfolgt die Koordination in schwach sauren Lösungen über die O-Atome des Phosphatrestes.^[12]

Erst kürzlich konnte anhand von $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{InoH}_2)] \cdot 13.5 \text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden, daß in wäßrig-alkalischer Lösung Inosin, sowohl in Lösung als auch im Kristall, ausschließlich über die Diolfunktion des Ribofuranosylrestes an Blei(II) bindet.^[13]

Aus wäßrig-alkalischen Lösungen von Blei(II) und Adenosin bzw. Cytidin erhält man in Abhängigkeit vom Metall-Nukleosid-Verhältnis entweder Bis-diolato(2-)-plumbate(II) oder einfache Blei(II)-diolate(2-). Das Bis-diolato-plumbat(II) **1** zeigt einen zu $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{InoH}_2)] \cdot 13.5 \text{H}_2\text{O}$ ^[13] analogen Aufbau. In beiden Verbindungen bewirkt das stereochemisch aktive Elektronenpaar des vierfach koordinierten Blei(II)-Ions eine verzerrt pseudotrigonal-bipyramidale Umgebung. Dabei nimmt pro Diolat-Einheit je ein Ligand-O-Atom eine axiale und eine äquatoriale Position ein, das freie Elektronenpaar belegt einen Platz in der Äquatorebene. Wie in dem Inosin-Komplex sind die axialen Pb–O-Abstände mit 242(2) pm um ca. 20 pm länger als die äquatorialen Pb–O-Abstände. Die parallel zu den freien Elektronenpaaren ausgerichteten Adeninreste stehen nahezu senkrecht zu den Furanosylresten und sind im Kristall, wie in der Kristallstruktur des reinen Adenosins^[65] oder in den mit **1** vergleichbaren Antimon(III)- bzw. Bismut(III)-Adenosin-Komplexen,^[5a,b] parallel gestapelt (Abstand ca. 351 pm). Aufgrund der ausgeprägten Fehlordnung der Kalium- und Kristallwasser-Lagen kann eine Vernetzung der Nukleosid-Komplexe über die Kalium-Ionen nicht diskutiert werden.

In den Diolato-Komplexen **2** und **3** bildet Blei(II) mit Adenosin und Cytidin kettenförmige, endlose Koordinationspolymere aus. Zentrales Bauelement der Verbindungen **2** und **3** sind Pb_2O_2 -Vierringe, die auch bei Blei(II)-Alkoxiden^[6,7] beobachtet werden, **2** und **3** zeigen jedoch unterschiedliche Verknüpfungsmuster der Blei(II)-diolato(2-)-Einheiten (s. Abbildung 41). In dem Adenosinat **2** stehen die Diolato-Liganden versetzt zueinander. Es kommt zur Ausbildung eines linearen Koordinationspolymers, das auch als eindimensionaler Ausschnitt aus Schichten des orthorhombischen PbO ^[66] beschrieben werden kann. Der Aufbau des Koordinationspolymers **2** entspricht dem des Anhydroerythrit-Komplexes $[\text{Pb}(\text{AnEryH}_2)] \times \text{H}_2\text{O}$.^[4c] Das dimere Oxo-Vanadium(IV)-Adenosinat(2-)^[14] stellt einen Ausschnitt aus dem Blei(II)-Adenosinat **2** dar. Die Struktur von **3** läßt sich auch als Blei(II)-bis-cytidinato(2-)-plumbat(II) beschreiben, in dem jeweils zwei Blei(II)-bis-diolato-Einheiten durch ein Blei(II)-Atom verbrückt werden. Damit zeigt **3** ein ähnliches Strukturprinzip wie die

Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexe **5** und **6**. In den Ligandenoligomeren **5** und **6** wird jedoch die Bildung von „Pb₁₄- bzw. Pb₁₂-Sternen“ durch die starren Cyclodextrinringe erzwungen, während sich in dem schraubenförmig gewundenen Koordinationspolymer **3** dagegen durch die Windung des Polymers eine Anordnung der Blei(II)-Atome in Form eines vierstrahligen Sterns ergibt.

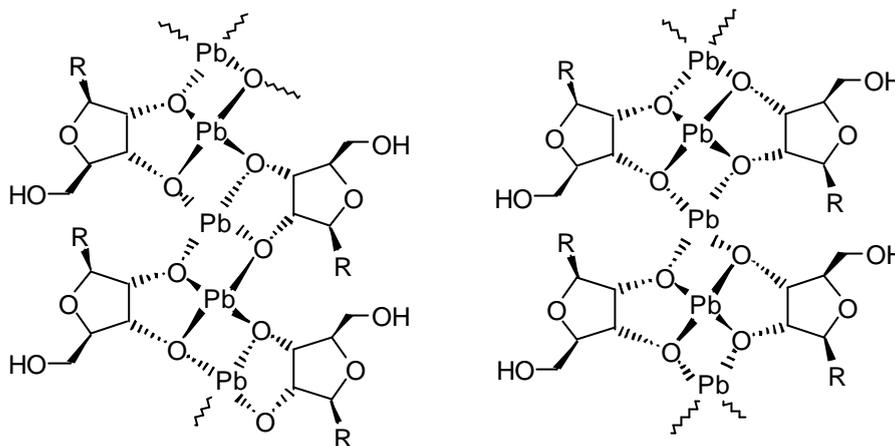


Abbildung 41. Schematische Darstellung der Koordinationspolymere in **2** und **3**.

Sowohl in **2** als auch in **3** sind die Pb₂O₂-Vierringe nicht planar, sondern entlang der O-O-Achse geknickt. Während in **3** zwei unterschiedliche Pb₂O₂-Vierringe vorliegen, weist **2** symmetriebedingt nur einen Pb₂O₂-Vierring auf. Anders als in dem vergleichbaren Blei(II)-mono glycerolat^[6] treten in den Vierringen nicht zwei identische Pb–O-Abstände auf.

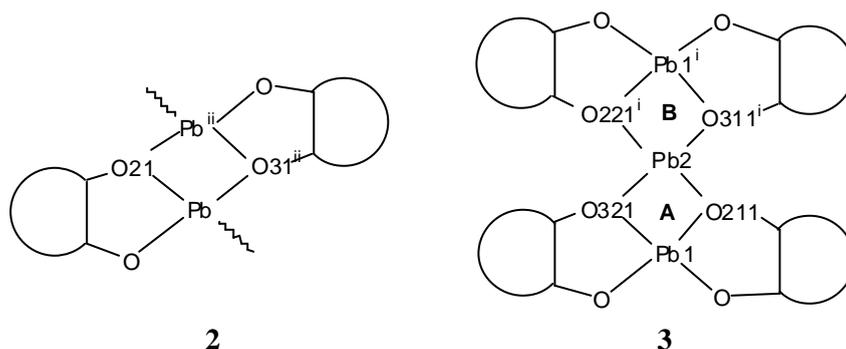


Abbildung 42. Schematische Darstellung der Pb₂O₂-Vierringe in **2** und **3**; Symmetrie schlüssel:
 $i = -0.5 + y, 1.5 - x, -0.25 + z$; $ii = -x, 0.5 + y, 2 - z$.

Die in dem Vierring **A** des Cytidins **3** beobachteten Pb–O-Abstände entsprechen den Pb–O-Abständen in [Pb(AnErytH₂)]·H₂O^[4c]. In **2** treten dagegen nicht wie in dem analog aufgebauten Blei(II)-anhydroerythrit-Komplex vier verschiedene Pb–O-Abstände, sondern drei kurze und ein langer Pb–O-Abstand auf, wobei **2** durch die Differenz von ca. 30 pm zwischen dem kürzesten und dem längsten Pb–O-Abstand eine deutlich stärkere Verzerrung des Pb₂O₂-Vierrings zeigt. Infolge der schraubenartigen Struktur des Koordinationspolymers kann in **3**

neben dem ungewöhnlich kurzen Pb1–Pb2-Abstand ein zusätzlicher Pb–Pb-Abstand zwischen den im Inneren des vierstrahligen „Pb₈-Sterns“ angeordneten Pb1-Atomen beobachtet werden. Die Pb–Pb-Abstände in **2** und Pb1–Pb1-Abstände in **3** entsprechen den in dem Blei(II)-monoglycerolat^[6] und in den Cyclodextrin-Komplexen **5-17** beobachteten Pb–Pb-Abstände.

In **1-3** sind die senkrecht zu den Furanosyl-Resten stehenden Purin-Reste jeweils parallel zueinander ausgerichtet. Allerdings zeigen sie in **2** im Vergleich zu **1** und **3** nur eine geringe Überlappung, weil hier nur die Adenin-Reste innerhalb eines Polymerstranges parallel zueinander stehen (Abstand ca. 380 pm). Dagegen überlappen in **3** auch die Uracil-Reste von benachbarten Koordinationspolymeren (Abstand ca. 340 pm). Während in **1** und **3** die stereochemisch aktiven Elektronenpaare der Pb²⁺-Ionen nicht auf den Purin-Rest zeigen, weist in **2** das freie Elektronenpaar des Pb²⁺ auf je einen Pyrimidin-Ring ($d_{\text{Pb-N}_3} \sim 387$ pm). Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen Pyrimidin-Ringen und stereochemisch aktiven Elektronenpaaren beobachtet man auch in Sb³⁺- und Bi³⁺-Guanosin-Komplexen.^[5a,b]

3.2 Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexe

Cyclodextrine in Metallkomplexen können als Gerüst für funktionelle Gruppen dienen.^[67] Als Polyole sind sie aber auch in der Lage, mit ihren Alkohol-Gruppen an Metallionen zu binden. In wässrig-alkalischen Lösungen liegen dabei die koordinierenden Gruppen meist deprotoniert vor. Die Fähigkeit eines Metallions, die Hydroxy-Gruppe eines Polyols zu acidifizieren, kann über den pK_s-Wert des entsprechenden Aqua-Komplexes abgeschätzt werden^[56]. Von Metallionen mit großer Protolyseneigung wie Bi(III), Sb(III)^[5b], Pb(II)^[4c,d], Cu(II)^[55] konnten bereits zahlreiche sandwichartig aufgebaute Komplexe mit Cyclodextrinen synthetisiert werden.

Der **a**-CD-Komplex [Pb₁₂(**a**-CDH₁₂)₂] · 22.74 H₂O (**6**) wird wie der von *Schuhmacher*^[4c] beschriebene **g**-CD-Komplex [Pb₁₆(**g**-CDH₁₆)₂] bei Ligandenüberschuß durch einen kooperativen Prozeß gebildet. Anders als bei *Schuhmacher* führt aber eine Absenkung des pH-Wertes nicht zur Zielverbindung, da man aus Lösungen mit, bezogen auf [Pb₁₂(**a**-CDH₁₂)₂], äquimolar eingesetzter Base in großer Ausbeute Kristalle des basischen Blei(II)-nitrats [Pb(OH)₄(NO₃)₄]^[68] erhält. Bei geringerem Liganden-Überschuß entstehen dagegen unabhängig von der Menge an eingesetzter Base klare, thixotrope Gallerten. Die Verwendung von Natriumhydroxid anstelle von Lithiumhydroxid als Base führt bei gleicher Stöchiometrie zu dem Polyolato-Plumbat Na₂[Na₂Pb₁₀(**a**-CDH₁₂)₂] · 29.2 H₂O (**7**). In dem System Pb²⁺, Ca²⁺ und **a**-CD erhält man unabhängig von der gewählten Stöchiometrie Kristalle mit der Metrik des Ca₄[Pb₈(**a**-CDH₁₂)]-Komplexes **8**. Das System Pb^{II}, Ca, **a**-CD zeigt somit molekulare Erkennung.^[69, 70] Die Bildung des **b**-CD-Komplex Pb₁₄(**b**-CDH₁₄)₂] · 18 H₂O (**5**) hängt dagegen von der hohen Blei(II)-Konzentration der Lösung ab. Im Gegensatz zu dem **a**-CD-Komplex **6** kann man auch aus wässrig neutralen Lösungen Kristalle von **5** erhalten.

Aufgrund der ausgeprägten Neigung zur Gallertbildung ist NMR-Spektroskopie zur Analytik der Pb^{II} **a**-CD-Systeme ungeeignet. Das System Pb^{II} **b**-CD zeigt zwar keine Gallertbildung, wegen des schnellen Austausches bei Raumtemperatur kann jedoch im ^{207}Pb -NMR kein Blei-Signal beobachtet werden. Die hierfür benötigten Tieftemperaturmessungen sind im wässrigen Medium nicht möglich. Da Kristalle der Verbindungen **4** und **5** sehr schwerlöslich sind, können NMR-spektroskopische Untersuchungen nur an den Mutterlaugen durchgeführt werden. Aufgrund des hohen Kristallwassergehalts kann auch Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht zur Analytik herangezogen werden.

Der Aufbau der Verbindungen **4–8** entspricht dem der von *Schuhmacher*^[4c] beschriebenen Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexen. In allen CD-Komplexen treten jeweils vier verschiedene Pb–O-Abstände zwischen 219.7(1) und 255.5(1) pm auf; der Pb–O-Abstand liegt im Mittel bei 235 ± 10 pm, die Pb–Pb-Abstände betragen im Mittel 382 ± 1 pm. Außer in dem Natrium-Polyolato-Plumbat(II) **7** liegen die Doppeltori im Kristall isoliert vor; in **7** werden die Doppeltori über verzerrt oktaedrisch koordinierte Na-Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Ähnliche Strukturen sind bereits mit Blei(II) und **g**-CD^[4c], Bismut(III) und **a**- bzw. **b**-CD^[5b] oder Eisen(II) und **a**- bzw. **g**-CD^[56] bekannt, in denen ebenfalls über Alkali-Kationen die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes erfolgt. Die Zwischenräume zwischen den Doppeltori werden stets von Kristallwassermolekülen besetzt. Im Gegensatz zu den Verbindungen **4**, **6**, **7** und **8** befinden sich in $[\text{Pb}_{14}(\text{b-CDH}_{14})_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) im Inneren der Doppeltori keine Kristallwassermoleküle. Der Metall-Cyclodextrin-Doppeltorus in $\text{Ca}_7[\text{Pb}_7(\text{b-CDH}_{14})_2] \cdot 53.41 \text{H}_2\text{O}$ (**4**) besitzt den gleichen Aufbau wie in dem Bismut(III)-Komplex $\text{Na}[\text{Na}_7(\text{H}_2\text{O})_7\text{Sb}_7(\text{b-CDH}_{14})_2(\text{OH})] \cdot 19.2(3) \text{H}_2\text{O}$ ^[5b]. Die Calcium-Ionen in **4** besetzen, wie die Natrium-Ionen in dem Bismut(III)-Komplex, die inneren Lagen des Cyclodextrins, die Schweratom-Lagen bilden einen siebenstrahligen Stern. In **4** beträgt jedoch der Abstand benachbarter, im Inneren der Doppeltori an Calcium-Ionen koordinierender Wasser-O-Atome im Mittel 360 pm, während in dem Bismut(III)-Komplex vergleichbare Abstände bei 300 pm liegen. Allerdings befinden sich in **4** im Inneren der Tori neben den an Ca^{II} koordinierenden Kristallwasser-O-Atomen noch weitere fehlgeordnete Kristallwassermoleküle.

Die beiden **a**-CD-Komplexe **6** und **7** zeigen eine starke Längsverzerrung der Doppeltori. In dem Polyolato-Komplex $[\text{Pb}_{12}(\text{a-CDH}_{12})_2] \cdot 22.74 \text{H}_2\text{O}$ (**6**) weisen die Cyclodextrinringe keinen einheitlichen Öffnungswinkel, sondern drei charakteristische Anhydroglucose-Blei-Winkel (Winkel zwischen den $\text{C}2n\text{-C}3n\text{-C}5n\text{-O}5n$ -Ebenen der Anhydroglucose-Einheiten und der Blei-Ebene) auf. Der stumpfste Winkel kann an der Anhydroglucose 1 beobachtet werden, deren primäre Hydroxygruppe in den Cyclodextrinring zeigt. Obwohl der Komplex $\text{Na}_2[\text{Na}_2\text{Pb}_{10}(\text{a-CDH}_{12})_2] \cdot 29.2 \text{H}_2\text{O}$ (**7**) eine zu **6** analoge Längsverzerrung der Doppeltori aufweist, zeigt er wie die **b**-CD-Komplexe **4** und **5** einen einheitlichen Öffnungswinkel. Der mittlere Öffnungswinkel der Verbindungen **4–7** beträgt $71\pm 4^\circ$.

Die Packung der **a**-CD-Komplexe **6** und **7** kann als *channel-type* beschrieben werden.^[71] Im Vergleich hierzu sind in dem **b**-CD-Komplex **5** sowohl die Doppeltori-Stapel als auch die Blei-Ebenen innerhalb der Stapel gegeneinander verkippt. In **7** sind nur die Doppeltori-Stapel gegeneinander geneigt.

3.3 Blei(II)-Cyclodextrin-Einlagerungskomplexe

Da Kristalle der Einlagerungsverbindungen **9–17** schwerlöslich sind und die Mutterlaugen der **a**-CD-Komplexe bevorzugt im NMR-Röhrchen zu Gallertenbildung neigen, kann zur Analytik der Verbindungen keine NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Im IR-Spektrum der Verbindungen **11–16** können keine signifikante Unterschiede zu den IR-Spektren der freien Wirtskomplexen beobachtet werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit ist an Kristallen der Einlagerungsverbindungen auch keine Massenspektroskopie möglich.

Im Gegensatz zu den Polyolato-Komplexen **11–17** liegen die Doppeltori in den Plumbaten(II) **9** und **10** nicht isoliert vor. In **10** erfolgt wie in $\text{Na}_2[\text{Na}_2\text{Pb}_{10}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 29.2 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**) über die Alkali-Kationen die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Ähnliche Strukturen sind bereits mit Blei(II) und **g**-CD,^[4c] Bismut(III) und **b**- bzw. **g**-CD^[5b] oder Eisen(II) und **a**- bzw. **g**-CD^[56] bekannt. Das Blei(II)-plumbat(II) **9** zeigt dagegen ein für CD-Strukturen völlig neuartiges Verknüpfungsmuster: über das dreizehnte Blei(II)-Atom werden die Doppeltori zu eindimensionalen Koordinationspolymeren verknüpft, die Verknüpfung der Doppeltori erfolgt dabei über drei kantenverknüpfte Pb_2O_2 -Vierecke.

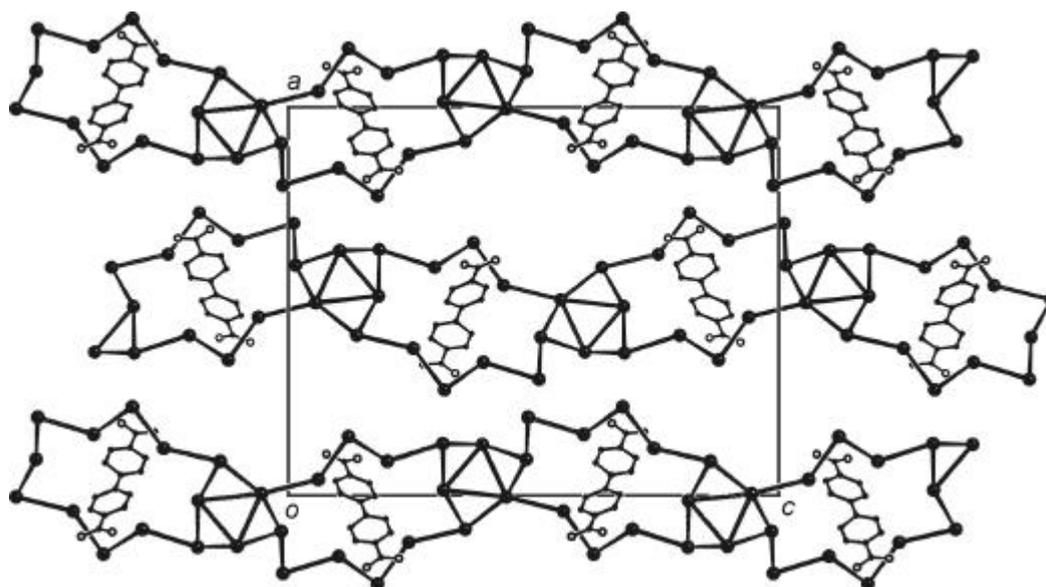


Abbildung 43. Verknüpfung der Tori zu Koordinationspolymeren in **9** mit Blickrichtung entlang [010]. Es sind nur Pb^{II} sowie O- und C-Atome des Gastes dargestellt; Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: weiß, klein; C: schwarz, klein.

Für alle dargestellten **a**-CD-Komplexe ist eine starke Längsverzerrung der Tori charakteristisch, wobei die beiden Plumbate(II) **9** und **10** eine deutlich geringere Längsverzerrung als die Polyolato-Komplexe zeigen. Während aber das Lithium-Plumbat(II) **10** einen den Polyolato-Komplexen vergleichbaren Pb2–Pb2ⁱⁱ-Abstand aufweist, weicht in **9** der entsprechende Abstand Pb1–Pb7 stark von den sonst beobachteten Abständen ab. Da in beiden Verbindungen der gleiche Gast eingelagert ist, kann hier die Verformung des Wirts nicht vom eingelagerten Gast abhängig sein. Die geringere Längsverzerrung in den Plumbaten(II) kann vielmehr mit der Vernetzung der Doppeltori erklärt werden.

Tabelle 12. Pb–Pb-Abstände [pm] in dem freien Wirt **6** und den Einlagerungsverbindungen **9–14**; für **9** sind jeweils die vergleichbaren Pb–Pb-Abstände angegeben; in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle; Symmetrieschlüssel: ⁱ = *x*, 1 - *y*, - *z*, ⁱⁱ = 1 - *x*, *y*, - *z*, ⁱⁱⁱ = 1 - *x*, 1 - *y*, *z*.

| | Pb2-Pb2 ⁱⁱ / Pb1-Pb7 | Pb3-Pb3 ⁱ / Pb2-Pb10 | Pb3-Pb3 ⁱⁱⁱ / Pb2-Pb4 | Pb4-Pb4 ⁱ / Pb3-Pb9 |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 6 | 859.8(1) | 1246.5(1) | 750.3(1) | 1147.5(3) |
| 9 | 819.7(1) | 1230.6(1) | 758.8(1) | 1100.2(1) |
| 10 | 865.51(7) | 1246.4(1) | 740.5(5) | 1107.3(1) |
| 11 | 872.71(7) | 1255.95(8) | 765.10(8) | 1159.9(1) |
| 12 | 869.86(7) | 1255.23(8) | 759.12(8) | 1148.1(1) |
| 13 | 866.82(9) | 1252.8(1) | 757.31(9) | 1143.5(1) |
| 14 | 872.85(7) | 1256.51(7) | 759.48(7) | 1150.2(1) |

In **9** und **10** bildet das eingelagerte Biphenyl-4,4'-dicarboxylat zwei verschiedene Wasserstoffbrückenbindungssysteme aus. In **10** binden die Carboxylat-O-Atome an die bereits im freien Wirt nach innen gerichteten O6-Hydroxy-Funktionen, der Gast fügt sich somit gemäß dem „Schlüssel-Schloß-Prinzip“ ideal in den vorgeformten Wirt ein. Daher zeigt **10** nur einen um 6 pm längeren Diagonalabstand Pb2-Pb2ⁱⁱ als der freie Wirt **6**.

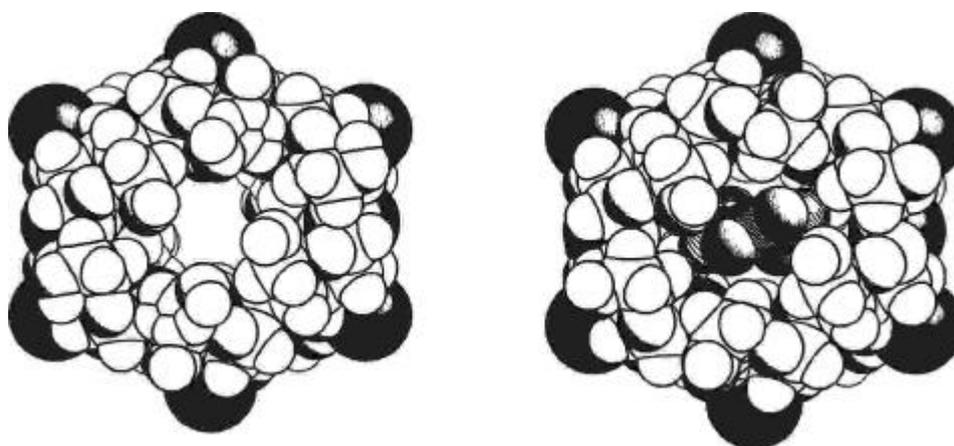


Abbildung 44. Kalotten-Modell von **6** und **10** in der Aufsicht.

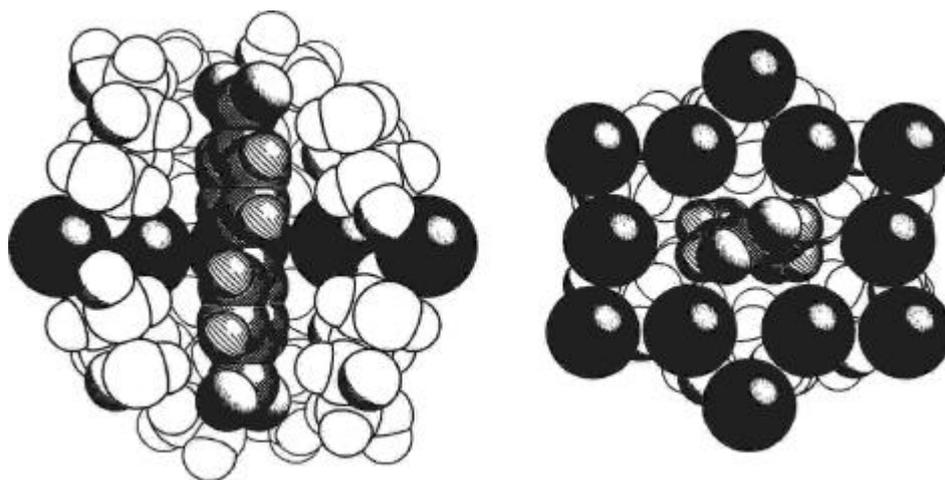


Abbildung 45. Kalotten-Modell von **6** und **10** als Längsschnitt durch den Pb-CD-Doppeltorus (links) und in Aufsicht als Querschnitt (rechts).

