

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

Diolato-arylsilicate und Alkylendioxysilane

Florian Kopp
aus
München

2007

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 24. November 2006

Florian Kopp

Dissertation eingereicht am 24. November 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Mündliche Prüfung am 26. Januar 2007

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2002 bis November 2006 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Biochemische Bedeutung des Siliciums	1
1.2	Silicium-Sauerstoff-Verbindungen	3
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	4
2	Ergebnisse	5
2.1	Zweizählige Sauerstoffchelatligenanden in Silicaten	5
2.1.1	Anhydroerythritol als Ligand	5
2.1.2	Umsetzungen mit <i>N</i> -Glycosiden	15
2.1.3	Umsetzungen mit Methyl- β -D-ribofuranosid	18
2.1.4	<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol als Ligand	20
2.1.5	Umsetzungen mit Ketopentosen	23
2.1.6	Umsetzungen mit Disacchariden	28
2.2	<i>cis</i> -Inosit als Ligand an sechsfach koordiniertem Silicium	30
2.3	Alkylendioxysilane	32
2.3.1	Das Dimer $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$	33
2.3.2	Pentaerythritol als Ligand	35
2.3.3	Das Monomer $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$	37
2.3.4	Das Dimer $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$	40
2.3.5	Das Dimer $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$	42
2.3.6	2,2-Dimethyl-1,3-propandiol als Ligand	44
2.3.7	Umsetzungen mit Polyolen	47
2.3.8	Der Spiroester $\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})_2$	48
2.4	Das Arsinosiloxan $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$	50
3	Diskussion	52
3.1	Zwei- und dreizählige Sauerstoffchelatligenanden an fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium	52
3.2	Strukturen und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von Alkylendioxysilanen	54
3.3	Arsinosiloxane	58
4	Zusammenfassung	59

5	Experimenteller Teil	61
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken	61
5.2	Eingesetzte Geräte	61
5.3	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien	61
5.4	Darstellung der Edukte	63
5.4.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Anhydroerythritol	63
5.4.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Methyl- β -D-ribofuranosid	64
5.4.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl- <i>myo</i> -inosit (10)	65
5.4.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>ortho</i> -Phenylendiarsonsäure	66
5.4.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$	67
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen	68
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}$ (1)	68
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) und $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ (3)	68
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (4)	69
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}2,3\text{H}_{-2})_2]$ (5)	69
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-}$ $\text{Xulf}2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot [\text{K}(18\text{-K-6})][\text{OCH}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6)	70
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (7)	70
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$ (8)	71
5.5.8	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_4\text{Si}_2(\text{PentH}_{-4})$ (9)	71
5.5.9	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$ (11)	72
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (12)	72
5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (13)	73
5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{Si}(2,2\text{-Me}_2\text{-1,3-PrpdH}_{-2})\}_2$ (14)	73
5.5.13	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})_2 \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_8$ (15)	74
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$ (16)	74
5.6	Darstellung der Produkte in Lösung	75
5.6.1	Umsetzungen mit <i>N</i> -Glycosiden	75

Inhaltsverzeichnis

5.6.2	Umsetzungen mit Methyl- β -D-ribofuranosid	76
5.6.3	Umsetzungen mit Disacchariden	77
5.6.4	Umsetzungen mit Polyolen	78
5.7	NMR-Untersuchungen	80
5.8	Kristallstrukturbestimmungen	80
6	Anhang	82
6.1	Abbildungen zu den Kristallstrukturen	82
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen	98
7	Literaturverzeichnis	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Isomere des Komplexanions [PhSi(AnErytH ₋₂) ₂] ⁻	6
2.2	²⁹ Si- und ¹³ C-(DEPT-135)-NMR-Spektren methanolischer Lösungen aus AnEryt, PhSi(OMe) ₃ und K(18-K-6)OMe	7
2.3	ORTEP-Darstellung zweier Komplexanionen [PhSi(AnErytH ₋₂) ₂] ⁻ in 1	10
2.4	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [(<i>p</i> -Tol)Si(AnErytH ₋₂) ₂] ⁻ in 2	12
2.5	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [(<i>p</i> -Tol)Si(AnErytH ₋₂) ₂] ⁻ in 3	14
2.6	Die β-Ribonucleoside Cytidin, Uridin und Adenosin	15
2.7	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektren methanolischer und wässriger Lösungen von Me-β-D-Ribf, PhSi(OMe) ₃ , KOMe im Verhältnis 3:1:1, von Me-β-D-Ribf, Si(OMe) ₄ , KOMe im Verhältnis 2:1:1 und von Me-β-D-Ribf, Si(OMe) ₄ , CsOH im Verhältnis 2:1:1	19
2.8	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [PhSi(CptdH ₋₂) ₂] ⁻ in 4	22
2.9	Schematische Darstellung der Furanosen bzw. offenkettiger Ketopentosen: D-Ribulose und D-Xylulose	23
2.10	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [PhSi(α-D-Rulf2,3H ₋₂) ₂] ⁻ in 5	25
2.11	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [PhSi(β-D-Xulf2,3H ₋₂) ₂] ⁻ in 6	27
2.12	Schematische Darstellung von β-D-Fructofuranose und der Disaccharide β-D-Galp-(1→4)-β-D-Fruf und α-D-Glcp-(1→6)-β-D-Fruf	28
2.13	ORTEP-Darstellung eines der beiden zentrosymmetrischen Komplexanionen [Si(<i>cis</i> -InsH ₋₃) ₂] ²⁻ in 7	31
2.14	Schematische Darstellung verschiedener Polyole	32
2.15	ORTEP-Darstellung von 8	34
2.16	ORTEP-Darstellung von 9	36
2.17	ORTEP-Darstellung von 10	37
2.18	ORTEP-Darstellung von 11	39
2.19	ORTEP-Darstellung von 12	41
2.20	ORTEP-Darstellung von 13	43
2.21	ORTEP-Darstellung von 14	45
2.22	ORTEP-Darstellung von 15	49
2.23	ORTEP-Darstellung von 16	51
6.1	Kristallstruktur von 1 mit Blickrichtung entlang [100]	82
6.2	Kristallstruktur von 2 mit Blickrichtung entlang [100]	83