Anders als in allen übrigen α -CD-Komplexen mit Pb_{12} -Ring zeigen in **9** nicht die vier OH-Gruppen an der „Längsseite“ des Cyclodextrinrings nach innen, sondern nur zwei OH-Gruppen an der „kurzen“ Seite. Mit diesen O6-Hydroxy-Funktionen bildet der Gast eine gegabelte und eine einfache Wasserstoffbrückenbindung aus. Bei einem größeren Diagonalabstand als dem in **9** beobachteten wäre dieses Wasserstoffbrückenbindungs-System nicht möglich. Die verschiedenen Donor-Akzeptor-Systeme spiegeln sich auch in den Torsionswinkeln zwischen den Phenylringen des bdc sowie zwischen den Phenylringen und den Carboxylatgruppen wider; das bdc zeigt in **10** sowohl zwischen den Phenylringen als auch zwischen den Phenylringen und den Carboxylatgruppen einen größeren Torsionswinkel als in **9**. Im Vergleich zu $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot \text{bdcH}_2$ ^[72] mit einem Torsionswinkel zwischen den Phenylringen von ca. 66° zeigen **9** und **10** mit 22° bzw. 39° deutlich kleinere Torsionswinkel.

Anders als in der erwähnten Einlagerungsverbindung $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot (\text{bdcH}_2)$ führt in **10** nicht erst die Einlagerung des Gastes Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure zu einer Verzerrung der Cyclodextrinringe. In dem Bis-cyclodextrin-Gast-Komplex^[72] liegt die Säure-Gruppe nicht deprotoniert, sondern als freie Säure vor. Zwischen den primären O6-Hydroxy-Gruppen der Cyclodextrinringe und der Säure-Gruppe des Gastes bestehen keine Wasserstoffbrückenbindungen, die Säure-Gruppe bildet stattdessen zu zwischen den Doppeltori gelegen Kristallwasser-Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dadurch werden Doppeltorus-Dimere oder auch endlose Stapel aus Doppeltori gebildet.

Mit der Stellung der primären O6-Hydroxy-Gruppen stehen auch die beobachteten Öffnungswinkel der Doppeltori im Einklang: mit Ausnahme von **9** zeigen die α -CD-Einlagerungsverbindungen **10–14** wie der freie Wirt **6** keinen einheitlichen Öffnungswinkel, sondern vier flache und acht steilere Anhydroglucose-Blei-Winkel (Winkel zwischen den $\text{C}2n\text{-C}3n\text{-C}5n\text{-O}5n$ -Ebenen der Anhydroglucose-Einheiten und der Blei-Ebene).

Bei den Einlagerungsverbindungen **9–17** treten drei verschiedene Packungstypen auf.^[73] **11–17** sind isotyp zu dem entsprechendem freien Wirt **6** bzw. **5**. Durch die Ausbildung der sandwichartigen Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexe wird in allen vorgestellten Strukturen eine *head-to-head*-Anordnung der Cyclodextrinringe erzwungen.

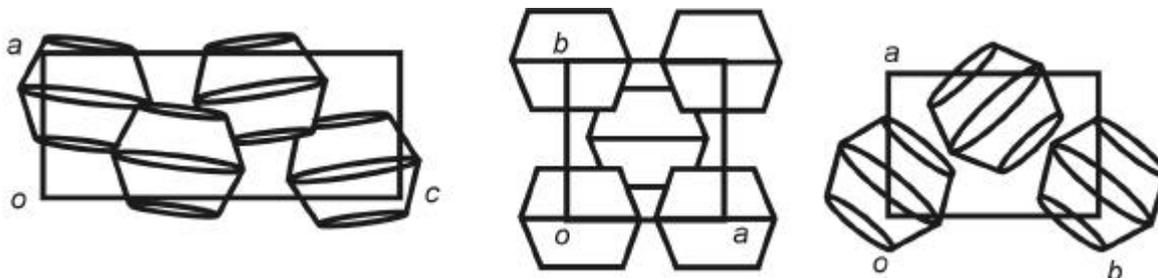


Abbildung 46. Schematische Darstellung der Packung der CD-Doppeltori in den Einlagerungsverbindungen: **15–17** (links), **10–14** (Mitte), **9** (rechts).

Die Packung der Doppeltori in den *a*-CD-Komplexen **10–14** kann als *channel-type* beschrieben werden. Entlang der *b*-Achse existieren aufgrund der Stapelung der Doppeltori endlose Kanäle, wobei die entlang [001] gestapelten Schichten gegeneinander verschoben sind. In den *b*-CD-Komplexen **15–17** tritt ein ähnliches Packungsmuster auf, allerdings sind hierbei sowohl die Doppeltori-Stapel als auch die Blei-Ebenen gegeneinander verkippt. Die Packung der Blei(II)-*b*-CD-Stränge in dem Blei(II)-plumbat **9** entspricht dem *heringbone type*.

Kleine aromatische Gastkomponenten werden in der Regel senkrecht zur Cyclodextrin-Ebene eingelagert^[73–81] (Abbildung 47b). Auch theoretische Arbeiten sagen für *a*- und *b*-CD-Komplexe mit mono- und 1,4-disubstituierten Benzol-Derivaten eine orthogonale Ausrichtung der Gastmoleküle zur Cyclodextrin-Ebene voraus.^[62]

Um so ungewöhnlicher ist daher die in den Bis-Aryl-Komplexen **15** und **16** beobachtete Lage der Gastmoleküle. In *b*-CD · (Pyridin)₈ · 3 H₂O^[82] ist zwar, neben zwischen den Cyclodextrinringen kokristallisierten Pyridin-Molekülen, je ein Pyridin-Molekül parallel zur Cyclodextrin-Ebene in die Cavität eingelagert, die *b*-CD-Ringe bilden jedoch keine Doppeltori sondern liegen in *head-to-tail*-Anordnung vor. In *a*- bzw. *b*-CD-Einlagerungskomplexen mit Organyl-Cobalt-Oximen^[83] und in dem Bis-*b*-CD-Acetylsalicylsäure-Komplex^[84] liegen die parallel zur Cyclodextrinebene ausgerichteten Teile der Gäste nicht in der Cavität, zudem liegt auch hier die „*head-to-tail*“-Anordnung vor (Abbildung 47a).

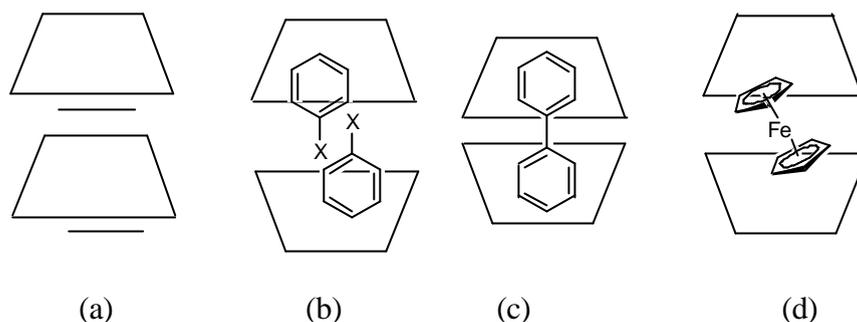


Abbildung 47. Schematischer Aufbau bekannter **a**- bzw. **b**-CD-Einlagerungsverbindungen: (a) 1:1-Komplexe mit *head-to-tail*-Anordnung; (b) 2:2-Komplexe mit *head-to-head*-Dimeren, mit kleinen, polaren aromatischen Gästen (mit X= NO₂, NH₂, CO₂H, OH); (c) 2:1-Komplexe mit *head-to-head*-Dimeren mit großen aromatischen Gästen; (d) 2:1-Komplexe mit *head-to-head*-Dimeren mit Metallocen-Derivaten.

Die Anordnung der Toluol- und Benzol-Gäste in **15** und **16** ist am ehesten mit der Lage der Aryl-Liganden in Bis-CD-Metallocen-Komplexen^[63,64a,c] vergleichbar (Abbildung 47d). Im Gegensatz zu diesen sind in den Blei(II)-**b**-CD-Komplexen die Gast-Ebenen nur schwach gegen die Cyclodextrin-Ebene geneigt. So sind in den Bis-cyclodextrin-Metallocen-Komplexen^[64c] die cyclischen Liganden der Gastkomplexe um 39–47° und in dem **a**-CD-Ferrocen-Komplex^[63] um 45° gegen die Cyclodextrin-Ebene verkippt; in **15** und **16** sind die Benzol- bzw. Toluol-Lagen zwischen 10° und 23° gegen die Cyclodextrin-Ebene respektive Blei-Ebene geneigt. Die starke Neigung der Cyclopentadienyl-Ringe führt in dem Bis-**a**-CD-Ferrocen-Komplex zu einer Querverschiebung der Cyclodextrinringe um ca. 130 pm gegeneinander. Im Gegensatz hierzu können in den sandwichartig aufgebauten Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexen die Cyclodextrinringe nicht gegeneinander verschoben werden.

In den **a**-CD-Komplexen **11–14** zeigen die eingelagerten Aromaten die erwartete Orientierung orthogonal zur Bleiebene. Die Gäste sind entlang der Längsachse der Pb₁₂-Ringe ausgerichtet und die Einlagerung bewirkt bei allen vier Verbindungen eine stärkere Verzerrung der Tori.

Eine zu **15** und **16** analoge Orientierung wäre in dem kleineren **a**-CD sterisch nicht möglich. Durch die Bildung der Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexe wird der Hohlraum im Doppeltorus verkleinert, weil die freien Elektronenpaare der Blei(II)-Atome ins Innere der Tori ragen. Im Vergleich zu freien **a**- bzw. **b**-CD sind die Innendurchmesser in den freien Wirten **5** und **6** um jeweils ca 110 pm geringer.^[57,70]

In Übereinstimmung mit Berechnungen für **a**-CD-Komplexe mit Benzol, Toluol und Chlorbenzol als Gästen^[62] „tauchen“ die Aromaten in **11–14** nur wenig in die Cavität der Cyclodextrinringe ein.

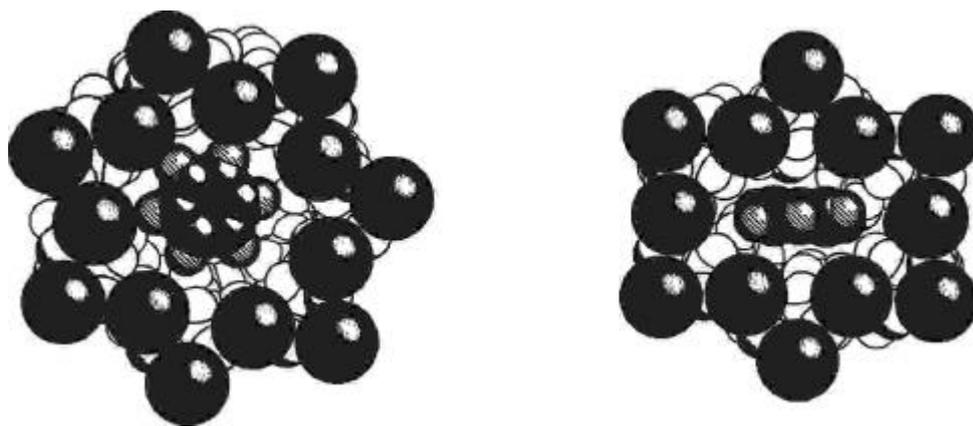
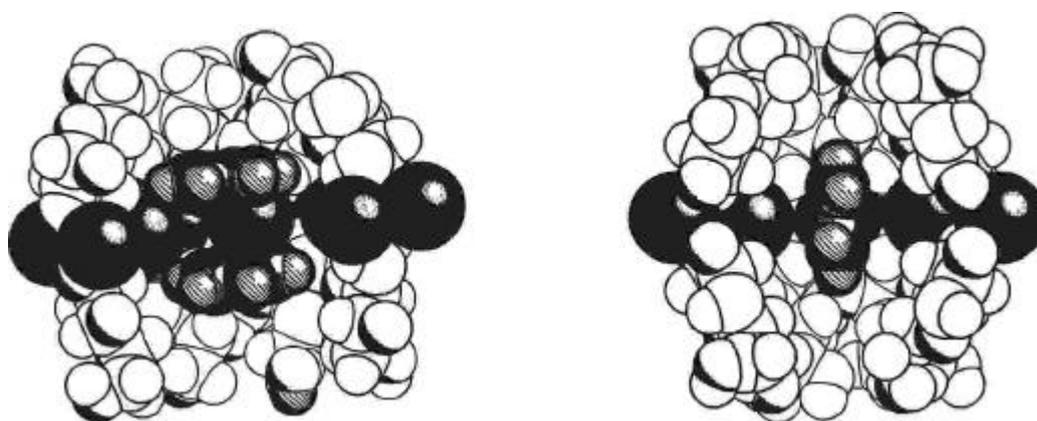


Abbildung 48. Kalotten-Modell von **16** und **11** in der Aufsicht mit Querschnitt durch die Pb-CD-Doppeltori (oben) und in der Seitenansicht als Längsschnitt (unten) in **16** ist nur die Split-Lage A des Benzolmoleküls 2 dargestellt.



Das Gastkomplex Ferrocen nimmt in $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{FeCp}_2) \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) eine vollständig andere Orientierung im Doppeltorus als in dem erwähnten Bis-**a**-CD-Ferrocen-Komplex ein. In dem Bis-**a**-CD-Ferrocenium-Kation-Komplex mit Indan als Liganden^[64c] werden wie in **17** zwei Lagen für den Gastkomplex beobachtet, die Lagen weisen dort aber nicht wie in **17** zwei verschiedene Orientierungen gegenüber der Cyclodextrin-Ebene auf, sondern sind lediglich entlang der Stapelrichtung der Doppeltori verschoben. Anders als in dem Bis-**a**-CD-Ferrocen-Komplex^[63] zeigt das eingelagerte Ferrocen in **17** keine gestaffelte, sondern ebenso wie freies Ferrocen in der Kristallstruktur^[85] und in der Gasphase^[86] ekliptische Konformation.

Sperrigere Gastkomponenten als Toluol sollten auch im System Blei(II) **b**-CD zu einer den **a**-CD-Komplexen **11–14** analogen orthogonalen Ausrichtung des Gastes führen (Anhang 6.1). Aber bereits bei Verwendung von *p*-Xylol als Gastkomponente erhält man anstelle des 1:1-Einlagerungskomplexes nur Kristalle des freien Wirts **5**, und obwohl in dem Bis-**b**-Cyclodextrin-Biphenyl-Komplex^[78] der Doppeltorus bereits vorgebildet ist, kristallisiert auch

mit Biphenyl als Gastkomponente nur der freie Wirt. Bei dem **a**-CD-Komplex **6** als Wirt ist nicht nur der durch den Diagonalabstand der Pb2-Atome begrenzte Innendurchmesser das entscheidende Kriterium für die Bildung von Einlagerungskomplexen, sondern neben van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast spielt auch die mögliche Ausbildung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Gastkomponenten mit einer größeren Breite als Benzol würden eine noch stärkere Längsverzerrung der Tori erzwingen, daher werden Mesitylen und Hexamethylbenzol nicht eingelagert. Für die Einlagerung des Biphenyl-4,4'-dicarboxylats in **9** und **10** ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Gast ausschlaggebend. Das unpolare Biphenyl erfüllt zwar die sterischen Ansprüche für eine Einlagerung, kann jedoch mit den primären Hydroxyl-Gruppen des CDs keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die substituierten Biphenyle Biphenyl-4-monocarbonsäure und 4,4'-Dihydroxy-biphenyl besitzen ebenfalls nicht die Funktionalität, die für einem nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip gebildeten Komplex erforderlich wäre. Somit zeigen die Komplexe **5** und **6** sowohl sterische als funktionelle Selektivität.

Versuche, Kristalle von Blei(II)-Cyclodextrin-Einlagerungskomplexen mit kleinen Aromaten mit polaren Substituenten als potentiellen Gästen zu erhalten, schlugen fehl (Anhang 6.1). Im System Blei(II) **b**-CD wurden mit diversen Gastkomponenten nur Kristalle des freien Wirts erhalten.

Nach dem Modell von Connors^[57] wird die freie Komplexierungsenthalpie ΔG_{comp} für die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen in Lösung wie folgt definiert:

$$\Delta G_{\text{comp}} = \Delta G_{\text{intrasolute}} + \Delta G_{\text{solvation}} + \Delta G_{\text{genmed}}$$

Der Term $\Delta G_{\text{intrasolute}}$ beschreibt den Komplex stabilisierende Wirt-Gast-Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen. ΔG_{genmed} steht für hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Gast und Lösemittel, die, falls sie auftreten, ebenfalls die Komplexbildung begünstigen. Der Solvatationsterm $\Delta G_{\text{solvation}}$ drückt den Unterschied zwischen der freien Solvatationsenergie des Komplexes und den isolierten Wirt- und Gastkomponenten aus und ist im allgemeinen größer Null und damit destabilisierend. Kristallwasser, das sich im freien Cyclodextrin in der hydrophoben Cavität befindet, kann keine Wasserstoffbrückenbindungen zum Wirt ausbilden. Bei der Verdrängung des „hoch-energetischen“ Kristallwassers ins umgebende Lösemittel wird der Term $\Delta G_{\text{solvation}}$ kleiner oder doch zumindest weniger ungünstig. Dieser Vorgang kann jedoch nach Connors^[57] kaum als die entscheidende Triebkraft für die Komplexbildung betrachtet werden.

Nach Saenger *et al.*^[87] liegt das **a**-CD-Molekül des **a**-CD-Hexahydrats aufgrund seiner Abweichung von der hexagonalen Symmetrie in einer gespannten Konformation vor und entspannt sich bei Verdrängung des Kristallwassers durch ein Gastmolekül (die Konformationsänderung besteht in der Rotation von Anhydroglucose-Einheiten um die glycosidische Bindung). Die Hypothese, daß die freiwerdende Konformationsenergie die

Haupttriebkraft der Komplexbildung sei, wird als „*induced fit*“-Mechanismus bezeichnet. Der *induced fit*-Mechanismus wird jedoch in der Literatur in Frage gestellt, denn obwohl **b**- und **g**-CD annähernd C_7 bzw. C_8 Symmetrie zeigen,^[88] bilden sie nach Connors^[89] im Durchschnitt stabilere Komplexe als **a**-CD. Zudem muß für die Umwandlung des verzerrten **a**-CD zum symmetrischen **a**-CD Energie aufgebracht werden^[90] und sowohl ^{13}C -NMR-spektroskopische^[91] als auch molekulardynamische Untersuchungen^[57] legen die Vermutung nahe, daß **a**-CD in Lösung nicht in der gespannten Konformation vorliegt.

Gemäß dem Modell von Connors^[57] besitzt der **a**-CD-Komplex **6** bessere Wirtseigenschaften als der **b**-CD-Komplex **5**, da sich im Gegensatz zu **5** in **6** im hydrophoben Inneren der Tori Kristallwasser befindet und daher die Verdrängung des Kristallwassers zu einer Abnahme von $\Delta G_{\text{solvation}}$ führt. Die Komplexe **4** und **7** sind dagegen als Wirtskomplexe ungeeignet, weil die im Inneren der Tori befindlichen Kristallwassermoleküle Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit den eingebauten Alkali-Kationen ausbilden. Die Verdrängung der Kristallwassermoleküle durch einen Gast wäre daher, anders als in **6**, energetisch ungünstig. Für die Bildung der **a**-CD-Komplexe **10–14** kann der *induced fit*-Mechanismus ausgeschlossen werden. Da die Cyclodextrinringe in den Einlagerungskomplexen dieselbe Konformation wie im freien Wirt aufweisen (vier Anhydroglucose-Einheiten sind ins Innere der Tori gekippt), wird durch die Komplexbildung keine Konformationsspannung abgebaut. Im Vergleich zu den anderen vorgestellten Komplexen **10–14** wird in **9** mit $74(3)^\circ$ ein deutlich größerer Öffnungswinkel beobachtet und nur zwei Anhydroglucose-Einheiten sind ins Innere der Tori geneigt. Somit ist für **9** ein Beitrag des „*induced fit*“ denkbar, zumal in **9** im Gegensatz zu **10** nur drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Gast gebildet werden.

3.4 Blei(II)- und Zinn(II)-Komplexe mit *a*-Hydroxycarbonsäuren

Mit Ausnahme des Zinn(II)-chloro-mandelats **21** erfolgt in den vorgestellten Metall-**a**-Hydroxycarbonsäure-Komplexen die Koordination des Zentrallmetalls über die Ausbildung von Chelatfünfringen durch ein O-Atom der Carboxylatgruppe und das **a**-Hydroxy-O-Atom. Während in der Blei(II)- bzw. Zinn(II)-äpfelsäure-Struktur **18** bzw. **19** die Hydroxyfunktion nicht deprotoniert vorliegt, koordiniert im Lactat **20** das deprotonierte **a**-Hydroxy-Atom O2 an Zinn(II). In **21** besteht dagegen nur ein schwacher Sn-O-Kontakt zu der nicht deprotonierten Hydroxyfunktion.

Die Torsionswinkel der Liganden in den Chelatfünfringen sind aufgrund der freien Drehbarkeit der offenkettigen **a**-Hydroxycarbonsäuren klein; der Blei(II)-Komplex **18** weist wegen des kleineren Chelatwinkels am Metallzentrum einen größeren Torsionswinkel auf.

Tabelle 13. Chelatwinkel O–M–O und mittlere Torsionswinkel bzw. gewichteter mittlerer absoluter Torsionswinkel t (abs.) des Chelatfünfrings [°], sowie mittlere Pb–O- bzw. Sn–O-Abstände [pm] im Chelatfünfring in **18–20**.

| | O–M–O | O1 _n –C1–C2–O2 | O2–M–O1 _n –C1 | t (abs.) | M–O |
|-----------|-----------|---------------------------|--------------------------|------------|-----------|
| 18 | 61.5(1) | -10.5±0.6 | -25.0±0.3 | 20.6±0.2 | 254.0±0.3 |
| 19 | 71.6(4) | 3.8±0.3 | -0.4±0.3 | 2.1±0.2 | 219.8±0.3 |
| 20 | 72.26(10) | 7.5±0.5 | 3.1±0.3 | 3.7±0.2 | 222±10 |

In dem Zinn(II)-Komplex **19** nimmt die Äpfelsäure wie in Cobalt(II)-(S)-Malat^[92] die für dreizählige Malat-Koordination bevorzugte *syn-clinale* Konformation^[38] ein und erzwingt nahezu planare Chelatfünfringe. In der Blei(II)-Verbindung **18** liegt die Äpfelsäure dagegen als vierzähliger Ligand in *anti-periplanarer* Konformation vor, wobei der Chelatfünfring am Pb-Atom eine *twist*-Konformation aufweist. Im Gegensatz hierzu treten in den Komplexen Cobalt(II)-*rac*-Malat^[33] und Bismut(III)-L-Malat^[42], in denen Äpfelsäure in *anti-periplanarer* Konformation als zweizähliger Ligand vorliegt, fast planare Metall-Chelatfünfringe auf. Anders als in den meisten *a*-Hydroxy-Carboxylaten^[45,93] liegt das *a*-Hydroxy-O-Atom O2 in **18** nicht in einer Ebene mit der Carboxylat-Gruppe. Die Mehrzähligkeit der Carboxylatgruppen steht mit der in den IR-Spektren von **19–20** beobachteten Verschiebung der $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ Banden im Einklang.

Die Verbindungen **18–21** besitzen im Kristall ein- oder zweidimensionalen polymeren Aufbau. Während **18** und **20** Koordinationspolymere bilden, werden in **19** die Zinn(II)-malat-Dimere über lange Sn–O-Kontakte sowie durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxy-H-Atomen und den jeweils nicht an Zinn(II) koordinierenden Carboxylat-O-Atome zu Doppelsträngen entlang [001] verknüpft. In den Verbindungen **18** und **20** erfolgt dagegen die Bildung von Koordinationspolymeren durch inversionssymmetrische, planare Pb₂O₂- bzw. Sn₂O₂-Vierringe; dabei koordiniert jede *a*-Hydroxycarbonsäure an je drei Metall-Zentren (Abbildung 49).

In **20** werden Sn-Lactat-Dimere über die Carboxylat-O1-Atome zu einem zweidimensionalen Koordinationspolymer verknüpft, während in **18** die Verknüpfung über die O40-Carboxylat-Atome zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer führt. Die Blei(II)-malat-Bänder werden erst über Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Kristallwassermolekülen zu entlang [100] verlaufenden Schichten verknüpft.

Sowohl in **18** als auch in **20** treten in den M₂O₂-Vierringen an den *m*₂-verbrückenden O-Atomen zwei unterschiedliche Metall–O-Abstände auf; im Gegensatz zu der Malat-Struktur **18** mit dem Carboxylat-Atom O40 als *m*₂-Ligand, fungiert in dem Lactat **20** die deprotonierte Hydroxy-Gruppe O2 als *m*₂-Ligand.

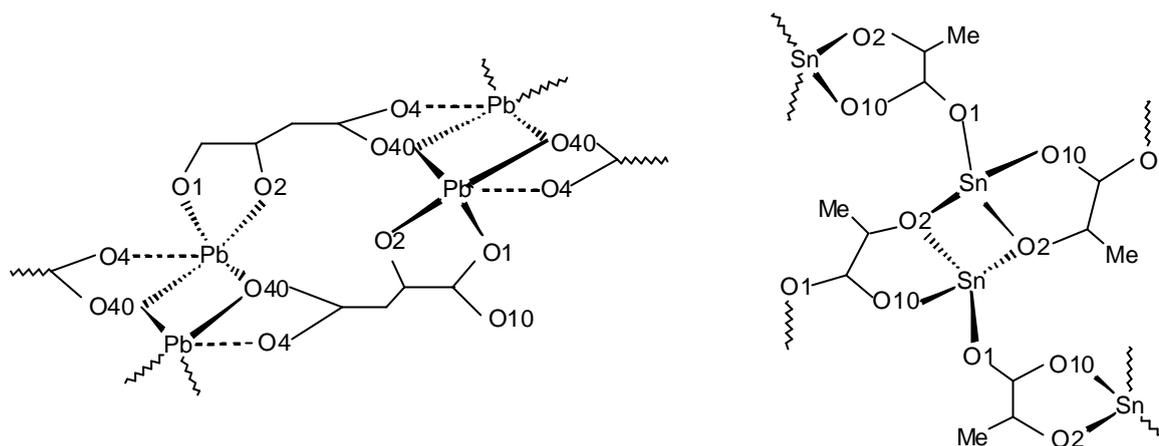


Abbildung 49. Schematische Darstellung der Koordinationspolymere in **18** und **20**.

Die Vanadium(IV)-Komplexe mit Milchsäure und Mandelsäure, $K_2[\{VO(O_2)(lacH_1)\}_2]^{[24]}$ und $(N^iBu_4)_2[\{VO(O_2)(amygH_1)\}_2]^{[32]}$ zeigen eine zu **20** analoge Verknüpfung über M_2O_2 -Vierringe zu Dimeren, die jedoch isoliert vorliegen und keine Koordinationspolymere ausbilden. Auch in dem Zinn(II)-chloro-mandelat **21** treten M_2X_2 -Vierringe als konstituierendes Element auf, allerdings sind die beobachteten Sn–Cl-Abstände mit im Mittel 313 ± 35 pm sehr lang. Anders als in **18** und **20** wird das eindimensionale Koordinationspolymer in **21** nicht durch M_2X_2 -Vierringe, sondern durch zweizählige Acetat-Brücken aufgebaut. Zwischen den aufeinander zuweisenden Zinn-Mandelat-Strängen werden gewellte Schichten aus Sn_2C_2 -Vierringen gebildet.

Das Muster von M_2O_2 -Vierringen ist sowohl für Blei(II)- als auch für Zinn(II)- α -Hydroxycarbonsäure-Komplexe bekannt^[43–45]. Während sich in dem Glycolat $[Pb(gly)_2]^{[6]}$ und dem Citrat $[Pb(citH)]_n^{[44]}$ die Pb–O-Abstände im Pb_2O_2 -Vierring um ca. 11 pm voneinander unterscheiden, zeigt der Pb_2O_2 -Vierring in **18** bei vergleichbaren Winkeln eine deutlich geringere Stauchung. Aufgrund der längeren M–O-Abstände ist der Pb–Pb-Abstand in **18** um ca. 50 pm länger als in dem Citrat^[52].

Tabelle 14. M–O- und M–M-Abstände [pm] sowie O–M–O- und M–O–M-Winkel [°] in den M_2O_2 -Vierringen in **18** und **20**, Standardabweichung der letzten Dezimalstelle in Klammern.

| | M–O | M–M | O–M–O | M–O–M |
|-----------|------------------------|----------|-----------|------------|
| 18 | 249.2(3) bzw. 253.0(3) | 424.8(2) | 64.8(1) | 115.5(1) |
| 20 | 239.7(7) bzw. 251.0(6) | 358.2(5) | 70.15(10) | 109.85(11) |

Das Zinn(II)-lactat **20** zeigt einen um ca. 11 pm geringeren Unterschied der M–O-Abstände als der vergleichbare Citronensäure-Methylester-Komplex $[Sn(cit(OMe)_2H)]_2 \cdot 2 MeOH^{[52]}$. Im Vergleich zu **20** liegen in dem Zinn(II)-citrat^[52] keine Koordinationspolymere vor, sondern wie in **19** über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Dimere. Anders als

in **18** führt die Verknüpfung über Pb_2O_2 -Vierringe in dem Blei(II)-citrat^[44] zu einem zweidimensionalen, in dem Blei(II)-glycolat^[43] zu einem dreidimensionalen Koordinationspolymer. Das Blei(II)-Atom zeigt in **18** eine ähnliche Koordination wie in den erwähnten Glycolat- und Citrat-Komplexen. In **18** liegen aber keine Dimere mit Kantenverknüpfung der Chelatfünfringe und der Pb_2O_2 -Vierringe vor, stattdessen werden zusätzlich zu den Chelatfünfringen mit Carboxylat-O-Atomen angrenzender Liganden Pb_2O_2 -Vierringe gebildet. Neben vier kurzen Pb–O-Abständen treten nicht drei, sondern wie in dem Gluconat-Komplex $[\text{Pb}(\text{Glc1AH}_1)_2]$ ^[45] nur zwei lange Pb–O-Abstände auf. Die Pb–O-Abstände liegen zwischen 249.2(3) pm und 273.7(3) pm und entsprechen damit den in vergleichbaren Strukturen beobachteten Abständen.^[43–45,94,95]

Im Zinn(II)-Komplex **20** besitzt das Sn-Atom wie in dem Zinn(II)-citrat^[52] eine verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidale Umgebung, das sterisch aktive Elektronenpaar liegt in der Äquatorebene. In **19** und **20** kann die nähere Umgebung des Sn-Atoms als verzerrt pseudo-tetraedrisch beschrieben werden; zusätzlich können in **19** und **21** zwei lange Sn–O- und in **21** noch drei lange Sn–Cl-Kontakte beobachtet werden. Ähnliche Koordinationen sind aus Kalium-Malonato-Stannat(II)^[47] und Kalium-hydrogen-bis-maleinato-stannat(II)^[51] bekannt.

Veith et al.^[96,97] beobachten in dem Chloro-^tbutoxy-stannat(II) $\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ebenfalls eine Verknüpfung über schwache Sn–Cl-Kontakte zu einem zweidimensionalen Netzwerk. Im Vergleich zu dem in $\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ beobachteten Sn–Cl-Kontakt von 361.9(2) pm sind die drei Sn–Cl-Kontakte in **21** mit 319.7(1), 330.2(1) und 341.1(1) pm deutlich kürzer. Der Sn–Cl-Abstand in **21** ist mit 261.2(1) pm sehr lang, allerdings liegt das Chlorid-Ion im verbrückenden Modus vor. Für m_1 -koordinierende Chloro-Liganden werden im $\text{SnCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$ ^[98] Sn–Cl-Abstände von 247.4 pm beobachtet, im $\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ^[96] liegen die Sn–Cl-Abstände bei ca. 255 pm. Der Chloro-Oxo-Methoxy-Zinn(II)-Cluster **22** zeigt mit m_3 -verbrückenden Cl-Atom einen mittleren Sn–Cl-Abstand von 294.6 ± 0.6 pm. Die Sn–O-Abstände liegen zwischen 216.2(3) und 284.0(3) pm, die kurzen Sn–O-Abstände betragen im Mittel 224 ± 5 pm und liegen damit in derselben Größenordnung wie die Abstände in vergleichbaren Zinn(II)-Verbindungen.^[52,47,51,99,100]

3.5 Die Kristallstruktur von Monochloro-tetraoxo-trimethoxy-hexa-zinn(II), $\text{Sn}_6(\text{OMe})_3\text{O}_4\text{Cl}$ (**22**)

Das Monochloro-tetraoxo-trimethoxy-hexazinn(II) $\text{Sn}_6(\text{OMe})_3\text{O}_4\text{Cl}$ (**22**) ähnelt stark dem 1978 von *Harrison et al.*^[101] durch kontrollierte Hydrolyse von $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ erhaltene Zinn(II)-Cluster $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ und kann wie dieser als ein Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von Zinn(II)-methoxid angesehen werden. **22** besteht ebenso wie $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ aus einem adamantanartigen Sn_6O_4 -Gerüst sowie dreifach verbrückenden Methoxygruppen. Die vierfach koordinierten Zinn(II)-Atome besitzen wie in $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ stark verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidale Umgebung. Im Vergleich zu $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ ist in **22** jedoch eine der axial ständigen Methoxygruppen durch einen m_3 -verbrückenden Chloro-Liganden ersetzt. Die

Substitution einer Methoxygruppe durch Chlorid führt zur Aufweitung der axialen Winkel um ca. 10° (mittlerer Winkel Cl-Sn-OMe = $143.9 \pm 0.6^\circ$), die äquatorialen O-Sn-O-Winkel mit im Mittel $92.0 \pm 0.3^\circ$ entsprechen den in $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ beobachteten Winkeln. Während in **22** die Sn-Oxo-O-Abstände mit 208.5(7)–214.1(6) um ca 6 pm länger als in $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ sind, treten bei den chloroverbrückten Sn-Atomen um ca 4 pm kürzere und bei den nicht an Chlorid koordinierenden Sn-Atomen um ca 9 pm längere Sn-O-Methoxy-Abstände als in $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ auf. Der Sn-Cl-Abstand ist in **22** mit 294(5) pm sehr lang, allerdings liegt das Chlorid-Ion als m_3 -Ligand vor. Für m_4 -koordinierende Cl-Atome werden im $\text{SnCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$ ^[102] Sn-Cl-Abstände von 247 pm beobachtet, im $\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ^[96] liegen die Sn-Cl-Abstände bei ca. 255 pm. In **21** werden für m_4 -verbrückende Chlorid-Ionen Sn-Cl-Kontakte zwischen 261.2(1) und 341.1(1) pm beobachtet.

4 Zusammenfassung

Wie die im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch charakterisierten Verbindungen **1–3** zeigen, sind mit Blei(II) und Nucleosiden sowohl anionische Bis-diolato-plumbate(II) wie der Adenosin-Komplex $K_2[Pb(AdoH_2)_2] \cdot 11 H_2O$ (**1**) als auch koordinationspolymere Blei(II)-diolat-Komplexe zugänglich. In den Adenosin- und Cytidin-Diolat(2-)-Komplexen $[Pb(AdoH_2)] \cdot H_2O$ (**2**) und $[Pb(CytH_2)]_2 \cdot 9 H_2O$ (**3**) werden zwei unterschiedliche Verknüpfungsmuster der Blei(II)-diolat-Einheiten über Pb_2O_2 -Vierringe verwirklicht. Der polymere Aufbau des Adenosinats **2** läßt sich als eindimensionaler Ausschnitt aus der orthorhombischen PbO-Struktur beschreiben; in dem Cytidinosat **3** bildet das Koordinationspolymer dagegen eine ungewöhnliche schraubenartige Struktur aus.

Mit Blei(II) und **a**- oder **b**-Cyclodextrin als Liganden sind neben mehrkernigen Polyolat-Komplexen auch mehrkernige anionische Polyolato-plumbate(II) zugänglich. In den Kristallen von **5, 6, 9, 11–17** baut das cyclische Oligosaccharid als zwölf- bzw. vierzehnfach deprotonierter Ligand mit Blei(II)-Ionen sandwichartige Zwölf- bzw. Vierzehnkernkomplexe auf. Die zwei Cyclodextrinato-plumbate(II) $Ca_7[Pb_7(b-CDH_{14})_2] \cdot 53.41 H_2O$ (**4**) und $Na_2[Na_2Pb_{10}(a-CDH_{12})_2] \cdot 29.2 H_2O$ (**7**) zeigen, daß zusammen mit Blei(II) auch andere Ionen mit vergleichbaren Ionenradien in die Doppeltori eingebaut werden können. In $Na_2[Na_2Pb_{10}(a-CDH_{12})_2] \cdot 29.2 H_2O$ (**7**) und $[Pb_{12}(a-CDH_{12})_2] \cdot Li_2(bdc) \cdot 20 H_2O$ (**10**) werden die Doppeltori über Alkali-Ionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals Blei(II)-Cyclodextrinat-Einlagerungskomplexe mit verschiedenen aromatischen Gästen strukturell charakterisiert werden. Die Verbindungen **11–17** sind isotyp zu dem entsprechendem freien Wirt $[Pb_{12}(a-CDH_{12})_2] \cdot 21 H_2O$ (**6**) bzw. $[Pb_{14}(b-CDH_{14})_2] \cdot 18 H_2O$ (**5**). Dagegen zeigt das Blei(II)-Cyclodextrinato-plumbat(II) $Pb[Pb_{12}(a-CDH_{12})_2] \cdot (bdc) \cdot 35 H_2O$ (**9**) ein für Cyclodextrin-Strukturen völlig neuartiges Verknüpfungsmuster: über ein dreizehntes Blei(II)-Atom werden die Doppeltori zu endlosen eindimensionalen Koordinationspolymeren verknüpft.

Die Strukturen von **9–14** belegen, daß in Blei(II)-**a**-CD-Komplexe sowohl anionische Gäste wie Biphenyl-4,4'-dicarboxylat als auch ungeladene, unpolare Gäste wie Benzol oder 1-substituierte bzw. 1,4-disubstituierte Benzol-Derivate eingelagert werden können. In **9** und **10** bildet das eingelagerte Biphenyl-4,4'-dicarboxylat zwei verschiedene Wasserstoffbrückenbindungssysteme zu den O6-Hydroxy-Funktionen des Wirtkomplexes aus.

Für Blei(II) und **b**-CD wurde die Einlagerung unpolarer Gäste wie Benzol, Toluol und Ferrocen beobachtet. Während in den **a**-CD-Komplexen des Typs $[Pb_{12}(a-CDH_{12})_2] \cdot Ar$ (mit Ar = Benzol, Toluol, *p*-Xylol, Chlorbenzol) **11–14** die eingelagerten Aromaten die erwartete Orientierung orthogonal zur Blei-Ebene zeigen, weisen die Gäste Benzol und Toluol in den **b**-CD-bis-Aryl-Komplexen $[Pb_{14}(b-CDH_{14})_2] \cdot (Toluol)_2 \cdot 22 H_2O$ (**15**) und $[Pb_{14}(b-CDH_{14})_2] \cdot (Benzol)_2 \cdot 24 H_2O$ (**16**) eine ungewöhnliche Orientierung parallel zur Blei(II)-Ebene auf. In $[Pb_{14}(b-CDH_{14})_2] \cdot (FeCp_2) \cdot 23 H_2O$ (**17**) wurden für den Gast-

Komplex Ferrocen zwei symmetrieunabhängige Lagen bestimmt, die unterschiedliche Orientierungen gegenüber der Blei(II)-Ebene einnehmen. Eine der Ferrocen-Lagen ist senkrecht zur Blei-Ebene ausgerichtet, während die andere Ferrocen-Lage im Inneren des Doppeltorus fast parallel zur Blei-Ebene liegt. Das eingelagerte Ferrocen zeigt wie freies Ferrocen ekliptische Konformation.

Durch die Ausbildung der sandwichartigen Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexe wird in allen vorgestellten Strukturen eine *head-to-head*-Anordnung der Cyclodextrinringe erzwungen. Die Packung der Doppeltori in den **a**-CD-Komplexe **10-14** kann als *channel-type* beschrieben werden. Entlang der *b*-Achse existieren aufgrund der Stapelung der Doppeltori endlose Kanäle, wobei die entlang [001] gestapelten Schichten gegeneinander verschoben sind. In den **b**-CD-Komplexen **15-17** tritt ein ähnliches Packungsmuster auf, allerdings sind hierbei sowohl die Doppeltori-Stapel als auch die Blei-Ebenen gegeneinander verkippt. Die Packung der Blei(II)-**b**-CD-Stränge in dem Blei(II)-plumbat **9** entspricht dem *herringbone-type*.

Mit racemischen **a**-Hydroxycarbonsäuren bilden Zinn(II) und Blei(II) 1:1-Komplexe durch Koordination des Metallzentrums über ein O-Atom der Carboxylatgruppe und das **a**-Hydroxy-O-Atom unter Bildung von Chelatfünfringen aus. **18-21** besitzen im Kristall ein- oder zweidimensionalen polymeren Aufbau. Während **18** und **20** Koordinationspolymere bilden, werden in $[\text{Sn}(\text{rac-mal})]_2$ (**19**) die Zinn(II)-malat-Dimere über lange Sn-O-Kontakte sowie durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxy-H-Atomen und den jeweils nicht an Zinn(II) koordinierenden Carboxylat-O-Atomen zu Doppelsträngen verknüpft. In $[\text{Pb}(\text{rac-mal})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) und $[\text{Sn}(\text{rac-lacH}_1)]$ (**20**) erfolgt dagegen die Bildung von Koordinationspolymeren durch inversionssymmetrische, planare M_2O_2 -Vierringe, dabei koordiniert jede **a**-Hydroxycarbonsäure an je drei Metall-Zentren.

In dem Dihydrat **18** werden die Blei-malat(2-)Stränge über Wasserstoffbrückenbindungen zu entlang [100] verlaufenden Schichten verknüpft. In dem kristallwasserfreien $[\text{SnCl}(\text{amyg})]$ (**21**) bestehen zwischen den O²-Hydroxy-H-Atomen und Carboxylat-O-Atomen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen; durch lange Sn-Cl-Kontakte werden gewellte Schichten aus Sn_2Cl_2 -Vierringen aufgebaut.

Der Cluster $\text{Sn}_6(\text{OMe})_3(\text{O})_4\text{Cl}$ (**22**) kann als ein Zwischenprodukt der Hydrolyse von Dimethoxy-Zinn(II) angesehen werden. Er besteht aus einem adamantanartigen Sn_6O_4 -Gerüst sowie dreifach verbrückenden Methoxygruppen. Bei Einbeziehung des freien Elektronenpaares ergibt sich verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination am Zinn(II).

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Hydrolyseempfindliche, hygroskopische und oxidationsempfindliche Substanzen wurden unter Schutzgas verarbeitet. Dabei diente als Schutzgas Stickstoff aus der Hausanlage. Zum Ausschluß von CO₂ wurde bidestiliertes, entgastes Wasser verwendet. Zu Kristallisationsansätzen wurden bei Diffusion des Fällungsmittels über die Gasphase Schlenkrohre mit aufgesetztem „Glaspilz“ verwendet. Bei Sättigung der Reaktionslösung mit Fällungsmittel wurden Schlenkrohre verwendet.

5.2 Geräte

- Röntgenbeugungsexperimente: NONIUS CCD; Flächendetektor IPDS (Stoe); SYNTEX 4P.
- Kristallauswahl: M3Z-Mikroskop mit Polarisationsrichtung (Wild).
- NMR- Spektroskopie: Jeol Ex 400 (¹H: 399.78 MHz, ¹³C: 100.53 MHz);
Jeol GSX 270 (¹H: 270.15 MHz, ¹³C: 67.94 MHz).

Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die ¹³C Spektren wurden ¹H entkoppelt gemessen, als Lösungsmittel dienen D₂O und H₂O.

- IR-Spektroskopie: Perkin Elmer 881 bzw. Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer.

5.3 Lösemittel und Reagenzien

Adenosin, > 99 % (Fluka)

3-Aminopyridin, >98% (Fluka)

rac-Äpfelsäure, ≥ 99% (Fluka)

Benzol, z.S. (Merck)

p-Benzochinon, z.S. (Merck)

Biphenyl, z.S. (Merck)

Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, ≥ 95% (Fluka)

Biphenyl-4-Monocarbonsäure- > 95% (Fluka)

Blei(II)-nitrat, Pb(NO₃)₂, > 99 % (Fluka)

Blei(II)-oxid, PbO, ≥ 99% (Fluka)

Calciumnitrat, Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O, = Calciumnitrat-Tetrahydrat, > 99 % (Fluka)

Chlorbenzol, z.S. (Merck)

a-Cyclodextrin, **a**-CD (Wacker)

b-Cyclodextrin, **b**-CD (Wacker)

Cytidin, ≥ 99% (Fluka)

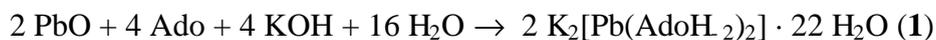
Deuteriumoxid, D₂O, ~ 99.9% (Aldrich)
4,4'-Dihydroxy-biphenyl, ≥ 98% (Fluka)
1,4-Di-^tbutyl-benzol, unbekannter Spezifikation
Essigsäure, 99.8% (Riedel de Haen)
Ethanol, HPLC grade (Sigma-Aldrich)
Ether = Diethylether, p.a., (Merck)
Ethylenglycol, ≥ 99.5 (Fluka)
Ferrocen, ≥ 98.0% (Fluka)
p-Hydroxy-benzoesäure, ~ 99% (Fluka)
Hexamethylbenzol, ≥ 99.0% (Fluka)
p-Iodanilin, >98% (Merck)
Kaliumcarbonat (wasserfrei), (Merck)
Kaliumhydroxid, > 86 % p.a. (Fluka)
Lithiumhydroxid, LiOH × H₂O = Lithiumhydroxid-Monohydrat, > 99 % p.[a]. (Fluka)
rac-Mandelsäure, ≥ 99% (Fluka)
Methylorange, Natriumsalz (Merck)
Mesitylen, ≥ 99.8% (Fluka)
rac-Milchsäure, ~ 90% (Fluka)
Naphthalin, >99% (Fluka)
Natriumcarbonat, (Merck)
Natriumhydroxid, NaOH, p.a. (Fluka)
Phloroglucin, ≥ 99% (Fluka)
Pyridin, p.[a] (Merck)
Pyridin-2,6-dicarbonensäure, >98% (Fluka)
Resorcin, p. (Merck)
Tetraethylammoniumchlorid, ≥ 99% (Fluka)
Toluol, p. (Merck)
Wasser, vollentsalzt, Hausanlage
p-Xylol, z.S. (Merck)
Zinn(II)-chlorid, > 98% (Fluka)
Zinn(II)-oxid, > 95% (Fluka)

5.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung der Komplexverbindungen 1–22

5.4.1 Darstellung von $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{AdoH}_2)_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-oxid, Adenosin, Kaliumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

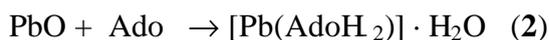


0.22 g (1.0 mmol) Blei(II)-oxid, 0.81 g (3.0 mmol) Adenosin und 0.56 g (10.0 mmol) Kaliumhydroxid werden in 6 mL Wasser 6 min gerührt. Nach Zugabe von 2 mL Ethanol zu 1 mL Lösung erhält man bei 4 °C nach 4 Wochen farblose Plättchen von **1**.

5.4.2 Darstellung von $[\text{Pb}(\text{AdoH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-oxid, Adenosin, Natriumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

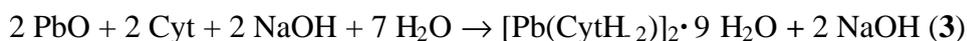


0.22 g (1.0 mmol) Blei(II)-oxid, 0.27 g (1.0 mmol) Adenosin, 0.33 g (2.0 mmol) Tetraethylammoniumchlorid werden in 10 mL 1M Natriumhydroxid gelöst. Nach Zugabe von Ethanol erhält man bei 4 °C nach 17 Monaten farblose Plättchen von **2**.

5.4.3 Darstellung von $[\text{Pb}(\text{CytH}_2)]_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (3)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-oxid, Cytidin, Natriumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

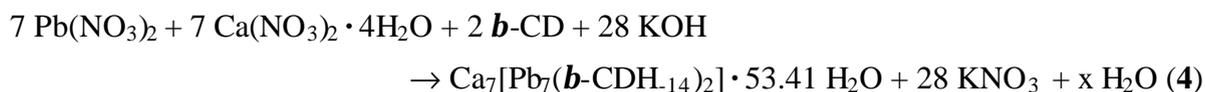


0.22 g (1.0 mmol) Blei(II)-oxid, 0.24 g (1.0 mmol) Cytidin und 0.080 g (2.0 mmol) Natriumhydroxid werden in 5 mL Wasser suspendiert. Nach 24 h wird die Lösung filtriert. Durch Überschichten mit Ethanol erhält man bei 4 °C nach 3 Wochen farblose Nadeln von **3**.

5.4.4 Darstellung von $\text{Ca}_7[\text{Pb}_7(\text{b-CDH}_{14})_2] \cdot 53.4 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, Calciumnitrat-Tetrahydrat, **b**-Cyclodextrin, Kaliumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:



1.68 g (5.07 mmol) Blei(II)-nitrat, 1.20 g (5.08 mmol) Calciumnitrat-Tetrahydrat, 1.78 g (1.57 mmol) **b**-CD und 1.23 g (22.0 mmol) Kaliumhydroxid werden in 25 mL H₂O gerührt. Durch Eindiffusion von Ethanol erhält man nach 14 Tagen farblose Plättchen von **4**.

5.4.5 Darstellung von Pb₁₄(**b**-CDH₁₄)₂ · 18 H₂O (**5**)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, **b**-Cyclodextrin, Kaliumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

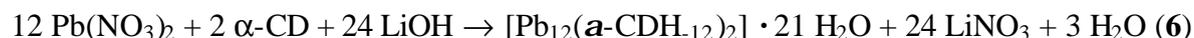


3.36 g (10.2 mmol) Blei(II)-nitrat, 1.78 g (1.57 mmol) **b**-CD und 1.23 g (22.0 mmol) Kaliumhydroxid werden in 35 mL Wasser gerührt; nach 2 h wird die Lösung filtriert. Durch Eindiffusion von Ethanol erhält man nach sechs Wochen farblose Nadeln von **5**.