Abbildungsverzeichnis

6.3	Kristallstruktur von 3 mit Blickrichtung entlang $[100]$	84
6.4	Kristallstruktur von 4 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	85
6.5	Kristallstruktur von 5 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	86
6.6	Kristallstruktur von 6 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	87
6.7	Kristallstruktur von 7 mit Blickrichtung entlang $[100]$	88
6.8	Kristallstruktur von 8 mit Blickrichtung entlang $[010]$	89
6.9	Kristallstruktur von 9 mit Blickrichtung entlang $[100]$	90
6.10	Kristallstruktur von 10 mit Blickrichtung entlang $[010]$	91
6.11	Kristallstruktur von 11 mit Blickrichtung entlang $[100]$	92
6.12	Kristallstruktur von 12 mit Blickrichtung entlang $[001]$	93
6.13	Kristallstruktur von 13 mit Blickrichtung entlang $[100]$	94
6.14	Kristallstruktur von 14 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	95
6.15	Kristallstruktur von 15 mit Blickrichtung entlang $[100]$	96
6.16	Kristallstruktur von 16 mit Blickrichtung entlang $[100]$	97

Tabellenverzeichnis

2.1	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, PhSi(OMe) ₃ und K(18-K-6)OMe im Verhältnis 2:1:2 und 3:1:1	8
2.2	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, Si(OMe) ₄ und K(18-K-6)OMe im Verhältnis 2:1:2 und 3:1:1	8
2.3	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen wässriger Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, Si(OMe) ₄ und LiOH im Verhältnis 3:1:1	8
2.4	Abstände (Å) und Winkel (°) in 1	10
2.5	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer Lösung von AnEryt bzw. von AnEryt, (<i>p</i> -Tol)Si(OMe) ₃ , KOMe im Verhältnis 2:1:1	11
2.6	Abstände (Å) und Winkel (°) in 2	12
2.7	Abstände (Å) und Winkel (°) in 3	14
2.8	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen wässriger und methanolischer Lösungen von Cyd bzw. von Cyd, PhSi(OMe) ₃ , KOMe und von Cyd, Si(OMe) ₄ , CsOH im Verhältnis 2:1:1	16
2.9	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer Lösungen von Ado bzw. Urd und von Ado bzw. Urd, PhSi(OMe) ₃ bzw. Si(OMe) ₄ , K(18-K-6)OMe im Verhältnis 2:1:1	17
2.10	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer und wässriger Lösungen von Me-β-D-Ribf bzw. von Me-β-D-Ribf, PhSi(OMe) ₃ , KOMe im Verhältnis 3:1:1, von Me-β-D-Ribf, Si(OMe) ₄ , KOMe im Verhältnis 2:1:1 und von Me-β-D-Ribf, Si(OMe) ₄ , CsOH im Verhältnis 2:1:1	20
2.11	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer Lösungen von Cptd bzw. von Cptd, PhSi(OMe) ₃ , KOMe im Verhältnis 2:1:1	21
2.12	Abstände (Å) und Winkel (°) in 4	22
2.13	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen einer methanolischen Lösung von D-Ribulose, PhSi(OMe) ₃ , K(18-K-6)OMe im Verhältnis 2:1:1	24
2.14	Abstände (Å) und Winkel (°) in 5	25
2.15	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen einer methanolischen Lösung von D-Xylulose, PhSi(OMe) ₃ , K(18-K-6)OMe im Verhältnis 2:1:1	26
2.16	Abstände (Å) und Winkel (°) in 6	27

Tabellenverzeichnis

2.17	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methanolischer Lösungen von β -D-Fruf bzw. α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf bzw. β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf, PhSi(OMe) ₃ , K(18-K-6)OMe im Verhältnis 2:1:1	29
2.18	Abstände (Å) und Winkel (°) in 7	31
2.19	Abstände (Å) und Winkel (°) in 8	34
2.20	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen einer toluolischen Lösung von Pent, Ph ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:2:4.4	35
2.21	Abstände (Å) und Winkel (°) in 9	36
2.22	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen toluolischer Lösungen von 10 , Ph ₂ SiCl ₂ bzw. Me ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:1:2.2	38
2.23	Abstände (Å) und Winkel (°) in 11	39
2.24	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen toluolischer Lösungen von <i>cis/trans</i> -1,3-Chxd, py und von <i>cis/trans</i> -1,3-Chxd, Ph ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:1:2.2	40
2.25	Abstände (Å) und Winkel (°) in 12	41
2.26	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen toluolischer Lösungen von <i>cis/trans</i> -1,3-Chxd, py und von <i>cis/trans</i> -1,3-Chxd, Me ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:1:2.2	42
2.27	Abstände (Å) und Winkel (°) in 13	43
2.28	Abstände (Å) und Winkel (°) in 14	45
2.29	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen toluolischer Lösungen von 2,2-Me ₂ -1,3-Prpd und von 2,2-Me ₂ -1,3-Prpd, Me ₂ SiCl ₂ bzw. Ph ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:1:2.2	46
2.30	²⁹ Si-NMR-Verschiebungen toluolischer Lösungen von 1,3-Prpd bzw. 1,3,5-O-CH- <i>myo</i> -Ins, Ph ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:1:2.2	47
2.31	²⁹ Si-NMR-Verschiebungen toluolischer Lösungen von 1,3-Prpd bzw. 1,3,5-O-CH- <i>myo</i> -Ins, Me ₂ SiCl ₂ , py im Verhältnis 1:1:2.2	47
2.32	¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen einer toluolischen Lösung von 10 , Siliciumtetrachlorid, py im Verhältnis 2:1:4.4	48
2.33	Abstände (Å) und Winkel (°) in 15	49
2.34	Abstände (Å) und Winkel (°) in 16	51
3.1	Ausgewählte Strukturdaten und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen phenylsubstituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane aus 1,2-Diolen	56
3.2	Ausgewählte Strukturdaten und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen phenylsubstituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane aus 1,3-Diolen	56
3.3	Ausgewählte Strukturdaten und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen methylsubstituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane aus 1,3-Diolen	57
3.4	Ausgewählte Strukturdaten und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen spirocyclischer Kieselsäureester und von Kieselsäure(derivaten)	57