5.4.6 Darstellung von Pb₁₂(**a**-CDH₁₂)₂ · 21 H₂O (**6**)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, **a**-Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

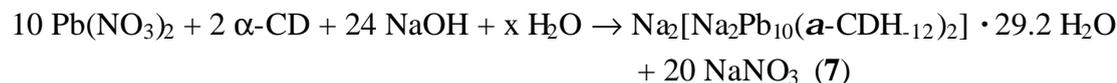


0.66 g (2.0 mmol) Blei(II)-nitrat, 0.64 g (0.66 mmol) **a**-CD und 8 mL 1 M Lithiumhydroxid (8.0 mmol) werden in 12 mL Wasser gerührt; nach ½ h wird die Lösung filtriert. Durch Eindiffusion von Ethanol erhält man nach zwei Wochen farblose Kristalle von **6**.

5.4.7 Darstellung von Na₂[Na₂Pb₁₀(**a**-CDH₁₂)₂] · 29.2 H₂O (**7**)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, **a**-Cyclodextrin, Natriumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

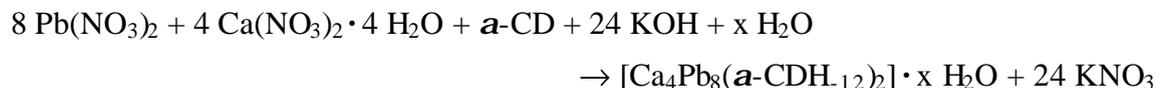


1.68 g (5.07 mmol) Blei(II)-nitrat, 1.62 g (1.67 mmol) **a**-CD und 10 ml 2 M Natriumhydroxid (20 mmol) werden in 30 mL H₂O gerührt. 5 ml Lösung werden mit 4 ml Ethanol versetzt. Nach fünf Tagen erhält man farblose Plättchen von **7**.

5.4.8 Darstellung von $\text{Ca}_4[\text{Pb}_8(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (8)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, Calciumnitrat-Tetrahydrat, α -Cyclodextrin, Kaliumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

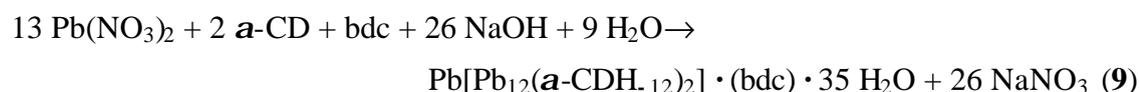


0.46 g (1.40 mmol) Blei(II)-nitrat, 0.33 g (1.40 mmol) Calciumnitrat-Tetrahydrat, 0.90 g (0.93 mmol) α -CD und 0.27 g (4.8 mmol) Kaliumhydroxid werden in 15 mL H_2O 45 min auf 85 °C erhitzt. Durch Zugabe von Ethanol erhält man nach drei Tagen farblose Quader von **8**.

5.4.9 Darstellung von $\text{Pb}[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (\text{bdc}) \cdot 35 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

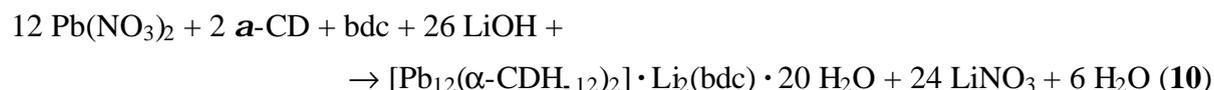


Zu einer Lösung von 1.76 g (5.31 mmol) Blei(II)-nitrat und 1.62 g (1.67 mmol) α -CD in 20 mL H_2O wird bei 70 °C eine Lösung von 0.20 g (0.84 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure in 20 mL 1 M Natronlauge zugegeben. Nach neun Monaten bei 4 °C erhält man farblose Prismen von **9**.

5.4.10 Darstellung von $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Li}_2(\text{bdc}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (10)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Lithiumhydroxid, Wasser

Reaktionsgleichung:

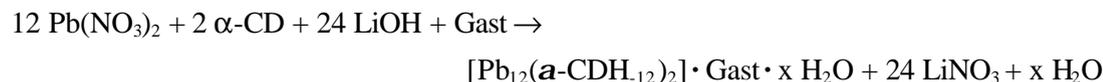


Zu einer Lösung von 0.64 g (0.66 mmol) α -CD, 0.080 g (0.33 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure und 8.0 mL 1 M Lithiumhydroxid in 12 mL H_2O werden 0.66 g (2.0 mmol) Blei(II)-nitrat zugegeben. Durch Eindiffusion eines Ethanol/Ether-Gemisches (1:1) bei Raumtemperatur erhält man nach drei Tagen farblose Prismen von **10**.

5.4.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift für $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Benzol} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Toluol} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (12), $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot p\text{-Xylol} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (13) und $[\text{Pb}_{12}(\alpha\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Chlorbenzol} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (14)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, α -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Wasser, Gast: Benzol, Toluol, *p*-Xylol, Chlorbenzol

Reaktionsgleichung:

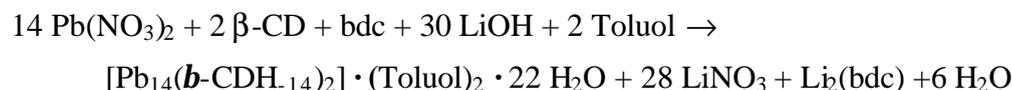


0.66 g (2.0 mmol) Blei(II)-nitrat, 0.64 g (0.66 mmol) α -CD und 8 mL (8.0 mmol) 1 M Lithiumhydroxid werden in 12 mL Wasser gerührt; nach ½ h wird die Lösung filtriert. Durch Überschichten mit ca. 2 mL der Gastkomponente erhält man bei Raumtemperatur nach 2 bis 4 Tagen an der Phasengrenze farblose, stark lichtbrechende Kristalle von **11–14**.

5.4.12 Darstellung von $[\text{Pb}_{14}(\text{b-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{Toluol})_2 \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ (15)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, b -Cyclodextrin, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Lithiumhydroxid, Wasser, Toluol, Ethanol

Reaktionsgleichung:

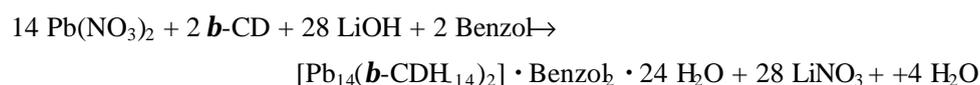


Zu einer Lösung von 0.56 g (0.49 mmol) b -CD, 0.062 g (0.26 mmol) Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure und 7.0 mL 1 M Lithiumhydroxid in 13 mL H_2O wurden 1.00 g (3.02 mmol) Blei(II)-nitrat zugegeben. Durch Überschichten mit Toluol und Ethanol (4:1) erhielt man bei Raumtemperatur nach zwei Tagen farblose Plättchen von **15**.

5.4.13 Darstellung von $[\text{Pb}_{14}(\text{b-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{Benzol})_2 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (16)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, b -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid, Wasser, Benzol, Ethanol

Reaktionsgleichung:

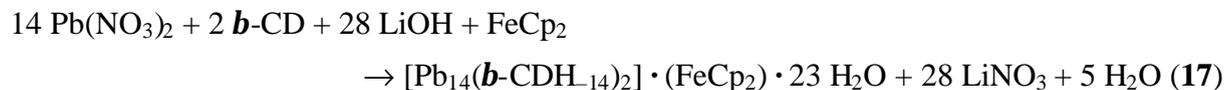


1.00 g (3.02 mmol) Blei(II)-nitrat, 0.57 g (0.50 mmol) b -CD und 7 mL (7.0 mmol) 1 M Lithiumhydroxid werden in 13 mL Wasser gelöst. Durch Überschichten mit Benzol und Ethanol (4:1) erhält man bei Raumtemperatur nach zwei Tagen farblose Plättchen von **16**.

5.4.14 Darstellung von $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})_2] \cdot (\text{FeCp}_2) \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (17)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, \mathbf{b} -Cyclodextrin, Kaliumhydroxid, Ferrocen, Wasser, Ethanol, Ether

Reaktionsgleichung:

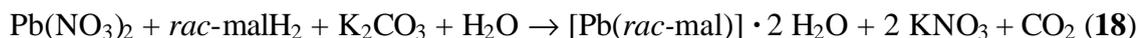


0.49 g (1.5 mmol) Blei(II)-nitrat, 0.29 g (0.26 mmol) \mathbf{b} -CD und 2 mL (4.0 mmol) 2 M Kaliumhydroxid werden in 16 mL Wasser gelöst. Durch Übersichten mit Ethanol und einer Lösung von 0.03 g (0.2 mmol) Ferrocen in Ether erhält man nach neun Tagen gelbe Stäbchen von **17**.

5.4.15 Darstellung von Blei(II)-*rac*-malat(2-)-Dihydrat, $[\text{Pb}(\mathbf{rac}\text{-mal})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18)

Ausgangsstoffe: Blei(II)-nitrat, *rac*-Äpfelsäure, Kaliumcarbonat, Wasser

Reaktionsgleichung:

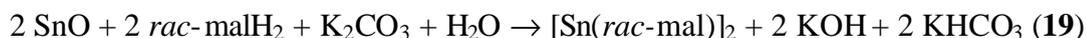


0.75 (2.3 mmol) Blei(II)-nitrat, 1.25 g (9.6 mmol) *rac*-Äpfelsäure und 0.34 g (2.5 mmol) Kaliumcarbonat werden in 15 mL Wasser 15 min bei 70°C gerührt. Die Suspension wird heiß filtriert. Nach Zugabe von Ethanol erhält man nach sechs Monaten bei 4 °C farblose dünne Plättchen von **18**.

5.4.16 Darstellung von Zinn(II)-malat(2-), $[\text{Sn}(\mathbf{rac}\text{-mal})]_2$ (19)

Ausgangsstoffe: Zinn(II)-oxid, *rac*-Äpfelsäure, Kaliumcarbonat, Wasser

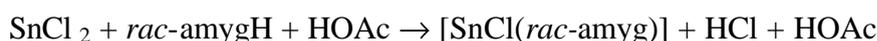
Reaktionsgleichung:



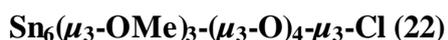
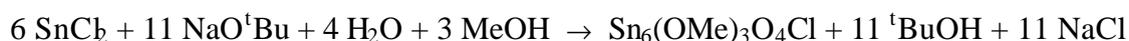
1.26 g (9.3 mmol) Zinn(II)-oxid und 5.01 g (37.3 mmol) *rac*-Äpfelsäure werden in 25 mL entgastem Wasser unter Stickstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 90 min werden 1.38 g (10.0 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, die Suspension weitere 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach sechs Tagen erhält man farblose, rautenförmige Prismen von **19**.

5.4.17 Darstellung von Zinn(II)-*rac*-lactat(2-), [Sn(*rac*-lacH₁)] (20)**Ausgangsstoffe:** Zinn(II)-chlorid, *rac*-Milchsäure, Kaliumcarbonat, Wasser**Reaktionsgleichung:**

1.90 g (10 mmol) Zinn(II)-chlorid und 5.0 mL (67 mmol) *rac*-Milchsäure werden in 5 mL entgastem Wasser unter Stickstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 45 min werden 1.39 g (10.0 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, die Suspension weitere 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach sechs Tagen erhält man Kristalle von **20**.

5.4.18 Darstellung von Zinn(II)-chloro-*rac*-mandelat(1-), [SnCl(*rac*-amyg)] (21)**Ausgangsstoffe:** Zinn(II)-chlorid, *rac*-Mandelsäure, Eisessig**Reaktionsgleichung:**

Zu 0.30 g (1.6 mmol) Zinn(II)-chlorid in 10 mL 98%iger Essigsäure werden 1.00 g (6.57 mol) *rac*-Mandelsäure in 10 mL Essigsäure unter Stickstoff zugetropft und die Suspension anschließend 5 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach einem Tag erhält man farblose dünne Plättchen von **21**.

5.4.19 Darstellung von Monochloro-tetraoxo-trimethoxy-hexazinn(II),**Ausgangsstoffe:** Zinn(II)-chlorid, Natrium-*tert*-butanolat, Methanol, Toluol.**Reaktionsgleichung:**

Durchführung: 0.36 g (1.9 mmol) wasserfreies Zinn(II)-chlorid und 0.34 g (3.5 mmol) Natrium-*tert*-butanolat werden in 10 mL Methanol gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird anschließend im Vakuum getrocknet und aus Toluol rekristallisiert. Die farblosen Kristalle von **2** entstehen innerhalb von drei Wochen.

Eigenschaften: Die Kristalle von **2** zersetzen sich in der Mutterlauge.

5.5 Kristallstrukturbestimmung

Polarisationsoptisch geprüfte Kristalle wurden entweder mit Lithelen[®] (für Vermessung am Stoe-IPDS und Nonius-KappaCCD) oder mit Perfluoretheröl (für Vermessung am Syntex-Diffraktometer) an einem Glasröhrchen befestigt und mit einem Stoe-IPDS Flächendetektor (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm), Nonius-KappaCCD (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) oder SYNTEX P4 Vierkreisdiffraktometer mit Siemens CCD Flachenzähler (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) vermessen. Mit Ausnahme von **4** wurden alle Kristalle bei ca. -73 °C (Stickstoffkühlung) vermessen. Die Strukturlösung erfolgte entweder durch die Patterson-Methode (SHELXS-97^[103]) oder direkte Methoden (SHELXS-97^[103]) bzw. SIR-97^[104]). Die Strukturverfeinerungen erfolgten mit Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97^[105]). Mit Ausnahme der Verbindungen **9–17** wurden alle Strukturen mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert, die Cyclodextrin-Komplexe **9–17** wurde unter Verwendung von Block-Anweisungen verfeinert. Die Berechnung der Abstände und Winkel wurden mit PLATON^[106] durchgeführt. Zur graphischen Darstellung der Moleküle und Kristallstrukturen wurden die Programme ORTEP^[107] und SCHAKAL^[108] verwendet. Mit Ausnahme von **22** wurde bei allen Kristallen eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (XRED^[109]), bei den Verbindungen **2, 6, 10, 11, 14, 17, 18** und **20** wurde die Kristallgestalt optimiert (X-SHAPE^[110]). Bei **22** wurde die Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS^[111] durchgeführt. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind in den entsprechenden Tabellen im Anhang nachzulesen. Die angegebenen R- und S-Werte sind wie folgt definiert:

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

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

mit der Wichtung:

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

wobei P :

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

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

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

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

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

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

Der Wassergehalt der Verbindungen **1–18** wurde röntgenographisch ermittelt.

6 Anhang

6.1 Kristallisationsversuche zur Darstellung weiterer Blei(II)-Cyclodextrinat-Einlagerungskomplexen

Tabelle 16. Übersicht über durchgeführten Kristallisationsversuche mit den Systemen

A: $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})]$, B: $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})]$, C: $\text{Na}_2[\text{Na}_2\text{Pb}_{10}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})]$, D: $\text{Ca}_7[\text{Pb}_7(\mathbf{b}\text{-CDH}_{14})]$, und potentiellen Gastkomponenten

| potentielle Gastkomponente | A | B | C | D |
|----------------------------------|---------------|---------------|-----|----------|
| Ethylenglycol | | | | [b] |
| Pyridin | | | | [b] |
| 3-Aminopyridin | [a], * | | | |
| <i>p</i> -Iodanilin | [a] | | | [a], [b] |
| Pyridin-2,6-dicarbonsäure | [a] | | [a] | |
| Methylorange (Natriumsalz) | [a], [c] | [c], *d | | |
| Benzochinon | [a], [b], * | | | [a], [b] |
| Resorcin | [a], * | | | |
| Phloroglucin | [a] | | [a] | |
| <i>p</i> -Hydroxybenzoesäure | [a], * | | [a] | |
| Methylcylohexan | [c] | | | |
| Benzol | [c] 16 | [c] 11 | | |
| Toluol | [c] 15 | [c] 12 | | |
| <i>p</i> -Xylol | [c], * | [c] 13 | | |
| Mesitylen | [c] | [c] | | |
| Hexamethylbenzol | [c], * | [c] | | |
| 1,4-Di- ^t Butylbenzol | [c] | | | |
| Chlorbenzol | [c] | [c] 14 | | |
| Biphenyl | [c], * | [c] | | |
| Naphthalin | [c], * | [c] | | |
| 4,4'-Dihydroxy-biphenyl | [b] | [b] | | |
| Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure | [b] | [b] 10 | [a] | |
| Biphenyl-4-monocarbonsäure | [b] | [b] | | |
| Ferrocen | [c] 17 | | | |

Erläuterungen:

- [a] Zugabe der Gastkomponente zu alkalischen Blei(II)-Cyclodextrin-Lösungen (Verhältnis Gastkomponente:CD 1:2)
- [b] als Edukt Kristalle der Verbindungen **4** bzw. **5** (Verhältnis Gastkomponente:CD 1:2)
- [c] Überschichten alkalischer Blei(II)-Cyclodextrin-Lösungen mit etherischen Lösungen der Gastkomponente (Gastkomponente im Überschuß)
- * Kristalle des entsprechenden freien Wirtes
- *[d] orange Kristalle von $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, es finden sich aber neben Kristallwasser-Lagen keine signifikanten Restdichten mehr

6.2 Tabellarische Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 17. Angaben zu der Strukturbestimmung von $K_2[Pb(AdoH_2)_2] \cdot 11 H_2O$ (1) und $[Pb(AdoH_2)] \cdot H_2O$ (2)

| | 1 | 2 |
|--|---------------------------------|--------------------------------|
| Summenformel | $C_{20}H_{44}K_2N_{10}O_{19}Pb$ | $C_{10}H_{13}N_5O_5Pb$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 1014.0 | 490.4 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P1$ | $P2_1$ |
| $a/\text{Å}$ | 7.5088(10) | 9.7983(2) |
| $b/\text{Å}$ | 13.763(2) | 5.74240(10) |
| $c/\text{Å}$ | 18.974(3) | 12.2836(3) |
| $\alpha/^\circ$ | 97.068(19) | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 94.010(17) | 111.7052(10) |
| $\gamma/^\circ$ | 89.965(17) | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 1941.1(5) | 642.14(2) |
| Z | 2 | 2 |
| $\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 1.7349(4) | 2.53654(8) |
| m/mm^{-1} | 4.648 | 13.194 |
| Kristallgröße/mm | $0.20 \times 0.13 \times 0.03$ | $0.12 \times 0.07 \times 0.02$ |
| Meßtemperatur/K | 293(3) | 200(2) |
| Diffraktometer | STOE IPDS | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 2.75 | 4.125 |
| $\Delta f/^\circ$ | 0.7 | 2.0 |
| f -Bereich/ $^\circ$ | 0.0–180.0 | |
| q -Bereich/ $^\circ$ | 1.49–24.01 | 3.134–32.032 |
| Zeit pro Platte/min | 6 | |
| Reflexdurchmesser/Pixel | 11–21 | |
| N_{hkl} (Metrik) | 5000 | 9600 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.5076–0.8725 | 0.3873–0.9190 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 11289 | 9136 |
| N_{hkl} (unabhängige, $I > 0$) | 8893 | 1796 |
| R_{int} | 0.1601 | 0.0900 |
| N_{hkl} (obs., $I > 2s(I)$) | 6943 | 1710 |
| x ; y (Wichtung) | 0.1344, 0 | 0.0009, 149.4102 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| x (Flack-Parameter) | 0.057(14) | 0.09(6) |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 505 | 87 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 3 | 1 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0757 | 0.0838 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1930 | 0.2370 |
| S (goodness of fit) | 0.980 | 1.249 |
| Δ/s_{max} | 0.007 | 0.001 |
| max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$ | 1.891 | 8.274 |
| min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$ | -2.156 | -5.201 |

^[a] nur Pb- und K-Atome anisotrop verfeinert; für zwei K-Atome wurden je zwei halbbesetzte Lagen zugelassen; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen.

^[b] nur Pb-Atome anisotrop verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome; H-Atome an Kristallwasser-O-Atom weggelassen; die max. Restdichte befindet sich ca 110 pm von Pb1 entfernt.

Tabelle 18. Angaben zu der Strukturbestimmung von $[\text{Pb}(\text{CytH}_{-2})]_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) und $\text{Ca}_7[\text{Pb}_7(\mathbf{b}\text{-CDH}_{-14})_2] \cdot 53.41 \text{H}_2\text{O}$ (**4**).

| | 3 | 4 |
|--|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Pb}_2$ | $\text{C}_{84}\text{H}_{218.82}\text{Ca}_7\text{O}_{123.41}\text{Pb}_7$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 1058.9 | 4934.9 |
| Kristallsystem | tetragonal | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P4_12_12$ | $C222_1$ |
| $a/\text{\AA}$ | 22.01330(3) | 31.097(3) |
| $b/\text{\AA}$ | 22.01340(3) | 18.3086(14) |
| $c/\text{\AA}$ | 14.22630(3) | 28.447(2) |
| $V/\text{\AA}^{-3}$ | 6893.889(19) | 16196(2) |
| Z | 8 | 4 |
| $r_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 2.040573(6) | 2.0239(2) |
| m/mm^{-1} | 9.837 | 7.593 |
| Kristallgröße/mm | $02.0 \times 0.11 \times 0.10$ | $0.14 \times 0.12 \times 0.02$ |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 293(3) |
| Diffraktometer | KappaCCD | STOE IPDS |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.1 | 2.75 |
| $\Delta f/^\circ$ | 2.0 | 0.8 |
| f -Bereich/ $^\circ$ | | 0.0–180.0 |
| q -Bereich/ $^\circ$ | 2.93–27.49 | 1.29–20.75 |
| Zeit pro Platte/min | | 8 |
| Reflexdurchmesser/Pixel | | 11–21 |
| Reflexe für Metrik | | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.2780–0.4278 | 0.3310–0.8044 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 7873 | 30836 |
| N_{hkl} (unabhängige, $I > 0$) | 7873 | 8344 |
| R_{int} | 0.0779 | 0.1388 |
| N_{hkl} (obs., $I > 2s(I)$) | 6726 | 4760 |
| x ; y (Wichtung) | 0.044500, 0 | 0.0372, 0 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| x (Flack-Parameter) | 0.020(12) | -0.014(13) |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 382 | 492 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 0 | 3 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0448 | 0.0523 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1069 | 0.1172 |
| S (goodness of fit) | 1.397 | 0.786 |
| Δ/s_{max} | -0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | 1.170 | 1.327 |
| min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | -2.303 | -1.016 |

^a mit Ausnahme der Kristallwasser-O-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert; für vier fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen.

^b nur Pb- und Ca-Atome anisotrop verfeinert; für zwei fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen, acht Kristallwasser-O-Atome wurden unterbesetzt; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen.

Tabelle 19. Angaben zu der Strukturbestimmung von $\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{-14})_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) und $\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**6**)

| | 5 | 6 |
|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{84}\text{H}_{148}\text{O}_{88}\text{Pb}_{14}$ | $\text{C}_{72}\text{H}_{138}\text{O}_{81}\text{Pb}_{12}$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 5466.8 | 4783.6 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ | $I222$ |
| $a/\text{\AA}$ | 15.5782(8) | 17.11970(10) |
| $b/\text{\AA}$ | 24.1819(15) | 17.7330(2) |
| $c/\text{\AA}$ | 37.913(2) | 20.7945(2) |
| $V/\text{\AA}^{-3}$ | 14282.3(14) | 6312.87 |
| Z | 4 | 4 |
| $r_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 2.5424(2) | 2.53429(4) |
| m/mm^{-1} | 16.538 | 16.044 |
| Kristallgröße/mm | $0.23 \times 0.04 \times 0.04$ | $0.10 \times 0.07 \times 0.05$ |
| Meßtemperatur/K | 200(3) | 200(2) |
| Diffraktometer | STOE IPDS | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 2.75 | 4.1 |
| $\Delta f/^\circ$ | 0.6 | 2.0 |
| f -Bereich/ $^\circ$ | 0–120 | |
| q -Bereich/ $^\circ$ | 1.65–24.01 | 0.998–27.485 |
| Zeit pro Platte/min | 10 | |
| Reflexdurchmesser/Pixel | 11–17 | |
| Reflexe für Metrik | 5000 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.2483–0.5391 | 0.1894–0.4678 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 55318 | 42589 |
| N_{hkl} (unabhängige, $I > 0$) | 22105 | 4399 |
| R_{int} | 0.0763 | 0.0616 |
| N_{hkl} (obs., $I > 2s(I)$) | 15511 | 4228 |
| $x; y$ (Wichtung) | 0.0347, 0 | 0.0904, 247.9375 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| x (Flack-Parameter) | -0.012(10) | 0.004(19) |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 773 | 333 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 0 | 4 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0434 | 0.0464 |
| $R_w(F^2)$ | 0.0933 | 0.1427 |
| S (goodness of fit) | 0.842 | 1.100 |
| Δ/s_{max} | 0.001 | 0.006 |
| max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | 2.024 | 4.294 |
| min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | -1.222 | -6.159 |

^a nur Pb- Atome anisotrop verfeinert; für zwei fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdicht am Pb7 ($d=107$ pm).

^b alle Atomlagen mit Ausnahme der Kristallwasser-O-Atome und der fehlgeordneten Lagen wurden anisotrop verfeinert, die fehlgeordneten Lagen wurden mit mit jeweils einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; für C62 und O62 wurden Split-Lagen zugelassen, elf unterbesetzte Kristallwasser-O-Atome wurden auf insgesamt acht Lagen verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb4 ($d=197$ pm).