Tabellenverzeichnis

6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1 und 2	98
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 3 und 4	99
6.3	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 5 und 6	100
6.4	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 7 und 8	101
6.5	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 9 und 10	102
6.6	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 11 und 12	103
6.7	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 13 und 14	104
6.8	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 15 und 16	105
6.9	Übersicht über die Archivierungskürzel der im Archiv des Arbeitskreises Prof. Dr. P. Klüfers hinterlegten Strukturen	106

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $\text{K}[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$
- 2 $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$
- 4 $\text{K}[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
- 5 $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rul}f2,3\text{H}_{-2})_2]$
- 6 $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xul}f2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot [\text{K}(18\text{-K-6})][\text{OCH}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
- 7 $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- 8 $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$
- 9 $\text{Ph}_4\text{Si}_2(\text{PentH}_{-4})$
- 10 $1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-Ins}$
- 11 $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$
- 12 $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$
- 13 $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$
- 14 $\{\text{Me}_2\text{Si}(2,2\text{-Me}_2\text{-1,3-PrpdH}_{-2})\}_2$
- 15 $\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_8$
- 16 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$

Abkürzungen und Vereinbarungen

18-K-6	18-Krone-6; Kronenether
absol.	absolutiert
Ado	Adenosin
AnEryt	Anhydroerythritol
Ara	Arabinose
Bchxd	1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol
H ₂ cat	Brenzcatechin
Chxd	Cyclohexandiol
Cptd	Cyclopentandiol
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CIS	<i>Coordination Induced Shift</i>
Cyd	Cytidin
dest.	destilliert
Dhnaph	Dihydroxynaphthalin
Ethd	1,2-Ethandiol
Et	Ethyl
Fru	Fructose
Gal	Galactose
Glc	Glucose
Ins	Inosit
konz.	konzentriert
Me	Methyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
Pent	Pentaerythritol
Ph	Phenyl
Me ₄ Ethd	1,1,3,3-Tetramethylethandiol; Pinakol
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl
Prpd	Propandiol
py	Pyridin
Rib	Ribose
Rul	Ribulose
Urd	Uridin

Xul Xylulose
Xyl Xylose

1 Einleitung

1.1 Biochemische Bedeutung des Siliciums

Silicium gehört neben Sauerstoff zu den häufigsten Elementen der Erdkruste. In der Natur liegt Silicium hauptsächlich in Form von Silicatgestein vor. Beträchtlich ist die Menge von etwa 9.6 Teratonnen gelöster Kieselsäure in den Weltmeeren. [1]

Einzellige Mikroorganismen wie Kieselalgen (Diatomeen) nutzen hydratisiertes Siliciumdioxid zum Aufbau von Exoskeletten (Schalen, Schuppen, Stacheln). Diese bieten einerseits Schutz vor Fraßfeinden, gewährleisten aber auch den nötigen Auftrieb im Wasser. Mehr als 10 000 Arten von Diatomeen, die zu den wichtigsten Produzenten von Biomasse und Sauerstoff zählen, sind bisher bekannt. Sie sind im Stande Kieselsäure aufzunehmen, in der Zelle anzureichern und innerhalb weniger Stunden artspezifische, komplexe Strukturen aus amorphen SiO_2 aufzubauen. Dieser Vorgang der Strukturierung anorganischer Materie durch biologische Formprozesse wird allgemein als *Bio-mineralisation* des Siliciumdioxids verstanden. [2–5] Die so erzeugten Biominerale bilden Netzwerke in unterschiedlichsten Erscheinungsformen, die von Schrauben bis zu Gerüststrukturen, in einer Größenordnung von einigen Nanometern bis hin in den Mikrometerbereich, reichen. Dagegen lassen sich ähnlich strukturierte Systeme wie im Falle der Zeolithe nur bis zu einer Größe von einigen Nanometern darstellen. Des Weiteren gelingt die technische Silicatsynthese nur unter vergleichsweise extremen Bedingungen, bei hohen Temperaturen, Drücken und pH-Werten. Bisher ist es noch nicht gelungen die effektiven Mechanismen der Aufnahme und Anreicherung von Silicaten in den Zellen von Kieselalgen vollständig aufzuklären. Hinweise über Art und Weise des Transportes von Silicium ergaben Untersuchungen mit ^{68}Ge , das als radioaktiv markiertes Siliciumanalog (*Tracer*) fungiert. Dabei zeigte sich, dass die Aufnahme von Silicium aus dem Wasser möglicherweise über Proteine erfolgt. [6, 7] Kieselsäurekondensierende Proteine, sogenannte Silaffine, als auch Kohlenhydrate konnten in gereinigten Zellwänden von Kieselalgen (in und an der SiO_2 -Matrix) nachgewiesen werden. [8–10] Demnach scheint eine Komplexierung der Kieselsäure durch Kohlenhydrate bzw. durch die Hydroxygruppen der Serin- bzw. Lysinreste in den Silaffinen nicht unwahrscheinlich.

Bei mehrzelligen Pflanzen, wie beispielsweise bei Moosen, Schachtelhalmen, Farne und Bambus dienen SiO_2 -Einlagerungen zur mechanischen Stabilisierung von Halmen und Blättern, und sorgen somit unter anderem für eine erhöhte Widerstandskraft gegenüber Krankheitserregern. Damit lassen sich Ertragssteigerungen bei Getreide und Reis erreichen, sofern der Gehalt an Silicium im Boden ausreichend ist.

1 Einleitung

[11–13] Der Massenanteil von Silicium in verkieselnden Pflanzen liegt im Durchschnitt bei 0.15%. [14]

Auch in der Fauna nutzen beispielsweise marine Schwämme wie *S. domuncula* die stabilisierende Wirkung von amorphem SiO_2 in den Zellen. [9, 15–18] Diese bauen im Vergleich zu den Kieselalgen Skelettbestandteile auf, welche eine größere Dichte, Härte sowie eine verringerte Löslichkeit aufweisen. [19] Die Einlagerung von Siliciumdioxid wird enzymatisch gesteuert. Ausschlaggebend dafür ist ein Filament in Schwammskelettnadeln, das sich aus den SiO_2 -aufbauenden Proteinen, den α - und β -Silicateinen zusammensetzt. [20] Die katalysierte Kieselsäurepolykondensation ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Serinseitenketten und Histidinresten, die anhand der Sequenzanalysen von Silicateinen nachgewiesen wurden, zurückzuführen. Desweiteren lässt sich auch der Abbau von SiO_2 zu Orthokieselsäure mit Enzymen, den sogenannten Silicasen, bewerkstelligen.

Für Mensch und Tier scheint Silicium ein essentielles Spurenelement zu sein. In den 1970er Jahren konnten Versuche an Hühnern und Ratten den Einfluss von Silicium auf das Knochenwachstum belegen. Ein Mangel führte in beiden Fällen zu Schäden und Missbildungen der Knorpel und Knochen. [21, 22] Dabei konnte eine Reduzierung der knochenbildenden Collagenmatrix nachgewiesen werden. [23] Unklarheit herrschte allerdings, welche Funktion Silicium während des Knochenaufbaus übernimmt, da eine direkte Beteiligung an der Collagensynthese nicht festgestellt wurde. Später zeigte sich, dass eine geringere Menge an Silicium eine verminderte Aktivität der Prolylhydroxylase bewirkt. Dieses Enzym wiederum spielt eine wichtige Rolle bei der Synthese des Collagens, indem es an der Hydroxylierung von Prolin in Procollagen beteiligt ist. Aluminium vermag aus diesem Enzym Eisen zu verdrängen und stellt somit einen Inhibitor dar. Bei einer ausreichenden Verfügbarkeit von Kieselsäure lässt sich dieser Vorgang unterdrücken, so dass eine Vergiftung des Enzyms durch Aluminium verhindert werden kann. [23–28]

Trotz der Bedeutung von SiO_2 in zahlreichen Organismen konnten bisher weder Strukturen von Proteinen (Silicateinen/Silaffinen), die die Polykondensation von Kieselsäure katalysieren, vollständig analysiert werden, noch gelang es, Silicium unter physiologischen Bedingungen mit Bioliganden (wie beispielsweise mit Kohlenhydraten) zu komplexieren. Somit bleibt die Frage nach der Transportform des Siliciums auf molekularer Ebene weiterhin unbeantwortet.

1.2 Silicium-Sauerstoff-Verbindungen

Die technischen Anwendungen von Silicium-Sauerstoff-Verbindungen sind äußerst vielfältig. In der Herstellung von Trocknungsmitteln, Gläsern, Keramiken, Kunst- und Werkstoffen werden gezielt die Eigenschaften von Silicium genutzt. Eine Weiterentwicklung hin zu neuen Produkten konnte nur erreicht werden, indem das Verständnis für das chemische Verhalten dieses oxophilen Elementes wuchs. Mit etlichen verschiedenen Analysemethoden wurde im Laufe der Zeit mehr über die möglichen Bindungsverhältnisse am Silicium in Erfahrung gebracht. Anfänglich konzentrierte man sich auf die makroskopischen Eigenschaften, deren Nachteil darin bestand, dass sie nur wenige Aussagen über die molekulare Struktur der entsprechenden Verbindungen zuließen. [29–34] Erst mit Hilfe der Massen-, Raman- und IR-Spektroskopie konnte ein genauere Einblick in die Silicatchemie gefunden werden. [35–40] Insbesondere die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermöglichte es, beispielsweise verschiedene Silicatspezies in wässriger Lösung nachzuweisen. Mehr Aufschluss über die Koordinationsmöglichkeiten am Silicium ergab allerdings erst die Röntgenstrukturanalyse.

Generell ist in Silicium-Sauerstoff-Verbindungen das Zentralatom vier-, fünf- oder sechsfach koordiniert. Die Anfänge der Untersuchungen von neutralen Siliciumverbindungen aus Umsetzungen mit verschiedenen 1,2-, 1,3- und 1,4-Diolen liegen in den 1950er und 1960er Jahren. [41, 42] Etwa 20 Jahre später wurden 1983 die ersten Röntgenstrukturanalysen spirocyclischer Kieselsäureester von *Schomburg et al.* und *Zuckerman et al.* veröffentlicht. Als Diole kamen Pinakol und 1,8-Dihydroxynaphthalin zur Anwendung, so dass Bis(tetramethylethylendioxy)silan und Bis(1,8-naphthalindioxy)silan kristallin erhalten werden konnten. [43–46] Nach längerer Diskussion um die Struktur von Bis(*o*-phenylendioxy)silan wurde eine polymere Verbindung $\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n$, in der zwei *o*-Phenylendioxyfragmente zwei Siliciumatome verbrücken, isoliert. [47–59] Ebenso wie in den 2003 beschriebenen Kristallstrukturen der Spirocyclen $\text{Si}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ und $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ ordnen sich die Sauerstoffatome verzerrt tetraedrisch um das Silicium an. [60] Daneben entdeckte *Vogt* ein weiteres, bis dahin unbekanntes, Strukturmotiv in $\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2$ und $\{\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$. In diesen dimeren Kieselsäureestern ist eine fünffache Koordination am Zentralatom zu erkennen, wobei jeweils ein Sauerstoffatom zweier Liganden zwei Siliciumatome verbrückt. [60] Die ersten neutralen Verbindungen mit fünffach von Sauerstoff koordiniertem Silicium, $\{\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OPPh}_3)\}$ und $\{\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OP}(\text{NC}_5\text{H}_3)_3)\}$, wurden 1992 mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. [61]