Tabelle 20. Angaben zu der Strukturbestimmung von $\text{Na}_2[\text{Na}_2\text{Pb}_{10}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot 29.2 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**) und $\text{Pb}[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (\text{bdc}) \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

| | 7 | 9 |
|--|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{72}\text{H}_{154.4}\text{Na}_4\text{O}_{89.2}\text{Pb}_{10}$ | $\text{C}_{86}\text{H}_{174}\text{O}_{99}\text{Pb}_{13}$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 4608.7 | 5482.6 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>I</i> 2 | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> /Å | 21.5293(4) | 17.68180(10) |
| <i>b</i> /Å | 17.0407(4) | 25.58490(10) |
| <i>c</i> /Å | 16.8547(3) | 32.11620(10) |
| <i>b</i> /° | 91.0075(13) | |
| <i>V</i> /Å ³ | 6182.6(2) | 14528.95(11) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>r</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 2.47465(8) | 2.502913(19) |
| <i>m</i> /mm ⁻¹ | 13.693 | 15.115 |
| Kristallgröße/mm | 0.08 × 0.07 × 0.03 | 0.32 × 0.14 × 0.08 |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| Δf /° | 2.0 | 0.5 |
| <i>f</i> -Bereich/° | 3.40–23.00 | 3.134–27.485 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 38766 | 558294 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.3783–0.6698 | 0.0424–0.3795 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 39440 | 154413 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabhängige, <i>I</i> > 0) | 8600 | 17755 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0701 | 0.0992 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)) | 8030 | 17196 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0.0489, 161.9608 | 0.0554, 275.6282 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| <i>x</i> (Flack-Parameter) | 0.010(11) | 0.007(8) |
| <i>N</i> _{Parameter} | 728 | 1608 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 7 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0412 | 0.0392 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.1036 | 0.1063 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1.054 | 1.091 |
| Δ/s _{max} | 0.001 | 0.000 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 2.730 | 2.019 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1.955 | -1.210 |

^a Für die Atome C611 und O611 sowie für drei fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen; eine Kristallwasser-Lage wurde unterbesetzt; alle fehlgeordneten Kristallwasser wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; mit Ausnahme der Split-Lagen und der Kristallwasser-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb5 (*d*=95 pm).

^b Mit Ausnahme der Kristallwasser-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdicht am Pb8 (*d*=104 pm).

Tabelle 21. Angaben zu der Strukturbestimmung von $\text{Li}_2[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot (\text{bdc}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (**10**) und $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Benzol} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**11**).

| | 10 | 11 |
|--|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{86}\text{H}_{144}\text{Li}_2\text{O}_{84}\text{Pb}_{12}$ | $\text{C}_{78}\text{H}_{150}\text{O}_{84}\text{Pb}_{12}$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 5019.4 | 4918.4 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>I</i> 222 | <i>I</i> 222 |
| <i>a</i> /Å | 17.14560(10) | 17.17810(10) |
| <i>b</i> /Å | 17.86090(10) | 17.76660(10) |
| <i>c</i> /Å | 20.9491(2) | 20.95980(10) |
| <i>V</i> /Å ³ | 6415.37(8) | 6396.86(6) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| <i>r</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 2.60714(3) | 2.55353(2) |
| <i>m</i> /mm ⁻¹ | 15.794 | 15.837 |
| Kristallgröße/mm | 0.20 × 0.14 × 0.12 | 0.26 × 0.18 × 0.18 |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| Δf /° | 1.0 | 0.5 |
| <i>q</i> -Bereich/° | 3.56–23.00 | 3.57–23.00 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 82054 | 152071 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.0845–0.3119 | 0.0315–0.1472 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 43083 | 44063 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabhängige, <i>I</i> > 0) | 4455 | 4446 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0313 | 0.0620 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)) | 4424 | 4407 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0.0257, 265.3247 | 0.0395, 103.2074 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| <i>x</i> (Flack-Parameter) | 0.012(13) | 0.017(11) |
| <i>N</i> _{Parameter} | 361 | 356 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 2 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0292 | 0.0272 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0783 | 0.0731 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1.094 | 1.091 |
| Δ/s _{max} | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 2.229 | 6.123 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -2.159 | -0.969 |

^a Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die Koordinaten der Blei(II)- und **a**-Cyclodextrin-Atome von **6** benutzt; für die Atome C62 und O62 wurden Split-Lagen zugelassen; mit Ausnahme der Split-Lagen und der Kristallwasser-O-Atome wurden alle Atomlagen anisotrop verfeinert, die Split-Lagen wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am O95 (d=85 pm).

^b Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die Koordinaten der Blei(II)- und **a**-Cyclodextrin-Atome von **6** benutzt; für C61, O61 und C62, O62 sowie für ein Kristallwasser-O-Atom wurden Split-Lagen zugelassen; nur Pb-, O- und C-Atome des Blei(II)-Cyclodextrinkomplexes anisotrop verfeinert, Kristallwasser-O-Atome isotrop verfeinert, Benzol-C-Atome mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb4 (d=219 pm).

Tabelle 22. Angaben zu der Strukturbestimmung von $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot \text{Toluol} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (**12**), $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{12})_2] \cdot p\text{-Xylol} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (**13**)

| | 12 | 13 |
|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{79}\text{H}_{144}\text{O}_{80}\text{Pb}_{12}$ | $\text{C}_{80}\text{H}_{146}\text{O}_{80}\text{Pb}_{12}$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 4860.4 | 4874.4 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>I</i> 222 | <i>I</i> 222 |
| <i>a</i> /Å | 17.18300(10) | 17.1595(2) |
| <i>b</i> /Å | 17.72060(10) | 17.7573(2) |
| <i>c</i> /Å | 20.7595(2) | 20.7206(3) |
| <i>V</i> /Å ³ | 6321.13(8) | 6313.70(14) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| <i>r</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 2.55363(3) | 2.56401(6) |
| <i>m</i> /mm ⁻¹ | 16.022 | 16.042 |
| Kristallgröße/mm | 0.26 × 0.20 × 0.13 | 0.22 × 0.18 × 0.10 |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| Δf /° | 1.0 | 2.0 |
| <i>q</i> -Bereich/° | 3.59–23.00 | 3.58–23.00 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 89713 | 24571 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.0764–0.2232 | 0.1178–0.2650 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 43685 | 24880 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabhängige, <i>I</i> > 0) | 4393 | 4384 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0886 | 0.0824 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)) | 4343 | 4222 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0.0378, 119.3424 | 0.051300, 121.909203 |
| Verfeinerung | [<i>a</i> , <i>b</i>] | [<i>a</i> , <i>c</i>] |
| <i>x</i> (Flack-Parameter) | 0.012(12) | 0.01(13) |
| <i>N</i> _{Parameter} | 339 | 185 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 8 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0292 | 0.0352 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0781 | 0.0944 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1.094 | 1.055 |
| Δ/s _{max} | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 6.026 | 5.814 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1.193 | -1.393 |

^a Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die Koordinaten der Blei(II)- und **a**-Cyclodextrin-Atome von **6** benutzt.

^b Für C62, O62 sowie für zwei Kristallwasser wurden Split-Lagen zugelassen; die Pb-, O- und C-Atome des Blei(II)-Cyclodextrinkomplexes wurden unter Verwendung einer ISOR-Anweisung für C33 anisotrop verfeinert, die Kristallwasser-O-Atome und die Toluol-C-Atome wurden isotrop verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O- und Toluol-C-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb4 (*d*=218 pm).

^c Für C621, O621 vier fehlgeordnete Kristallwasser wurden Split-Lagen zugelassen; mit Ausnahme der Pb-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert, die *p*-Xylo-C-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O- und *p*-Xylo-C-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb4 (*d*=218 pm).

Tabelle 23. Angaben zu der Strukturbestimmung von $[\text{Pb}_{12}(\mathbf{a}\text{-CDH}_{-12})_2] \cdot \text{Chlorbenzol} \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**14**) und $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{-14})_2] \cdot \text{Toluol} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ (**15**)

| | 14 | 15 |
|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{78}\text{H}_{141}\text{ClO}_{80}\text{Pb}_{12}$ | $\text{C}_{98}\text{H}_{172}\text{O}_{92}\text{Pb}_{14}$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 4888.8 | 5723.2 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>I</i> 222 | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> /Å | 17.20650(10) | 15.6048(1) |
| <i>b</i> /Å | 17.73860(10) | 24.1989(1) |
| <i>c</i> /Å | 20.77350(10) | 38.7606(2) |
| <i>V</i> /Å ³ | 6340.47(6) | 14636.74(13) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>r</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 2.55653(2) | 2.59721(2) |
| <i>m</i> /mm ⁻¹ | 15.994 | 16.146 |
| Kristallgröße/mm | 0.20 × 0.12 × 0.09 | 0.22 × 0.20 × 0.06 |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| Δf /° | 0.5 | 0.4 |
| <i>q</i> -Bereich/° | 3.58–23.00 | 3.395–27.485 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 146930 | 686889 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.1292–0.2929 | 0.0758–0.3849 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 43449 | 137446 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabhängige, <i>I</i> > 0) | 4405 | 20292 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0393 | 0.0699 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)) | 4363 | 19761 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0.0368, 116.0926 | 0.033500, 280.994385 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| <i>x</i> (Flack-Parameter) | 0.003(11) | 0.01(51) |
| <i>N</i> _{Parameter} | 209 | 1583 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 8 | 20 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0267 | 0.0352 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0716 | 0.0868 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1.099 | 1.098 |
| Δ/s _{max} | 0.001 | 0.000 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 6.248 | 3.810 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1.084 | -0.903 |

^a Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die Koordinaten der Blei(II)- und **a**-Cyclodextrin-Atome von **6** benutzt; mit Ausnahme der Pb-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert; das Chlorbenzol wurde mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; für O62 und drei fehlgeordnete Kristallwasser-O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb4 (*d*=218 pm).

^b Zur anfänglichen Phasenbestimmung wurden die Koordinaten der Blei(II)- und **b**-Cyclodextrin-Atome von **5** benutzt; alle Pb-, O- und C-Atome des Blei(II)-Cyclodextrin-Komplexes wurden anisotrop verfeinert; die Kristallwasser-O-Atome und die C-Atome der fehlgeordneten Toluol-Moleküle wurden isotrop verfeinert; für die Toluol-Moleküle 1 und 2 wurden Split-Lagen zugelassen, deren Besetzungsgrad jeweils auf eins verfeinert wurde; für alle Toluol-Lagen wurden FLAT-Anweisungen verwendet, für vier C-Atome von Toluol 1 wurde eine DFIX-Anweisung verwendet; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb7 (*d*=103 pm).

Tabelle 24. Angaben zu der Strukturbestimmung von $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{-14})_2] \cdot \text{Benzol}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**16**) und $[\text{Pb}_{14}(\mathbf{b}\text{-CDH}_{-14})_2] \cdot (\text{FeCp}_2) \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

| | 16 | 17 |
|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{96}\text{H}_{172}\text{O}_{94}\text{Pb}_{14}$ | $\text{C}_{94}\text{H}_{168}\text{FeO}_{93}\text{Pb}_{14}$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 5731.1 | 5742.9 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |
| $a/\text{\AA}$ | 15.6236(1) | 15.5318(1) |
| $b/\text{\AA}$ | 24.2487(1) | 24.1582(2) |
| $c/\text{\AA}$ | 38.7481(1) | 38.5989(4) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 14679.80(12) | 14483.1(2) |
| Z | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 2.59320(2) | 2.63383(4) |
| m/mm^{-1} | 16.100 | 16.414 |
| Kristallgröße/mm | $0.24 \times 0.20 \times 0.06$ | $0.18 \times 0.03 \times 0.03$ |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| $\Delta f/^\circ$ | 0.5 | 0.7 |
| q -Bereich/ $^\circ$ | 3.395–27.485 | 3.134– 27.485 |
| N_{hkl} (Metrik) | 469722 | 163021 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.0594–0.3876 | 0.2505–0.7825 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 146165 | 75016 |
| N_{hkl} (unabhängige, $I > 0$) | 20349 | 19971 |
| R_{int} | 0.0497 | 13.75 |
| N_{hkl} (obs., $I > 2s(I)$) | 19713 | 15685 |
| x ; y (Wichtung) | 0.0244, 217.5404 | 0.0270, 117.7350 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| x (Flack-Parameter) | 0.000(6) | -0.021(9) |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 809 | 892 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 1 | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0298 | 0.0531 |
| $R_w(F^2)$ | 0.0692 | 0.1039 |
| S (goodness of fit) | 1.039 | 1.029 |
| Δ/s_{max} | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | 7.760 | 3.058 |
| min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | -4.216 | -1.211 |

^a Mit Ausnahme der Blei-Atome alle Atomlagen isotrop verfeinert; für O621, O651, O662 wurden Split-Lagen zugelassen; zwei Kristallwasser-Lagen sind fehlgeordnet; für das Benzol-Molekül 2 wurden Split-Lagen zugelassen und der Besetzungsgrad auf 1 verfeinert; die Benzol-Lagen wurden unter Verwendung der AFIX 66-Anweisung mit jeweils einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte am Pb11 ($d=91$ pm).

^b Für das Ferrocenmolekül wurden zwei symmetrieunabhängige Lagen bestimmt und der Besetzungsgrad beider Lagen zusammen auf eins verfeinert (Besetzungsverhältnis: 1:1). Mit Ausnahme der Pb- und Fe-Atome wurden alle Atome isotrop verfeinert, die C-Atome der Ferrocen-Lagen 1 und 2 wurden unter Verwendung der AFIX 55-Anweisung jeweils mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Alle H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome, H-Atome an Kristallwasser-O-Atomen weggelassen; max. Restdichte oberhalb von Cp2 ($d_{\text{Cp2-Q1}} \sim 160$ pm).

Tabelle 25. Angaben zu der Strukturbestimmung von [Pb(*rac*-mal)] · 2 H₂O (**18**) und [Sn(*rac*-mal)]₂ (**19**)

| | 18 | 19 |
|--|---|---|
| Summenformel | C ₄ H ₈ O ₇ Pb | C ₈ H ₈ O ₁₀ Sn ₂ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 375.3 | 501.563 |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>Pna</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> /Å | 6.5442(2) | 10.02150(10) |
| <i>b</i> /Å | 7.5205(2) | 7.29700(10) |
| <i>c</i> /Å | 7.9841(2) | 15.6517(2) |
| <i>a</i> /° | 75.3329(13) | |
| <i>b</i> /° | 85.1814(14) | |
| <i>g</i> /° | 83.9554(13) | |
| <i>V</i> /Å ³ | 377.353(18) | 1144.56(2) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>r</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 3.30308(16) | 2.91073(5) |
| <i>m</i> /mm ⁻¹ | 22.355 | 4.418 |
| Kristallgröße/mm | 0.16 × 0.12 × 0.05 | 0.119 × 0.118 × 0.037 |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| Δ <i>f</i> /° | 2.0 | 2.0 |
| <i>q</i> -Bereich/° | 3.35–30.05 | 2.60–27.49 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 6580 | 13571 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.0792–0.4094 | 0.3688–0.8254 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 7770 | 22167 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabhängige, <i>I</i> > 0) | 2196 | 2618 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0577 | 0.0316 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)) | 2095 | 2576 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0.0115, 1.0605 | 0.0227, 1.6604 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| <i>x</i> (Flack-Parameter) | | 0.04(3) |
| <i>N</i> _{Parameter} | 126 | 188 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 2 | 1 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0243 | 0.0202 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0532 | 0.0485 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1.087 | 1.140 |
| Δ/ <i>s</i> _{max} | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 1.980 | 1.649 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1.997 | -0.805 |

^a Alle Atomlagen anisotrop verfeinert; an C-Atome bindende H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome; an O-Atome gebundene H-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert, an O^W1 bindende H-Atome wurden mit einem festen O–H-Abstand (82 pm) verfeinert.

^b Alle Atomlagen anisotrop verfeinert; an C-Atome bindende H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome; an O-Atome gebundene H-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

Tabelle 26. Angaben zu der Strukturbestimmung von [Sn(*rac*-lacH₁)] (**20**) und [SnCl(*rac*-amyg)] (**21**)

| | 20 | 21 |
|--|---|---|
| Summenformel | C ₃ H ₄ O ₃ Sn | C ₈ H ₇ ClO ₃ Sn |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 206.772 | 305.302 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 6.6344(2) | 19.0922(5) |
| <i>b</i> /Å | 9.2738(3) | 5.4642(2) |
| <i>c</i> /Å | 8.8768(3) | 8.9674(2) |
| <i>b</i> /° | 110.0910(13) | 90.2708(16) |
| <i>V</i> /Å ³ | 512.92(3) | 935.50(5) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>r</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 2.67767(16) | 2.16771(12) |
| <i>m</i> /mm ⁻¹ | 4.870 | 2.985 |
| Kristallgröße/mm | 0.06 × 0.05 × 0.04 | 0.16 × 0.14 × 0.01 |
| Meßtemperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Aufnahmeleistung/kW | 4.125 | 4.125 |
| Δ <i>f</i> /° | 2.0 | 2.0 |
| <i>q</i> -Bereich/° | 3.94–34.95 | 3.20–27.48 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 8041 | 7965 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0.6612–0.8527 | 0.6105–0.9627 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 13243 | 10183 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabhängige, <i>I</i> > 0) | 2252 | 2124 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0833 | 0.0508 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)) | 1491 | 1743 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0.0412, 0 | 0.040600, 2.212000 |
| Verfeinerung | [<i>a</i>] | [<i>b</i>] |
| <i>N</i> _{Parameter} | 65 | 121 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0402 | 0.0365 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0915 | 0.0911 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0.991 | 1.061 |
| Δ/ <i>s</i> _{max} | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 1.809 | 1.913 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1.323 | -1.782 |

^a Alle Atomlagen anisotrop verfeinert; an C-Atome bindende H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome.

^b Alle Atomlagen anisotrop verfeinert; an C-Atome bindende H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der *U*_i an die Trägeratome; an O-Atome gebundene H-Atome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

Tabelle 27. Angaben zu der Strukturbestimmung von $\text{Sn}_6(\text{OMe})_3\text{O}_4\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ (**22**).

| 22 | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{ClOSn}_6$ |
| Formelmasse /g mol ⁻¹ | 936.854 |
| Kristallsystem | hexagonal |
| Raumgruppe | $P6_3$ |
| $a/\text{\AA}$ | 14.084(3) |
| $b/\text{\AA}$ | 14.084(3) |
| $c/\text{\AA}$ | 17.157(6) |
| $g/^\circ$ | 120 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 2947.5(14) |
| Z | 6 |
| $r_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 3.1668(15) |
| m/mm^{-1} | 7.665 |
| Kristallgröße/mm | $0.1 \times 0.1 \times 0.05$ |
| Meßtemperatur/K | 193(2) |
| Diffraktometer | SYNTEX P4 |
| Aufnahmeleistung/kW | 2.0 |
| $\Delta f/^\circ$ | 0.2 |
| q -Bereich/ $^\circ$ | 1.67–28.61 |
| N_{hkl} (Metrik) | 165 |
| Absorptionskorrektur | SADABS |
| Transmissionsfaktoren | 0.721–1.000 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 16762 |
| N_{hkl} (unabhängige, $I > 0$) | 4200 |
| R_{int} | 0.0443 |
| N_{hkl} (obs., $I > 2s(I)$) | 3544 |
| x ; y (Wichtung) | 0.0345, 0.8648 |
| Verfeinerung | [a] |
| x (flack-Parameter) | 0.01(5) |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 174 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 1 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0311 |
| $R_w(F^2)$ | 0.0658 |
| S (goodness of fit) | 1.029 |
| Δ/s_{max} | 0.001 |
| max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | 0.908 |
| min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$ | -0.634 |

^a Mit Ausnahme der felgeordneten Atom-Lagen wurden alle Lagen anisotrop verfeinert; für die Methanol C- und O-Atome wurden Split-Lagen zugelassen; an C-Atome bindende H-Atome in berechneten Lagen mit Kopplung der U_i an die Trägeratome; die Methanol-H-Atome wurden weggelassen.

6.3 Abbildungen der Kristallstrukturen

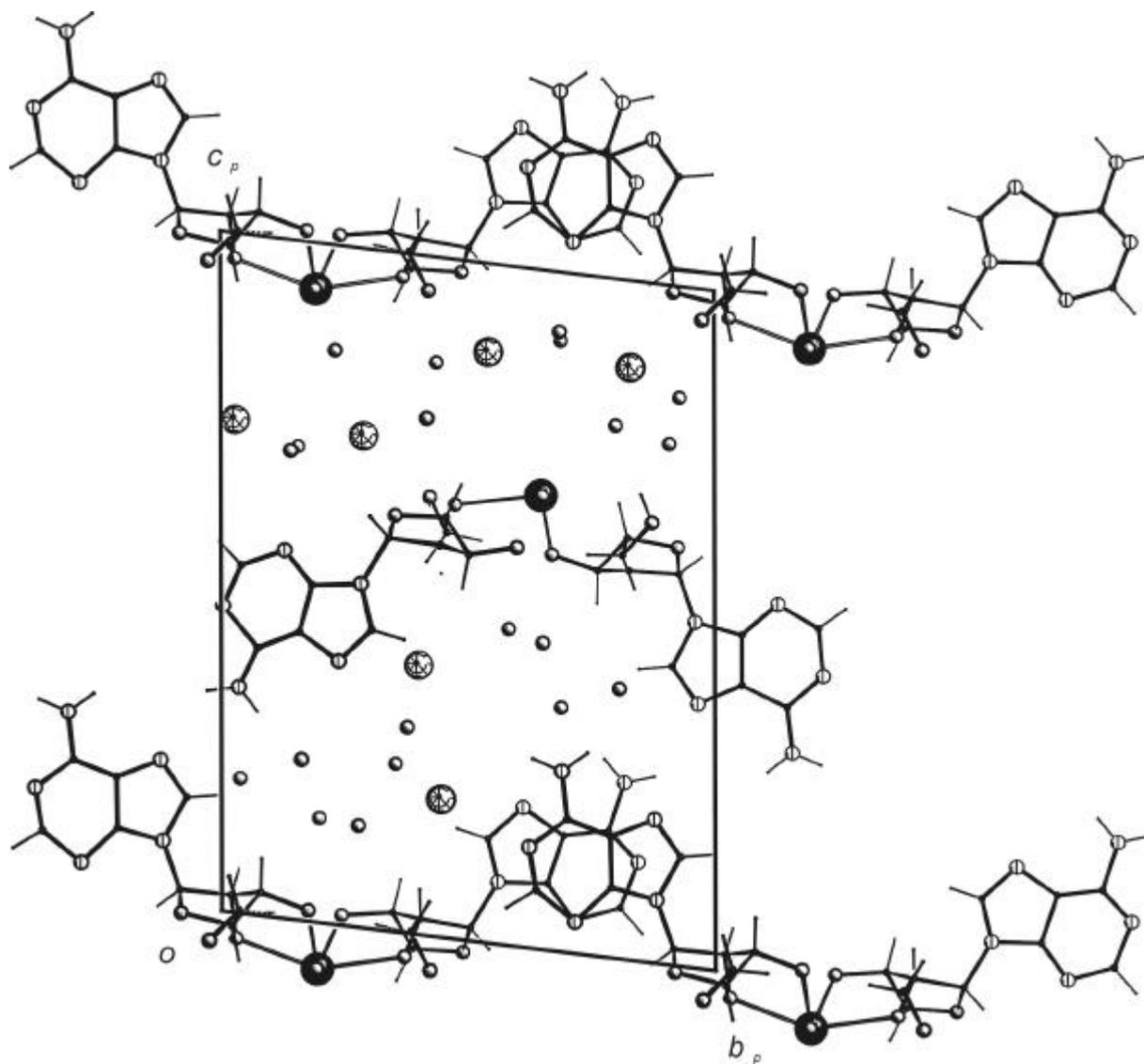


Abbildung 50. Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; K: schraffiert, groß; O: schwarz, klein; N: gestreift, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nur als dünne Linie.

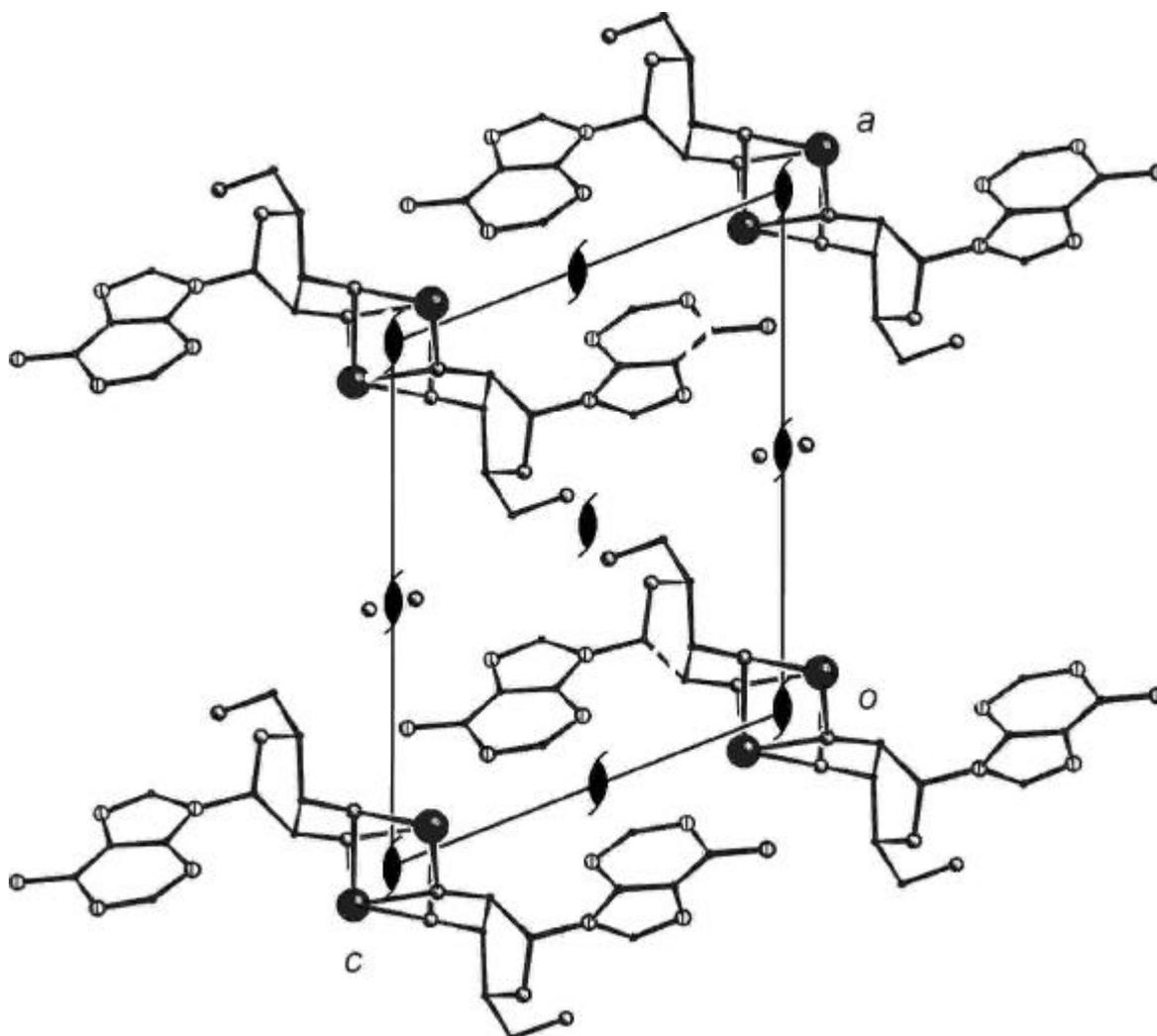


Abbildung 51: Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang [010]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; N: gestreift, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

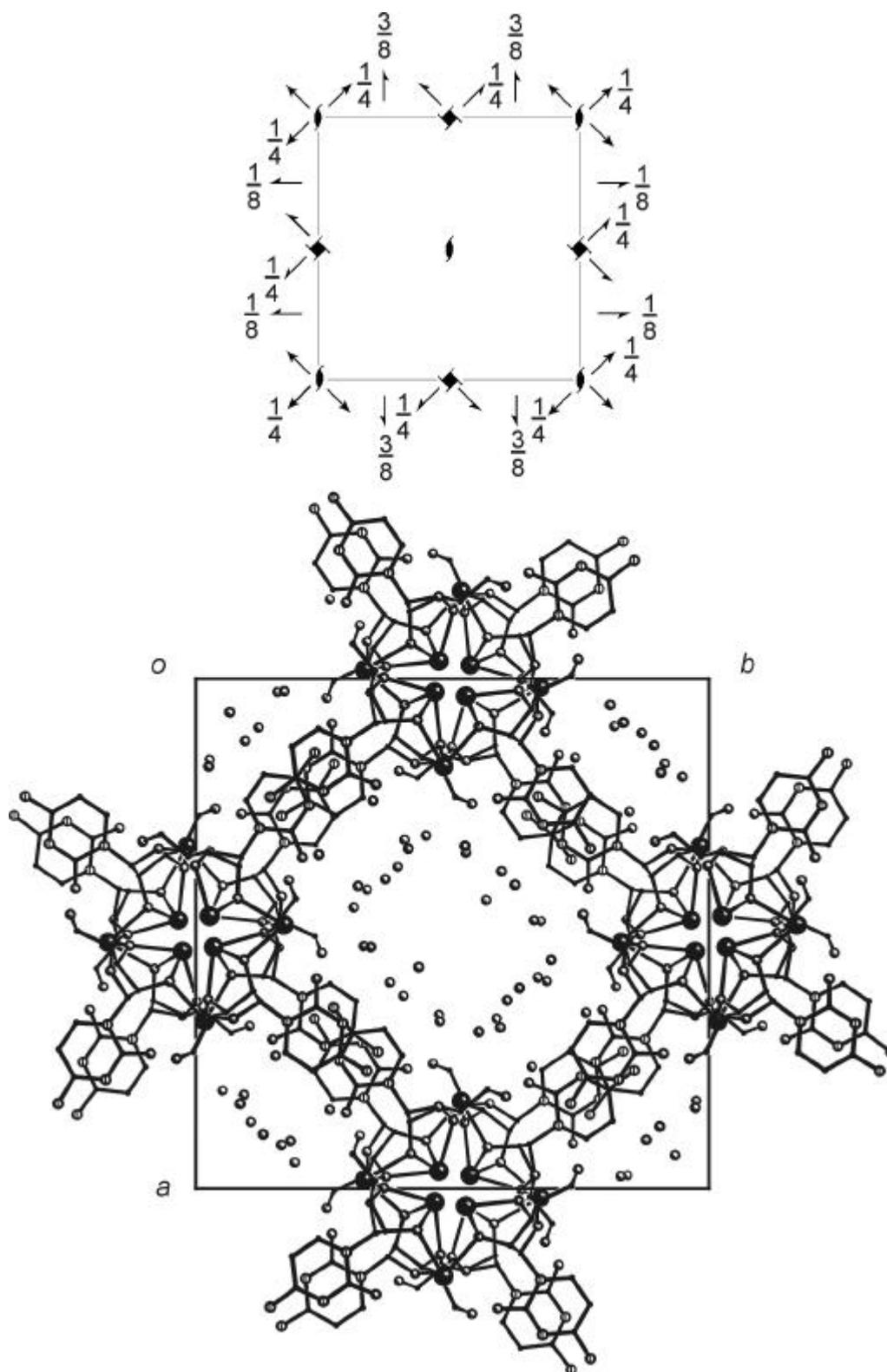


Abbildung 52.: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P4_2,2,2$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; N: gestreift, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

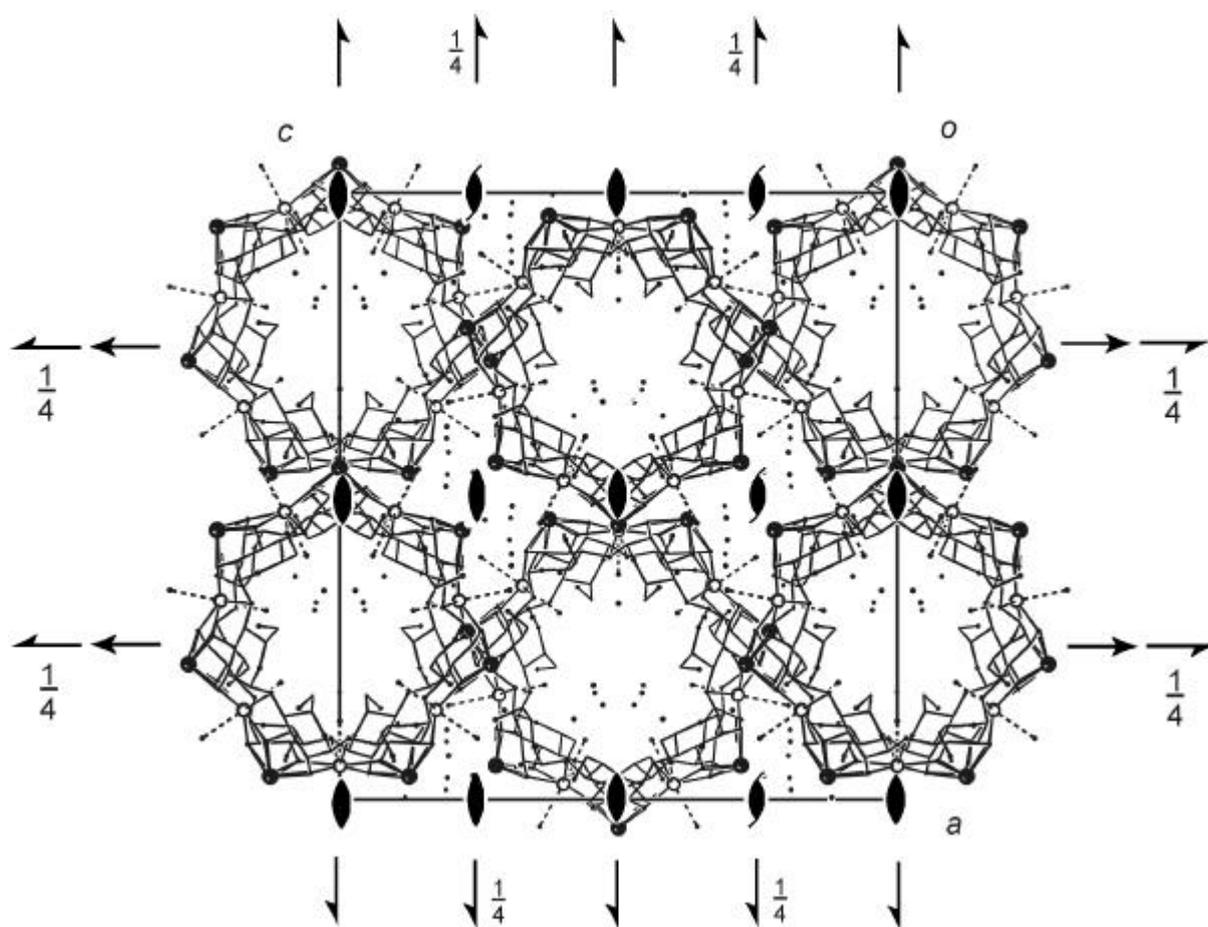


Abbildung 53.: Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C222_1$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; Ca : schraffiert, groß; O : schwarz, klein; C : nur als Verbindungslinie; H : nicht dargestellt; $Ca-O^W$ -Bindungen gestrichelt.

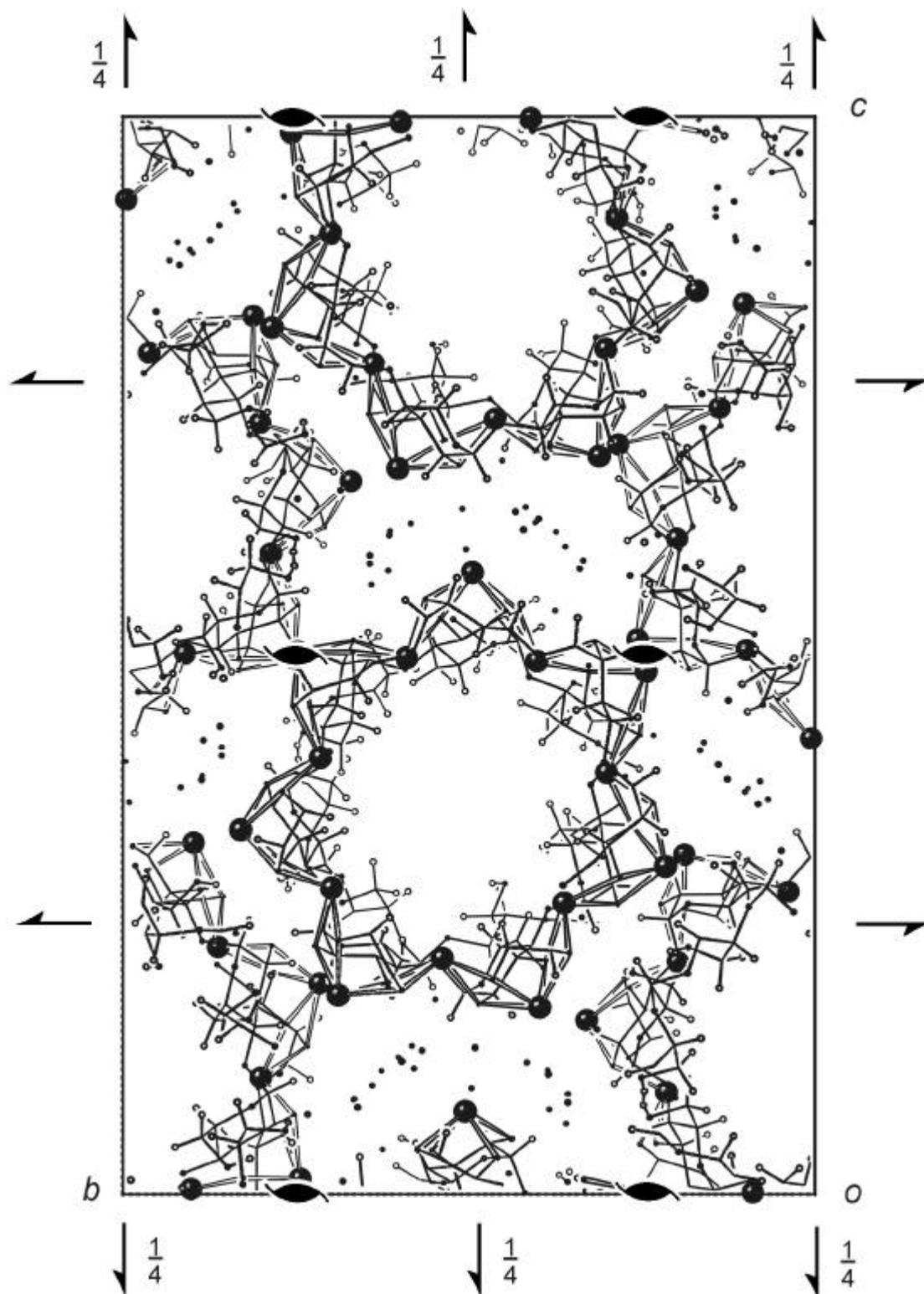


Abbildung 54.: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

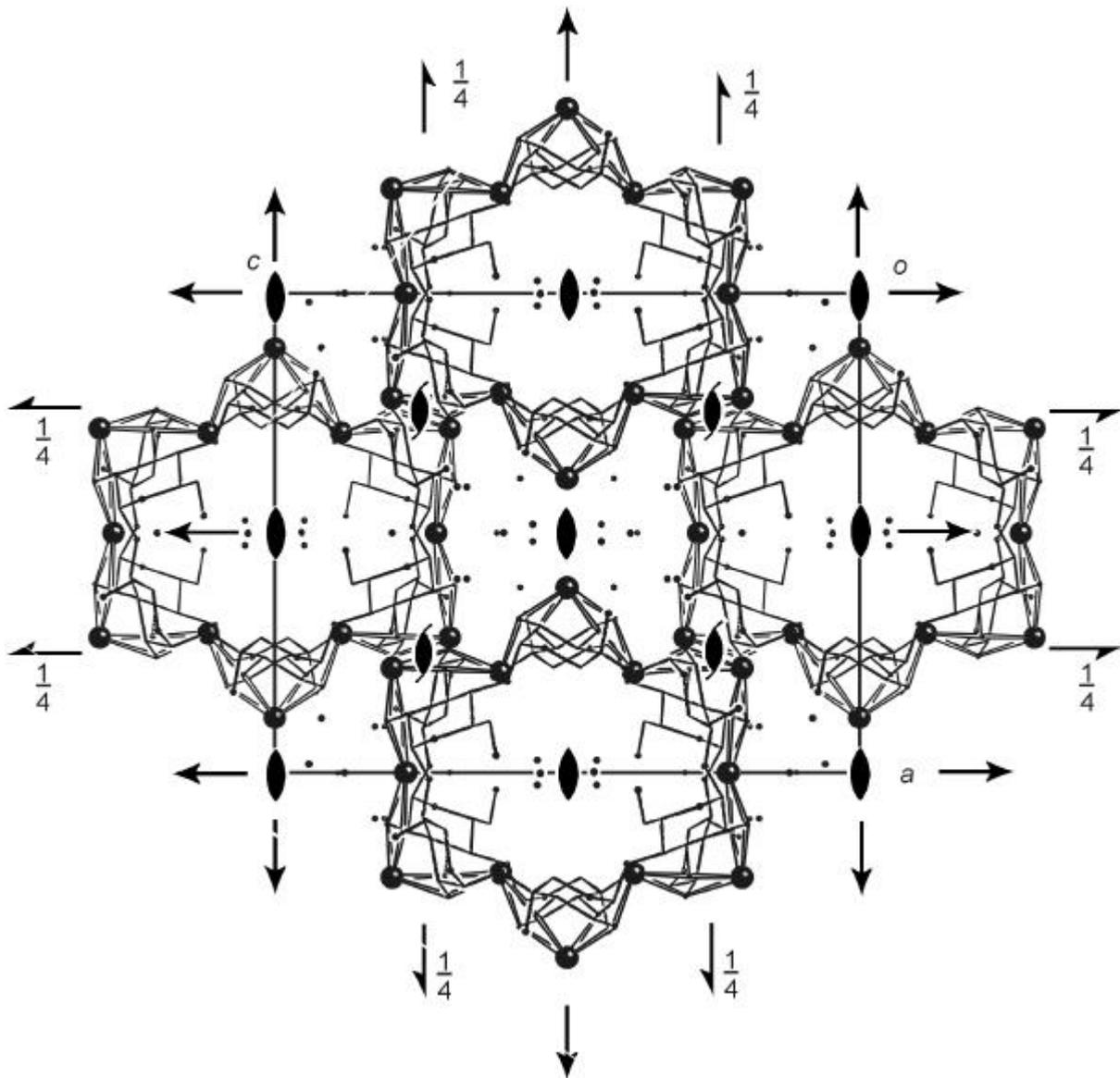


Abbildung 55.: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $I222$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

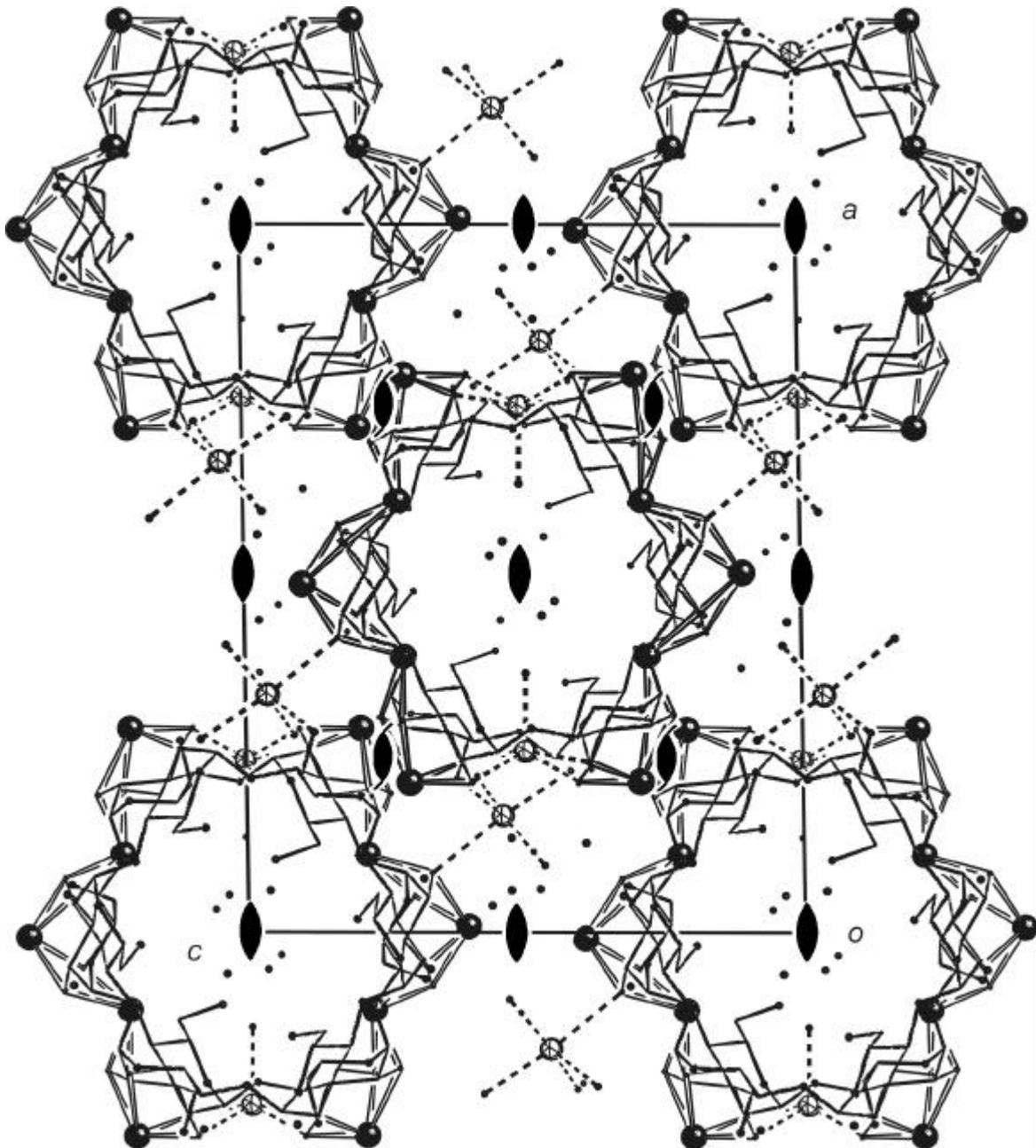


Abbildung 56.: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $I2$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; Ca: schraffiert, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Na–O-Bindungen gestrichelt).

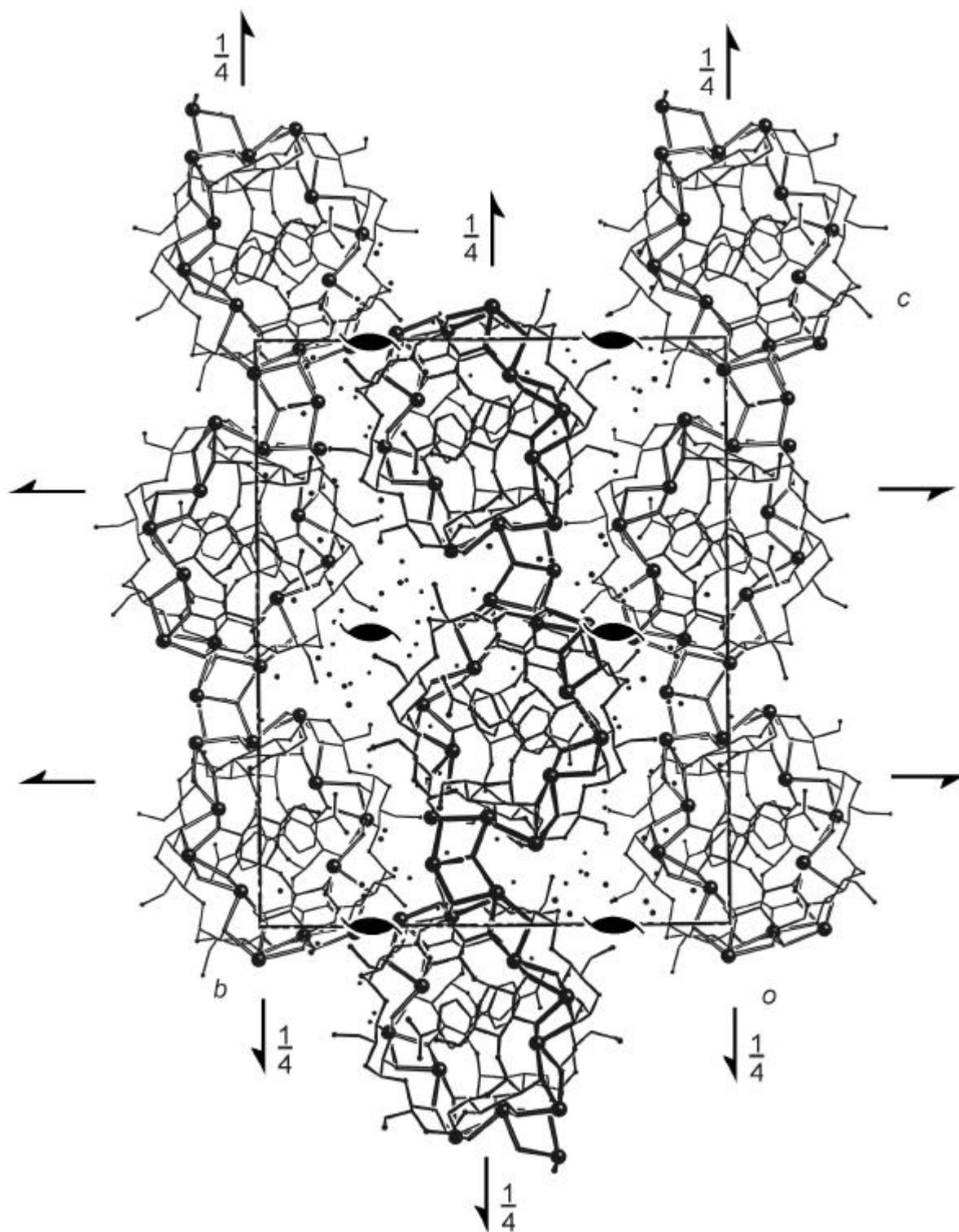


Abbildung 57.: Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

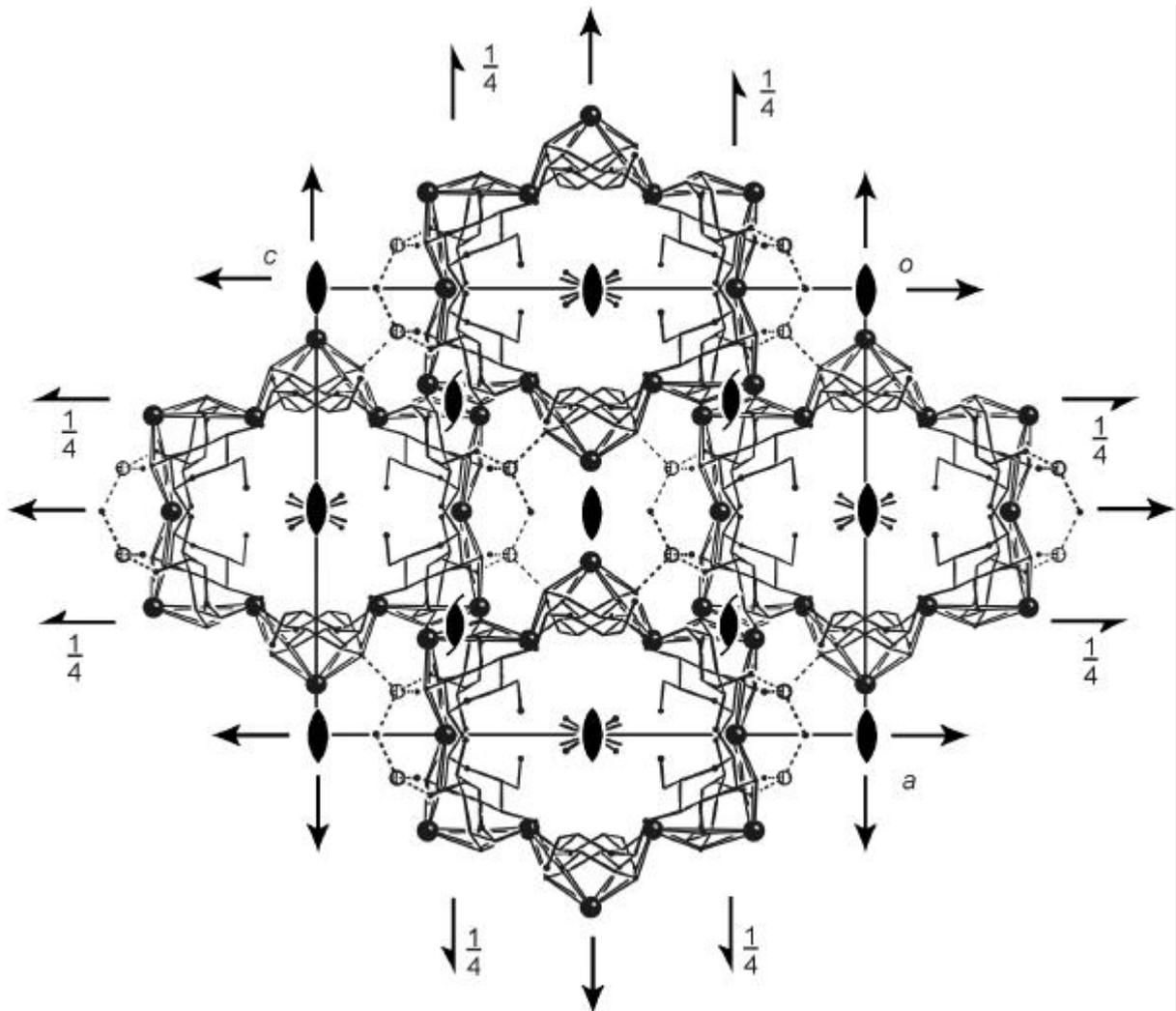


Abbildung 58.: Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $I222$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; Li: schraffiert, mittel; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; Li-O-Bindung gestrichelt.