Bislang konnte eine Vielzahl von anionischen oder zwitterionischen Komplexen mit pentakoordiniertem Silicium dargestellt werden. Für den Fall, dass Sauerstoffatome nur vier der fünf Koordinationsstellen am Zentralatom belegen, besetzen entweder ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Fluoratom die fünfte Bindungsstelle. Als zwei-zählige Chelatliganden haben sich vor allem 1,2-Diolate sowie zweifach deprotonierte α -Hydroxycarbonsäuren bewährt. [62–68] In den letzten Jahren konnte *Vogt* zeigen, dass reduzierende Zucker in der Lage sind Silicium im alkalischen Milieu zu

1 Einleitung

komplexieren. [60] Die ausgebildeten Struktur motive solcher Silicate liegen, je nach Ligand, zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide.

1920 wurde von *Rosenheim* und *Sorge* erstmals eine durch drei Diolatoliganden komplexierte Siliciumverbindung dargestellt. Als Chelatligand diente hier zweifach deprotoniertes Catechol. [69] Allerdings konnte die Struktur dieses Dianions (mit Pyridinium als Kation) erst 1969 von *Flynn* und *Boer* gelöst werden. [70] Im Bariumsalz des Tris(ethandiolato)silicat(IV)-Dianions ist Silicium ebenfalls von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben. [71, 72] In letzter Zeit konnten *Klüfers et al.* weitere solcher sechsfach koordinierter Siliciumverbindungen mit Zuckeralkoholen und Ribonucleosiden strukturell analysieren. [60, 73–75] Bis[citrato(3-)-O¹,O³,O⁶]silicat ist bisher die einzige Verbindung, in der das Zentralatom von zwei dreizähligen Sauerstoffliganden umgeben ist. [67]

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Erkenntnisse über die Koordinationsmöglichkeiten von Polyolen, insbesondere von Zuckern, an Silicium zu gewinnen. Dabei werden zuerst Umsetzungen mit einfachen Modellverbindungen untersucht, die Teilstrukturen der Kohlenhydrate darstellen. Die Charakterisierung der kristallinen Feststoffe erfolgt durch Röntgenstrukturanalyse. Von den entsprechenden Reaktionslösungen werden vor allem ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren aufgenommen. Diese Ergebnisse sind Grundlage für die Untersuchungen von Verbindungen des Siliciums mit polyfunktionalen Kohlenhydraten bzw. Kohlenhydratderivaten.

2 Ergebnisse

2.1 Zweizählige Sauerstoffchelatligenanden in Silicaten

Die erste strukturelle Aufklärung einfacher Silicate mit chelatisierenden 1,2-Diolaten wurden erstmals 1982 von *Schomburg et al.* vorgenommen. [63] Die in diesen Untersuchungen verwendeten Alkohole wie 1,2-Ethandiol und Pinakol unterscheiden sich jedoch deutlich von Kohlenhydraten. Ersetzt man die Aliphaten durch *cis*-1,2-Cyclopentandiol und Anhydroerythritol, so zeigt sich größere Ähnlichkeit mit Furanosen und Furanosiden nicht nur in Bezug auf deren Acidität, sondern auch hinsichtlich deren strukturellen Eigenschaften. Aus wässrigem Milieu konnten bisher Verbindungen des Typs $M[\text{Si}(\text{OH})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. [64, 76] Dabei binden zwei AnEryt(2-)-Liganden und in apicaler Position eine OH-Gruppe an Silicium.

2.1.1 Anhydroerythritol als Ligand

Umsetzungen von Anhydroerythritol mit Trimethoxyphenylsilan

Um mögliche Kondensationsreaktionen der genannten Silicate (vgl. [77]) auszuschließen, tritt ein Phenylrest an die Koordinationsstelle des Hydroxidoliganden. Das Lösemittel Wasser wird durch Methanol ersetzt, um der Bildung von Oxosilicaten entgegenzuwirken. Die Reaktion von Trimethoxyphenylsilan mit Anhydroerythritol erfolgt bei Raumtemperatur mit Kaliummethanolat als Base.



Generell ist von der Bildung dreier isomerer Silicationen auszugehen, die sich in der Orientierung der Oxolanringe zum Phenylrest unterscheiden. In Abbildung 2.1.1 auf der nächsten Seite sind die so bezeichneten *anti/anti*-, *anti/syn*- und *syn/syn*-Isomere schematisch dargestellt.