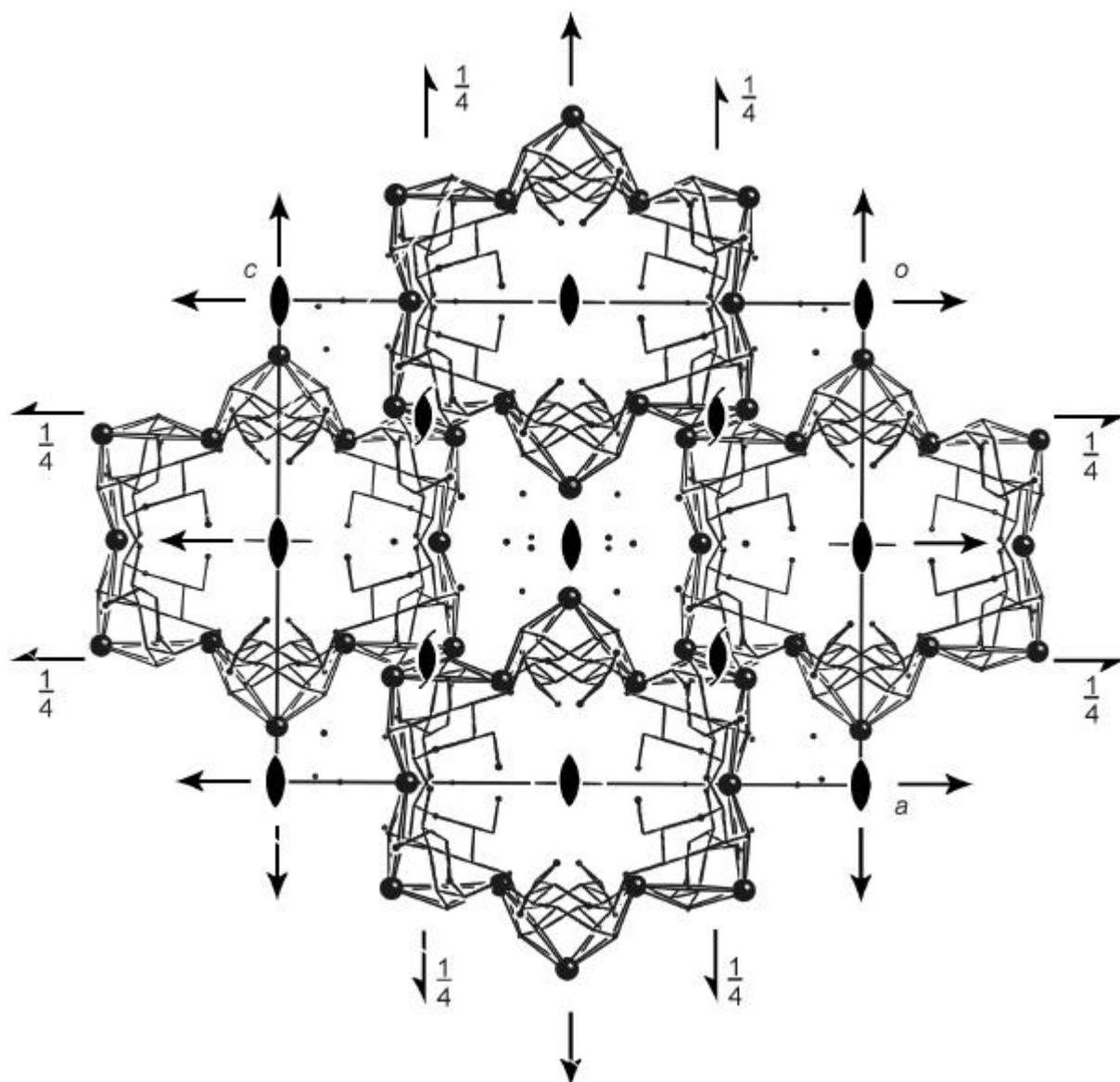


Abbildung 59.: Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $I222$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt.

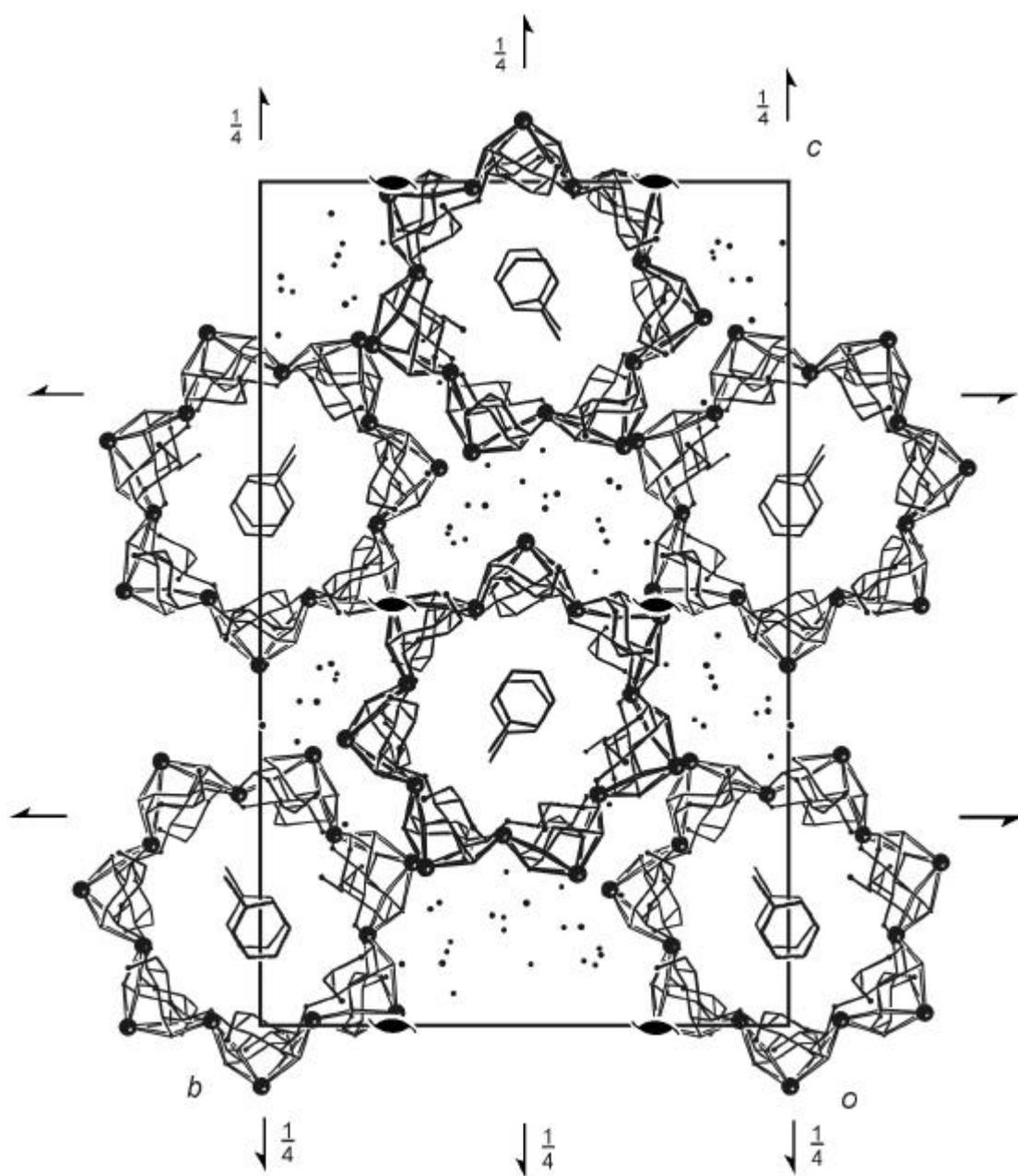


Abbildung 60.: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; von Toluol-Lagen nur Split-Lage A dargestellt.

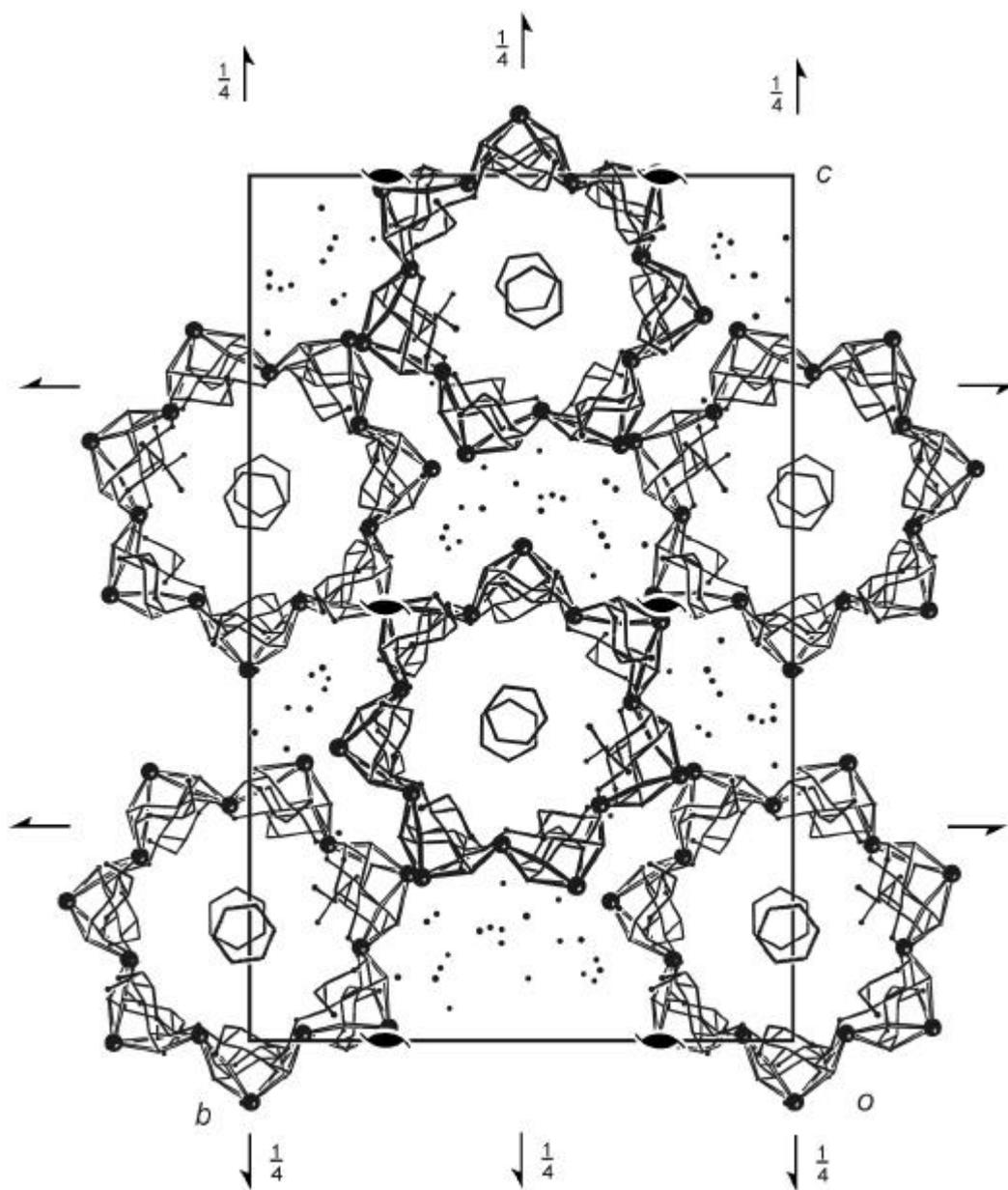


Abbildung 61.: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt; von Benzol 2 nur Split-Lage A dargestellt.

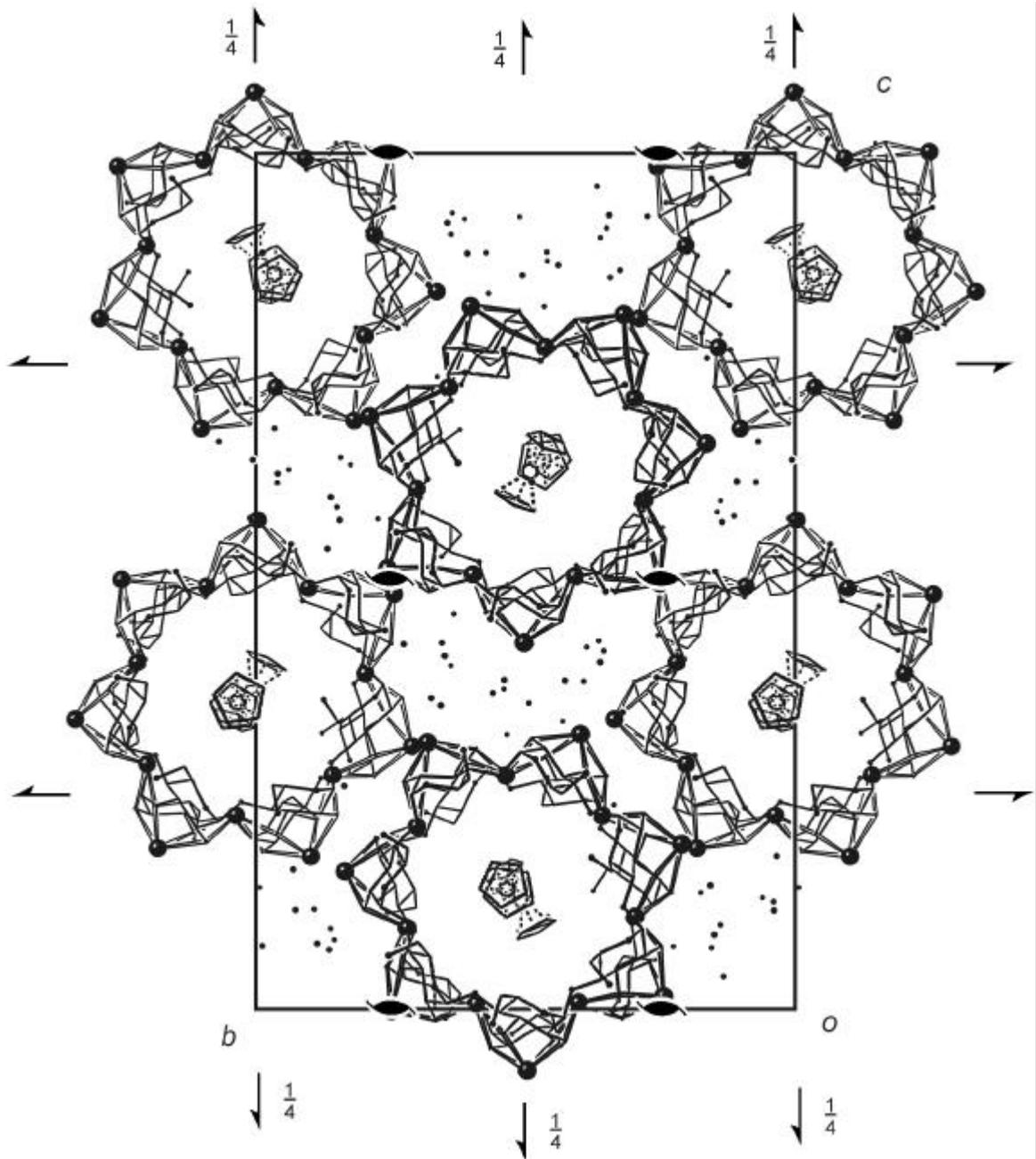


Abbildung 62.: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_12_12_1$ eingezeichnet. Pb^{II} : schwarze Kugeln, groß; Fe: schraffiert, groß; O: schwarz, klein; C: nur als Verbindungslinie; H: nicht dargestellt).

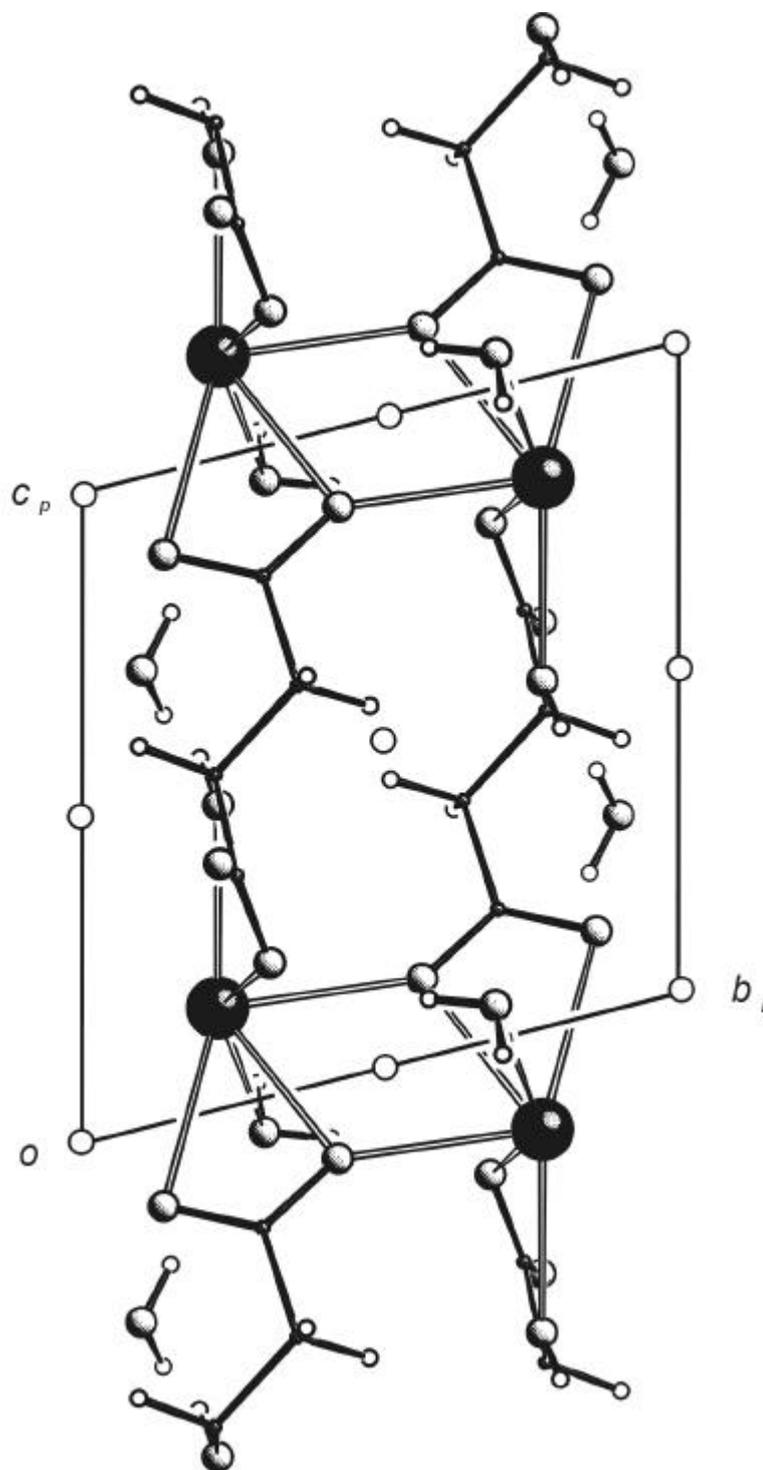


Abbildung 63.: Die Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Pb^{II}: schwarze Kugeln, groß; O: gefüllt, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein.

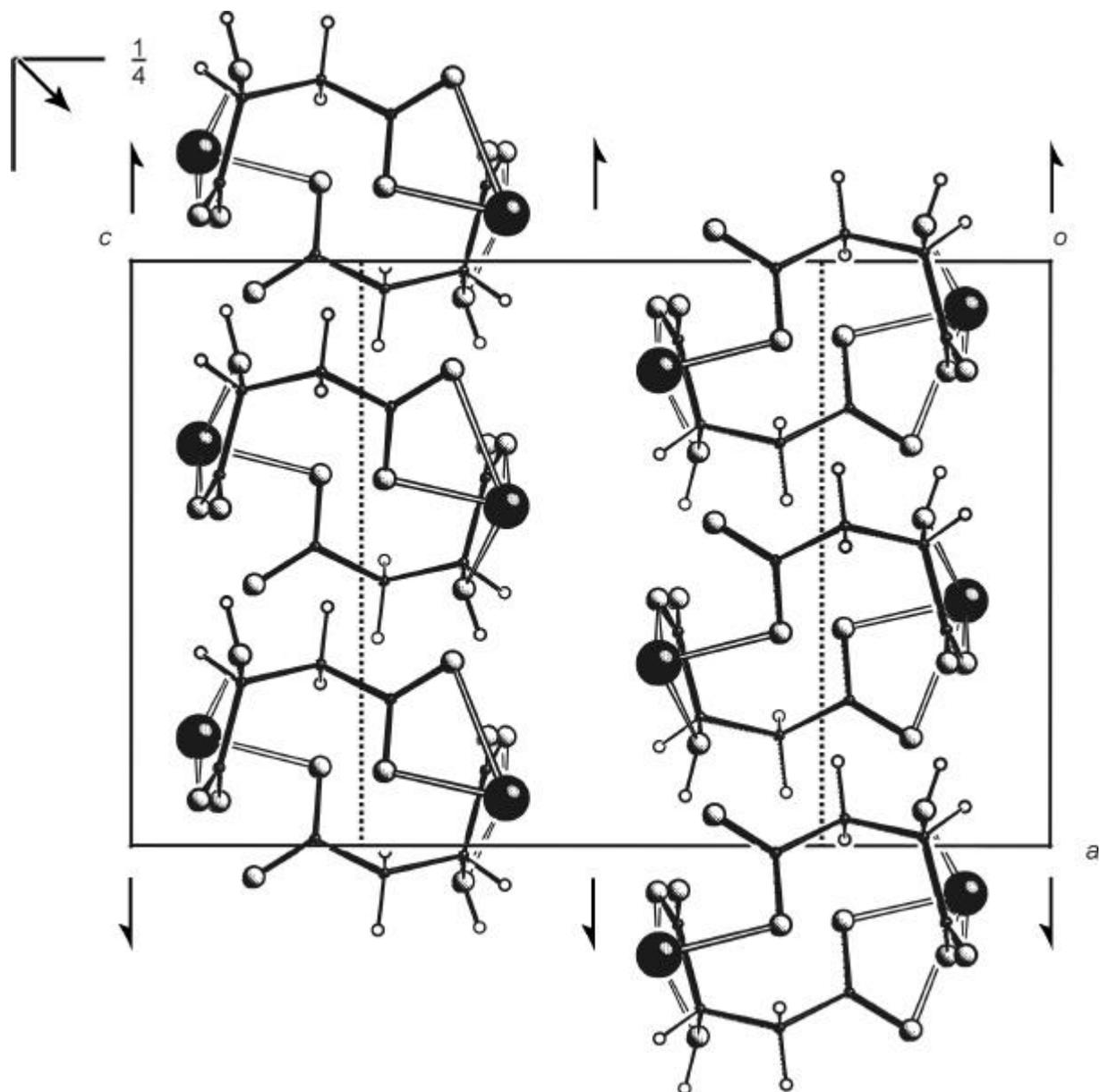


Abbildung 64.: Die Kristallstruktur von 19 mit Blickrichtung entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pna2_1$ eingezeichnet. Sn^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: gefüllt, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein.