2 Ergebnisse

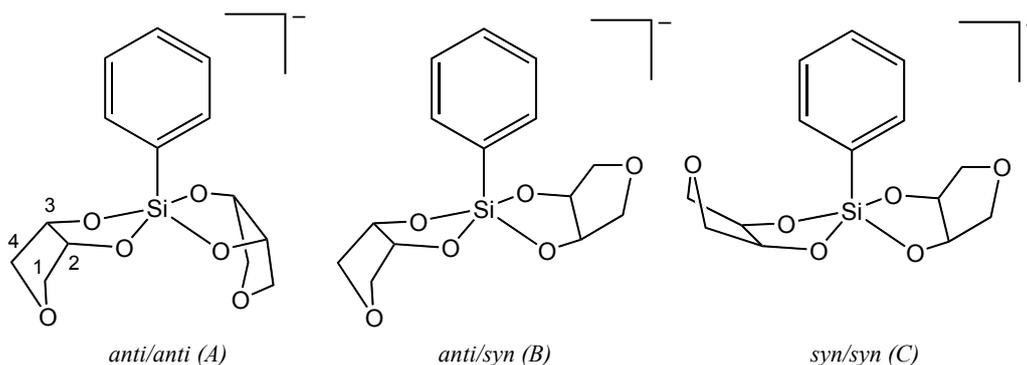


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Isomere des Komplexanions $[\text{PhSi}(\text{AnErytH-}_2)_2]^-$.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum treten bei einer Umsetzung von Trimethoxyphenylsilan, Kaliummethanolat, 18-Krone-6 und Anhydroerythritol im molaren Verhältnis 1:2:2:2 drei Signale auf, die sich fünfmal koordiniertem Silicium zuordnen lassen. Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie von A und C sollten die Kohlenstoffatome C1/C4 und C2/C3 jeweils eine Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen. Das *syn/anti*-Isomer hingegen besitzt nur eine Spiegelebene, so dass ein doppelter Signalsatz für C1/C4 und C2/C3 zu erwarten ist. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum geht dieses Muster der Verschiebungen der CH- bzw. der CH_2 -Gruppen hervor. Außerdem lassen sich jeweils drei Resonanzen der *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen erkennen. Diese erfahren aufgrund der Anordnung der Liganden und der damit verbundenen veränderten Abschirmung der entsprechenden Kerne einen unterschiedlichen Tieffeldshift und spiegeln somit auch die Signale des ^{29}Si -NMR-Spektrums wider. Bei einem Überschuss von Anhydroerythritol hingegen lässt sich nur eine gebildete Spezies in Lösung nachweisen, die dem thermodynamisch stabileren *anti/anti*-Isomer zuzurechnen ist. Gleiche Beobachtungen werden für den Fall gemacht, in dem der Phenylrest durch eine Methoxidogruppe ersetzt ist. Die Siliciumresonanzen liegen in einem Bereich zwischen $\delta = -96.1$ und -99.6 ppm. Dagegen stellt sich in wässrigen Lösungen unabhängig von der Konzentration des Diols ein Gleichgewicht zwischen drei Isomeren ein. Nach der Reaktion von Tetramethoxysilan mit Anhydroerythritol und Lithiumhydroxid nimmt eine Hydroxidogruppe die fünfte Koordinationsstelle am Silicium ein. Die charakteristischen drei ^{29}Si -NMR-Signale sind um $\delta = -100$ ppm zu erkennen. Freigesetztes Methanol dient im ^{13}C -NMR-DEPT-Spektrum zur Unterscheidung von CH- und CH_2 -Gruppen.