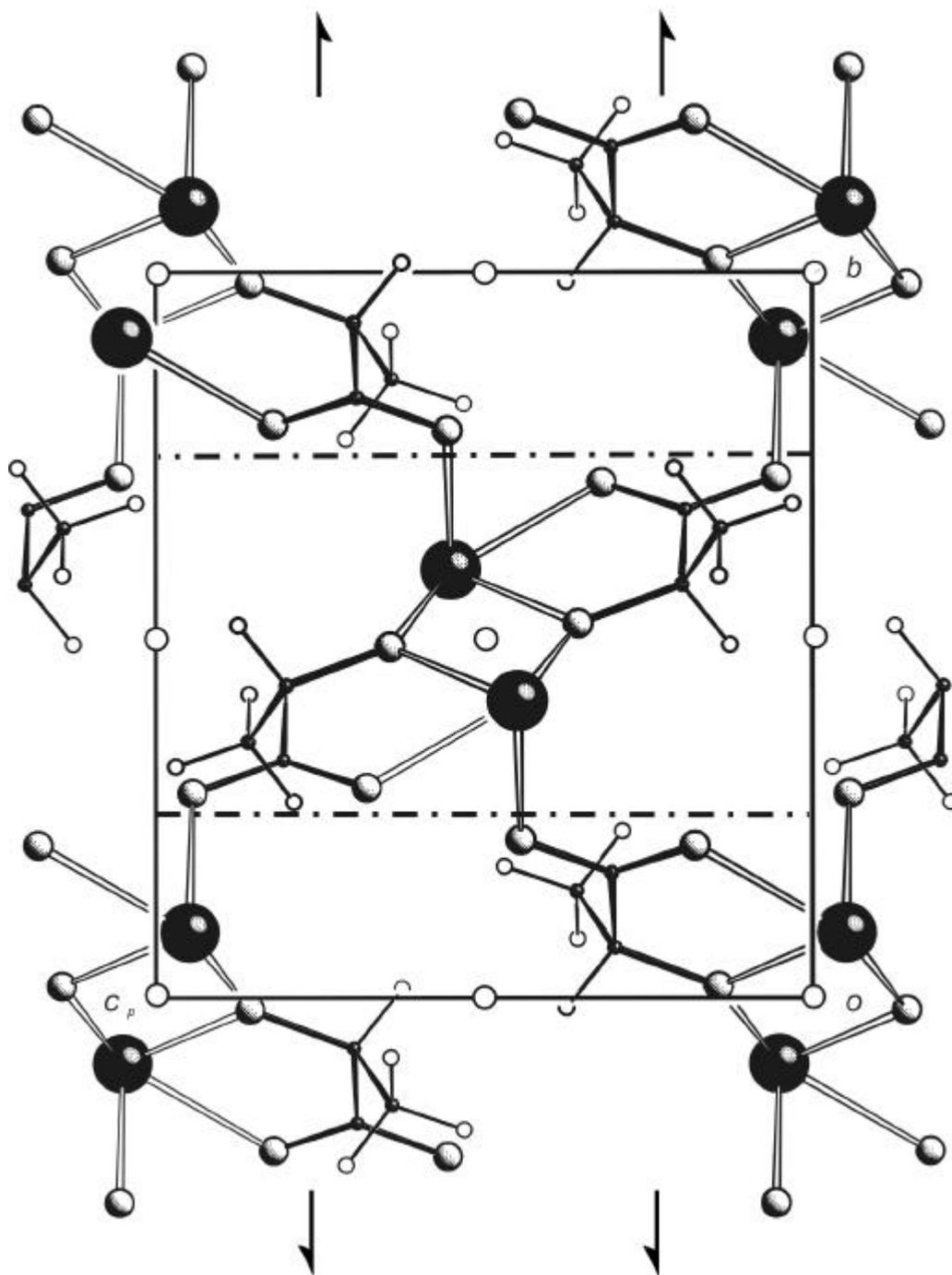


Abbildung 65.: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Sn^{II} : schwarze Kugeln, groß; O: gefüllt, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein.

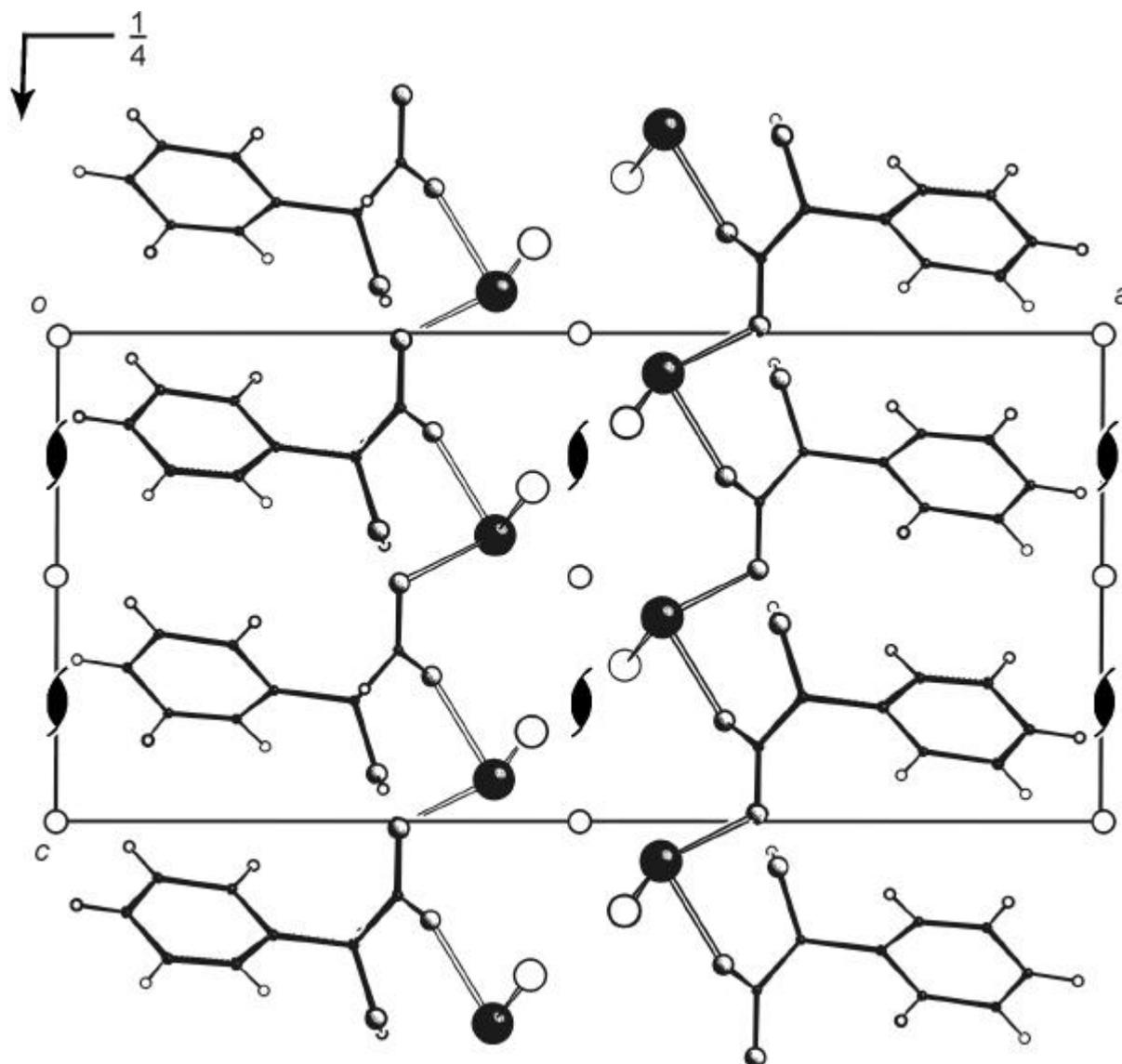


Abbildung 66.: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Sn^{II} : schwarze Kugeln, groß; Cl: weiß, groß; O: gefüllt, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein.

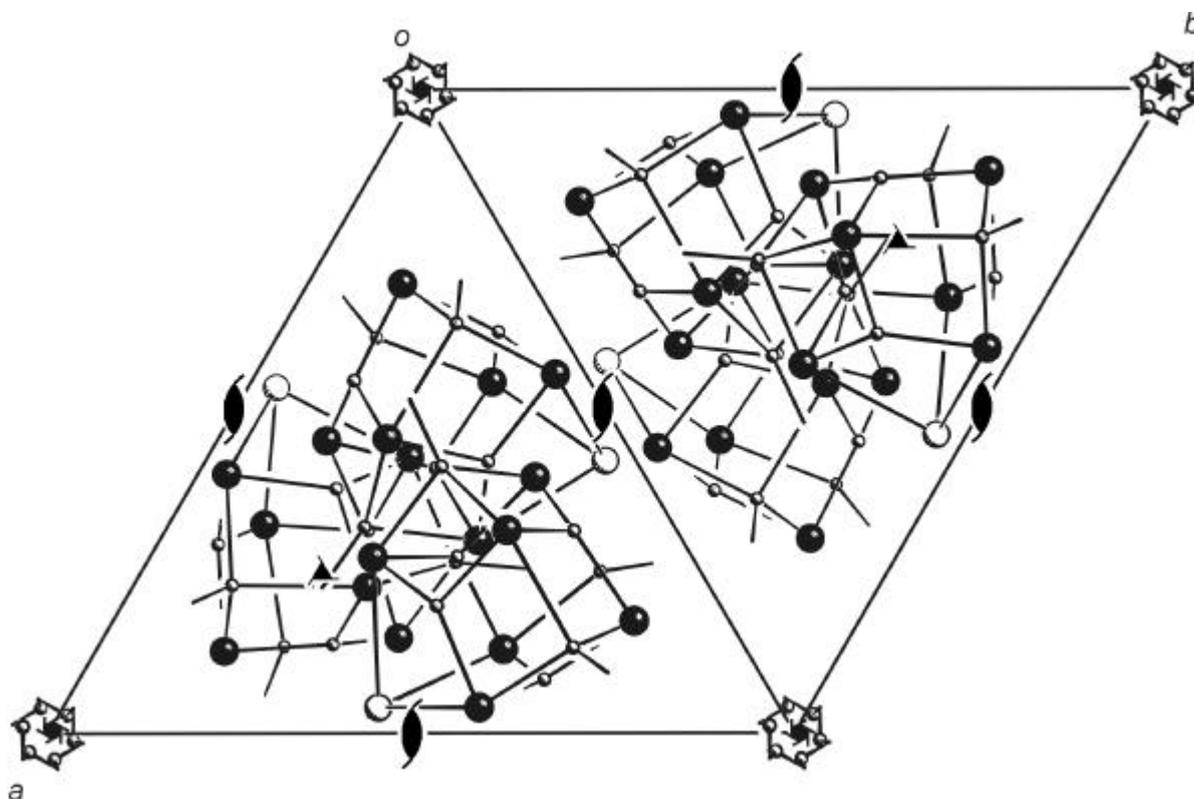


Abbildung 67.: Die Kristallstruktur von **22** mit Blickrichtung entlang $[001]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_5$ eingezeichnet. Sn^{II} : schwarze Kugeln, groß; Cl: weiß, groß; O: gefüllt, mittel; C: schwarz, klein; H: weiß, klein.

6.4 Literaturverzeichnis

- [1] J. Burger, C. Gack, A. Geißelmann, G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, H. Piotrowski, J. Schuhmacher: Polyol-Metall-Komplexe. XXIX. Kohlenhydratkomplexe wichtiger Katalysmetalle. 5. *Symposium Nachwachsener Rohstoffe (BML-Schriftenreihe, Sonderheft)*, Köllen-Verlag, Bonn **1997**, 122–132.
- [2] K. Benner, J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher: Polyol Metal Complexes. XXXI. – On the Metal Binding Sites of the Carbohydrates. In: *Carbohydrates as Organic Raw Materials IV* (Eds.: W. Praznik, A. Huber), WUV Universitätsverlag, Vienna **1998**, 64–73.
- [3] Beispiele für a) Si^{4+} : K. Benner, P. Klüfers, J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1507–1521; K. Benner, *Dissertation 1999*, Universität Karlsruhe (TH); M. Vogt, *Diplomarbeit 2000*. b) Ge^{4+} : K. Benner, P. Klüfers, J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1507–1521; K. Benner, *Dissertation 1999*, Universität Karlsruhe (TH).
- [4] Beispiele für Pb^{2+} : a) P. Klüfers, J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 19–22. b) P. Klüfers, J. Schumacher, *ibid.* **1995**, 621, 1372–1378. c) J. Schuhmacher, *Dissertation 1996*, Universität Karlsruhe (TH). d) P. Klüfers, J. Schumacher, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1925–1927.
- [5] Beispiele für Sb^{3+} und Bi^{3+} : a) P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1496–1498. b) P. Mayer, *Dissertation 1997*, Universität Karlsruhe, (TH). c) P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr. Sect C*, **1998**, 54, 583–586.
- [6] H.-L. Keller, H.-J. Riebe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 550, 102–108.
- [7] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4640–4646.
- [8] H. Lönnberg, in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, 284–346.
- [9] Helmut Sigel, *Complexes of metal ions with various nucleic acid components*, in *Handb. Met.-Ligand Interact. Biol. Fluids: Bioinorg. Chem.*, Dekker, New York, **1995**, 2, 451–465.
- [10] E. Alberico, D. Dewaele, T. Kiss, G. Micera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 425–430.
- [11] G. Micera, A. Dessi, M. Sanna, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6349–6352.
- [12] P. G. Harrison, M. A. Healy, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 35, 6349–6352.
- [13] R. Linde, *Diplomarbeit 1999*, Universität München, (LMU).

-
- [14] S. J. Angus-Dunne, R. J. Batchelor, A. S. Tracey, F. W. B. Einstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5292–5296.
- [15] J. Galy, A. Mosset, I. Grenthe, I. Puigdomènech, B. Sjöberg, F. Hull, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 380–386.
- [16] C. K. Prout, R. A. Armstrong, J. R. Carruthers, J. G. Forest, P. Murray-Rust, F. J. C. Rosseti, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 2791–2813.
- [17] M. Ahlgren, U. Turpeinen, R. Hamalainen, *Acta Chem. Scand. Ser. A.* **1984**, *38*, 169–173.
- [18] M. Ahlgren, R. Hamalainen, A. Pajunen, *Finn. Chem. Lett.* **1977**, 3–6.
- [19] M. Ahlgren, R. Hamalainen, *Finn. Chem. Lett.* **1975**, 7–8.
- [20] K. D. Singh, S. C. Jain, T. D. Sakore, A. B. Biswas, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 473–475.
- [21] M. Ahlgren, U. Turpeinen, R. Hamalainen, *Acta Chem. Scand. Ser. A.* **1982**, *36*, 841–845.
- [22] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1982**, *38*, 937–939.
- [23] S. M. Saadeh, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 8–15.
- [24] F. Demartin, M. Biagioli, L. Strinna-Erre, A. Panzanelli, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 123–127.
- [25] G.G. Bombi, B. Corain, A.A. Sheikh-Osman, G. C. Valle, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *171*, 79–83.
- [26] P. Kiprof, W. Scherer, L. Pajdla, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 43–46.
- [27] M. Ahlgren, U. Turpeinen, *Finn. Chem. Lett.* **1977**, 129–133.
- [28] E. Bang, J. Erikson, L. Monsted, O. Monsted, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 12–19.
- [29] K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, *Chem. Lett.* **1983**, 1807–1810.
- [30] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, T. V. Drovetskaia, A. V. Yatsenko, L. A. Aslanov, L. Pellerito, *Appl. Organometallic Chem.* **1996**, *10*, 523–530.
- [31] C. Sterling, *J. Inorg. nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1211–1215.
- [32] I. K. Smatanova, J. Marek, P. Svancarek, P. Schwendt, *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2000**, *56*, 154–155.
- [33] A. Karipides, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1981**, *37*, 1115–1117.
- [34] W. van Haven, A. T. H. Lenstra, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 419–425.

- [35] C. B. Knobler, A. J. Wilson, R. N. Hider, I. W. Jensen, B. R. Penfold, W. T. Robinson, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1299–1303.
- [36] I. I. Zviedre, E. M. Shvarts, V. K. Belsky, *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, *41*, 543–548.
- [37] T. M. Polyanskaya, V. V. Bakakin, I. I. Zviedre, *Zh. Strukt. Khim.* **1982**, *23*, 117–122.
- [38] A. Karipides, A. T. Reed, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 44–47.
- [39] C. Djordjevic, M. Lee-Renslo, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 97–83.
- [40] M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov, G. V. Ivanova, T. N. Polynova, *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, *9*, 475–476.
- [41] A. T. Reed, A. Karipides, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, *32*, 2085–2088.
- [42] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Kiprof, L. Pajdla, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 51–56.
- [43] C. D. Dandler, M. J. Hamden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4891–4893.
- [44] M. Kourgiantakis, M. Matzapetakis, C. P. Ratopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 134–138.
- [45] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, *40*, 376–378.
- [46] A. D. Christie, R. A. Howie, W. Moser, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *36*, 447; A. Gleiges, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1979**, *30*, 23.
- [47] Z. Arifin, E. Filmore, J. D. Donaldson, S. M. Grimes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 965.
- [48] J. C. Dewan, J. Silver, R. H. Andrews, J. D. Donaldson, D. R. Laughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 368.
- [49] J. D. Donaldson, M. T. Donoghue, C. H. Smith, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, *32*, 2098.
- [50] R. M. A. Grimsey, Ph. D. Thesis, London (**1980**); A. D. Christie, R. A. Howie, W. Moser, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *36*, 447.
- [51] J. D. Donaldson, S. M. Grimes, A. Nicolaidis, *Polyhedron* **1985**, 391–394.
- [52] P. R. Deacon, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. C. Waterfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3705–3712.
- [53] Ch. Betzel, W. Saenger, W. Hingerty, G. M. B. & Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7545–7557.
- [54] P. C. Manor, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3630–3639.

- [55] a) R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; b) P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608.
- [56] H. Piotrowski, *Dissertation* **1999**, *Universität Karlsruhe (TH)*.
- [57] K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325–1357.
- [58] W. Saenger, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 503–517.
- [59] B. Klingert, G. Rihs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2749–2758.
- [60] S. Kamitori, S. Muraoka, S. Kondo, K. Okuyama, *Carbohydr. Res.* **1998**, *312*, 177–181.
- [61] Y. Saito, K. Yoshihara, I. Tanemura, H. Ueda, T. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1711–1713.
- [62] a) E. Estrada, I. Perdomo-López, J. Torres-Labandeira, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *6*, 1561–1568. b) L. Liu, Q.-X. Guo, *J. Phys. Chem. Ber.* **1999**, *103*, 3461–3467.
- [63] Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1990**, 1230–1231.
- [64] a) B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1135–1141. b) B. Klingert, G. Rihs, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1991**, *10*, 255–?. c) B. Klingert, G. Rihs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2749–2758.
- [65] T. F. Lai, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 1982–1989.
- [66] a) J. Leciejewski, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 66; b) M. I. Kay, *ibid.* **1961**, *14*, 80; c) R. J. Hill, *ibid.* *Sect. C* **1985**, *41*, 1281.
- [67] A. W. Coleman, C.-C. Ling, M. Micque, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1402–1404.
- [68] S. M. Grimes, R. S. Johnston, I. Abrahams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *12*, 2081–2086.
- [69] J.-M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1961–1966.
- [70] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.
- [71] M. Noltemeyer, W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1998**, *54*, 789–805.
- [72] S. Kamitori, S. Muraoka, S. Kondo, K. Okuyama, *Carbohydr. Res.* **1998**, *312*, 177–181.
- [73] M. Noltemeyer, W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1998**, *54*, 789–805.
- [74] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1416–1424.

- [75] a) K. Harata, H. Uedaira, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1627–1634.
b) K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2451–2459.
c) K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2782–2786.
d) K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1954–1959.
e) K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1367–1371.
- [76] a) J. J. Stezowski, K. H. Jogun, E. Eckle, K. Bartels, *Nature* **1978**, *274*, 617–619.
b) K. H. Jogun, J. J. Stezowski, *Nature* **1979**, *278*, 667–668.
- [77] K. Harata, K. Kawano, K. Fukunaga, Y. Ohtani, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 1428–1430
- [78] G. le Bas, C. de Rango, N. Rysanek, G. Tsoucaris, *J. Inclusion Phenom. Macrocylic Chem.* **1984**, *2*, 861–867.
- [79] K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, Y. Ohtani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1234–1238.
- [80] R. Tokuoka, T. Fujiwara, K. I. Tomita, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1981**, *37*, 1158–1160.
- [81] W. Saenger, K. Beyer, P. C. Manor, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, *32*, 120–128.
- [82] C. de Rango, P. Charpin, J. Navaza, N. Keller, I. Nicolis, F. Villain, A. W. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5475–5476.
- [83] a) L. Luo, Y. Cheng, H. Cheng, Z. Zhang, Z. Zhou, T. C. w. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6147–6152. b) Y. Cheng, H. Cheng, H. Lian, Y. Mei, Q. Yang, T. C. w. Mak, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 70–72. c) Y. Cheng, H. Cheng, H. Lian, X. Song, C. Duan, T. C. w. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 629–634.
- [84] F. Nishiohioka, I. Nakanishi, T. Fujiwara, K. Tomita, *J. Inclusion Phenom. Macrocylic Chem.* **1984**, *2*, 701–714.
- [85] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, *B38*, 1741–1745.
- [86] A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2653–2670.
- [87] a) P. C. Manor, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3630–3639; b) W. Saenger, R. K. McMullan, F. Fayos, D. Mootz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, *30*, 2019–2028; c) W. Saenger, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 594–595; d) B. Hingerty, W. Saenger, *Nature* **1975**, *255*, 396–397; e) W. Saenger, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 503–517.
- [88] K. Lindner, W. Saenger, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 738–740.
- [89] K. A. Connors, *J. Pharm. Sci.* **1995**, *84*, 843–848.

-
- [90] J. C. Harrison, M. R. Eftink, *Biopolymers* **1982**, *21*, 1153–1166.
- [91] M. J. Gidley, S. Bociek, *Carbohydr. Res.* **1988**, *183*, 126–130.
- [92] L. Kryger, S.E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2349–2359.
- [93] M. D. Newton, G.A. Jeffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2413–2421.
- [94] A. Virovets, D. U. Naumov, E. V. Boldyreva, N. V. Podberezskaya, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1993**, *49*, 1882–1884.
- [95] G. Battistuzzi, M. Borsari, L. Menabue, M. Saladini, M. Sola, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4239–4247.
- [96] M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1067–1081.
- [97] P. Hohbein, Dissertation **1987**, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
- [98] E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1782–1785.
- [99] P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 112–113.
- [100] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 939–941.
- [101] P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J.C.S. Chem. Comm.* **1978**, 112.
- [102] E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1782–1785.
- [103] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”*, Universität Göttingen **1997**.
- [104] Cascarano et al., *SIR97, Acta Crystallogr., Sect A*, **1996**, *C79*.
- [105] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 “A Program for Crystal Structure Determination”*, Universität Göttingen **1997**-2 version.
- [106] A. L. Spek, *PLATON, Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *C34*, 46, 1995 version.
- [107] M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III: “A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee **1996**; L. J. Farrugia, Windows version, Universität. Glasgow.
- [108] E. Keller, “*A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographica Models*”, Universität Freiburg (Breisgau) **1995**.
- [109] XRed, rev. 1.09, Stoe, Darmstadt.
- [110] XShape, rev. 1.02, STOE, Darmstadt.
- [111] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen **1998**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für seine stetige Unterstützung und die mir gewährte große wissenschaftliche Freiheit.

Vielen Dank an

- Marcus Warchhold, daß er mich immer wieder auf den Boden zurückholte
- Thomas Kunte für viele gewinnbringende Kuchenwetten
- Michael Bootz für seine rettenden Schnürsenkel, seine stete „Abhängbereitschaft“ und seine unerschöpfliche Geduld bei Computerproblemen aller Art
- Danira Marinov für viele Tassen „Dani-Kaffee“ und die legendären „Dani-Abende“
- Thomas Hoffmann für seine einfühlsame Musikwahl und seinen nicht einmal durch Donnerstage zu erschütternden Optimismus
- Holger Piotrowski für seinen zur Weißglut treibenden Glauben an die Existenz von Blei-Cyclodextrin-Einlagerungskomplexen
- Peter Mayer für seine glückliche Hand bei Blei-Nukleosid-Kristallen und daß er zumindest manche meiner ar-files unbeanstandet ließ
- Martin Vogt für die Messung von „schönste Kristall von Welt“
- Gernot Kramer für gemeinschaftliches Zungenwetzen und daß er trotz zahlreichen unlösbaren, „leeren“ Pb14ern weiterhin bereit war meine Kristalle aufzusetzen
- Frau Singer-Schülmers für ihr immer offenes Ohr und den unbezahlbaren Service der „Institution Schülmi“.
- Sven Herdin für seine Opferbereitschaft im LAOC-Praktikum
- Christine Neumann, daß sie beim Anblick meines kreativen Chaos Gnade vor Recht ergehen ließ
- Benjamin Süß für viele ungewöhnliche, kreative Ausreden
- Martin Handwerk für zahlreiche interessante Gespräche und lehrreiche Vorträge
- Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Klüfers für die immer hilfsbereite und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.
- Den Angestellten des Instituts für die gute Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Renate, Christine, Helga Linde
Geburtsdatum 11.02.1975
Geburtsort München

Schulbildung

09.1981–05.1983 Grundschule Grünwald
06.1983–07.1985 Grundschule Pullach im Isartal
09.1985–07.1994 Gymnasium Pullach im Isartal, Abschluss: Abitur

Studium

11.1994–05.1997 Grundstudium im Fach Chemie an der LMU München
05.1997 Diplomvorprüfung
05.1997–05.1999 Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU München
Nebenfach: Materialwissenschaften
05.1999 Diplomhauptprüfung
07.1999–12.1999 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Klüfers
Thema: „Polyolato-Komplexe mit zweiwertigen Bausteinen:
VO²⁺, Cu²⁺ und Pb²⁺“
seit 02.2000 Anfertigung einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Klüfers

Berufstätigkeit

07.1999–01.2000 Studentische Hilfskraft am Department für anorganische Chemie der LMU München
seit 02.2000 Wissenschaftlicher Angestellter am Department für Anorganische Chemie der LMU München