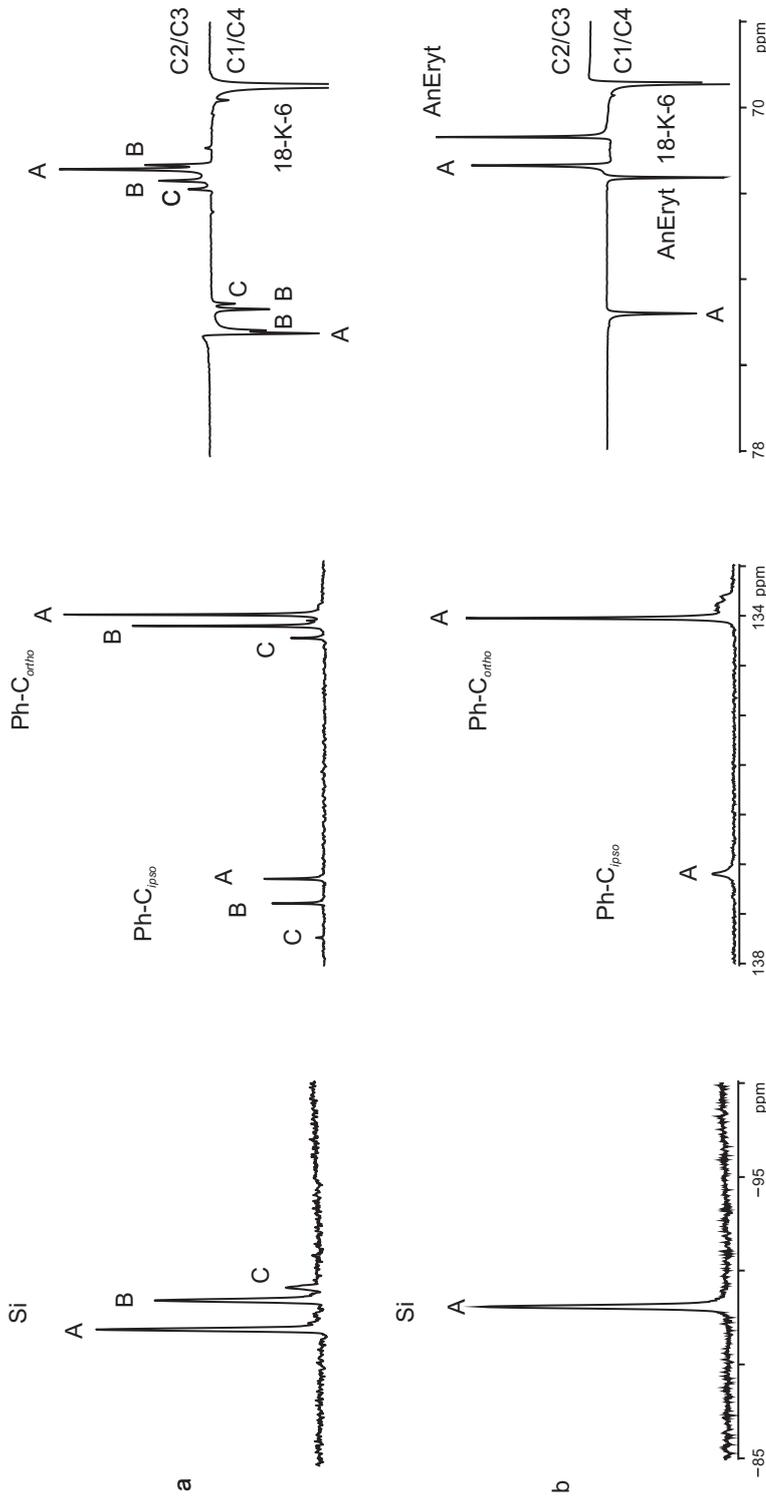


Abbildung 2.2: ^{29}Si - und ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektren methanolischer Lösungen mit den Stöchiometrien AnEryt:PhSi(OMe)₃:K(18-K-6)OMe von 2:1:2 (für a) und von 3:1:1 (für b). Die Signale der Isomere des Silicats [PhSi(AnErytH₂)₂]⁻ sind mit A (*anti/anti*), B (*anti/syn*) und C (*syn/syn*) gekennzeichnet.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) methanolischer Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ und $\text{K}(18\text{-K-6})\text{OMe}$ im Verhältnis 2:1:2 (für a) und von 3:1:1 (für b). Die Isomere des Silicats $[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ sind mit A (*anti/anti*), B (*anti/syn*) und C (*syn/syn*) gekennzeichnet.

	Isomer	C2/C3	C1/C4	Ph-C _{ortho}	Ph-C _{ipso}	Si
AnEryt		71.1	72.5			
$[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	A(a)	71.3	74.8	134.1	144.4	-88.1
$[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	A(b)	71.3	75.2	134.0	144.7	-87.1
$[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	B(b)	71.2/71.6	74.6/75.1	134.5	145.6	-88.6
$[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	C(b)	71.8	74.5	134.9	147.1	-89.3

Tabelle 2.2: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) methanolischer Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und $\text{K}(18\text{-K-6})\text{OMe}$ im Verhältnis 2:1:2 (für a) und von 3:1:1 (für b). Die Isomere des Silicats $[(\text{MeO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ sind mit A (*anti/anti*), B (*anti/syn*) und C (*syn/syn*) gekennzeichnet.

	Isomer	C2/C3	C1/C4	Si
AnEryt		71.1	72.5	
$[(\text{MeO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	A(a)	71.4	75.0	-97.6
$[(\text{MeO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	A(b)	71.4	75.1	-96.1
$[(\text{MeO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	B(b)	71.4/71.6	75.0/75.1	-97.9
$[(\text{MeO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	C(b)	71.7	74.9	-99.6

Tabelle 2.3: Verschiebungen (δ/ppm) ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen wässriger Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und LiOH im Verhältnis 3:1:1. Die Isomere des Silicats $[(\text{HO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ sind mit A (*anti/anti*), B (*anti/syn*) und C (*syn/syn*) gekennzeichnet.

	Isomer	C2/C3	C1/C4	Si
AnEryt		71.1	72.5	
$[(\text{HO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	A	70.7	74.4	-98.7
$[(\text{HO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	B	70.9/71.1	74.3/74.5	-99.5
$[(\text{HO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	C	71.3	74.3	-99.8

2 Ergebnisse

Nach der Umsetzung von Trimethoxyphenylsilan, Kaliummethanolat und Anhydroerythritol im molaren Verhältnis 1:1:2 kristallisiert nach mehreren Wochen $\text{K}[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) in Form von farblosen Blöcken. Die Struktur von **1** lässt sich in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ lösen. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten. An das Siliciumatom binden ein Phenylrest und die Sauerstoffatome zweier deprotonierter Anhydroerythritolmoleküle. Das Koordinationspolyeder um das Zentralatom in beiden Isomeren liegt zwischen dem einer quadratischen Pyramide und dem einer trigonalen Bipyramide. Die Abweichungen von der idealen quadratischen Pyramide betragen auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate 23.0 % für das *anti/anti*- und 64.5 % für das *syn/anti*-Isomer. Die Bildung von insgesamt vier verschiedenen Chelatfünfringen führt zur Torsion der einzelnen Diolato-einheiten $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ (Torsionswinkel für $n = 1$: $-16.4(2)^\circ$; für $n = 2$: $6.2(3)^\circ$; für $n = 4$: $-3.1(3)^\circ$; für $n = 5$: $-22.2(2)^\circ$). Anhand der Faltungparameter ergibt sich die folgende räumliche Anordnung der betreffenden Atome in den Heterocyclen: ${}^{\text{O}31}\text{E}$, ${}^{\text{O}22}\text{T}_{\text{Si}1}$, ${}^{\text{O}34}\text{T}_{\text{Si}2}$, ${}^{\text{O}35}\text{E}$, ${}^{\text{C}41}\text{T}_{\text{O}11}$, ${}^{\text{E}012}$, ${}^{\text{C}44}\text{T}_{\text{O}14}$ und ${}^{\text{C}45}\text{T}_{\text{O}15}$. Allein das Sauerstoffatom des *syn*-ständigen Oxolanringes ist nach außen weggeklappt. Das Kaliumkation besitzt eine verzerrt oktaedrische Umgebung und weist, ebenso wie die Bindungslängen und -winkel, die in Tabelle 2.4 auf der nächsten Seite zusammengestellt sind, kaum Besonderheiten auf.

2 Ergebnisse

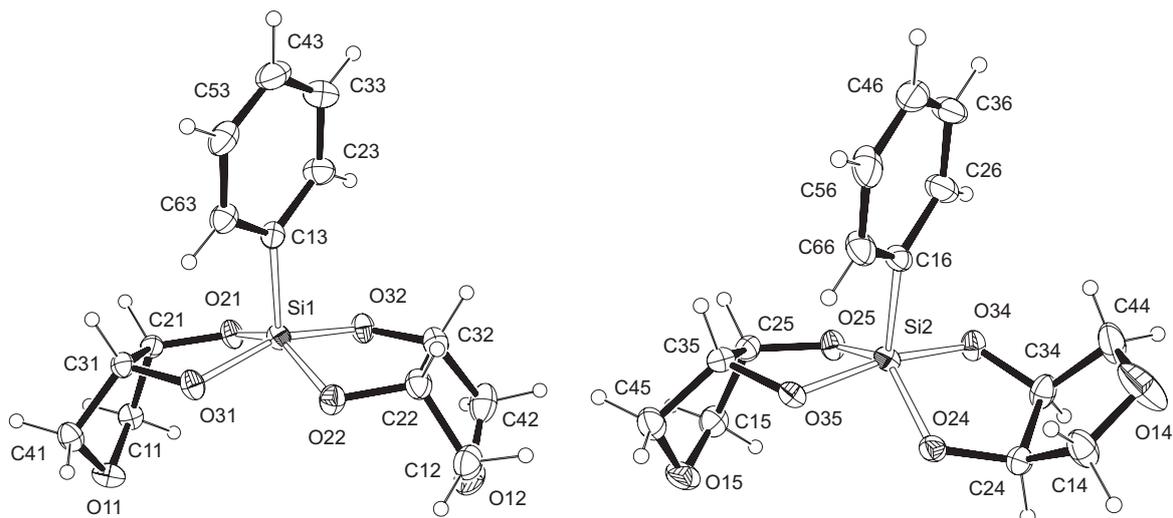


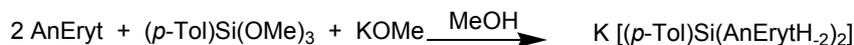
Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung zweier Komplexanionen $[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ in **1**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparameter [78] $\text{Si1-O2n-C2n-C3n-O3n}$: $Q = 0.2883(19) \text{ \AA}$, $\phi = 149.3(4)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.2917(19) \text{ \AA}$, $\phi = 191.1(6)^\circ$ ($n = 2$); $\text{Si2-O2n-C2n-C3n-O3n}$: $Q = 0.1590(19) \text{ \AA}$, $\phi = 170.3(10)^\circ$ ($n = 4$), $Q = 0.303(2) \text{ \AA}$, $\phi = 139.3(4)^\circ$ ($n = 5$); $\text{O1n-C1n-C2n-C3n-C4n}$: $Q = 0.375(3) \text{ \AA}$, $\phi = 159.2(4)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.383(3) \text{ \AA}$, $\phi = 188.2(5)^\circ$ ($n = 2$), $Q = 0.164(4) \text{ \AA}$, $\phi = 167.9(12)^\circ$ ($n = 4$), $Q = 0.405(3) \text{ \AA}$, $\phi = 153.9(4)^\circ$ ($n = 5$).

Tabelle 2.4: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **1**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si1-O21	1.7187(18)	O21-Si1-O22	144.15(10)	O22-Si1-O32	88.14(9)
Si1-O31	1.7493(17)	O21-Si1-O31	87.55(8)	O22-Si1-C13	105.47(10)
Si1-O22	1.7332(19)	O21-Si1-O32	85.59(9)	O31-Si1-O32	156.83(9)
Si1-O32	1.7253(18)	O21-Si1-C13	110.36(10)	O31-Si1-C13	101.15(10)
Si1-C13	1.887(2)	O22-Si1-O31	84.54(8)	O32-Si1-C13	101.99(10)
Si2-O24	1.7104(19)	O24-Si2-O25	130.24(9)	O25-Si2-O35	87.96(9)
Si2-O34	1.7519(19)	O24-Si2-O34	88.85(9)	O25-Si2-C16	113.55(10)
Si2-O25	1.7099(19)	O24-Si2-O35	85.64(9)	O34-Si2-O35	166.50(9)
Si2-O35	1.7663(17)	O24-Si2-C16	116.18(10)	O34-Si2-C16	97.77(10)
Si2-C16	1.899(2)	O25-Si2-O34	86.21(9)	O35-Si2-C16	95.72(10)

Umsetzungen von Anhydroerythritol mit Trimethoxy-*p*-tolylsilan

Die Reaktion von Trimethoxy-*p*-tolylsilan mit Anhydroerythritol und Kaliummethanolat im Verhältnis 1:2:1 erfolgt in Methanol bei Raumtemperatur.



Die ^{29}Si -NMR-Spektren der untersuchten Proben zeigen drei Signale mit einer Verschiebung von $\delta = -86.4$, -87.8 und -88.4 ppm, die in dem charakteristischen Bereich für pentakoordiniertes Silicium liegen. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren geht hervor, dass eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Das Muster der Resonanzen lässt auf die Bildung dreier Isomere schließen. Dabei sind, wie im oberen Fall, die Signale der Kohlenstoffatome des Anhydroerythritolatoliganden ins Tieffeld verschoben.

Tabelle 2.5: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von AnEryt bzw. von AnEryt, $(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{OMe})_3$, KOMe im Verhältnis 2:1:1. Die Isomere des Silicats $[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ sind mit A (*anti/anti*), B (*anti/syn*) und C (*syn/syn*) gekennzeichnet.

	Isomer	C2/C3	C1/C4	Si
AnEryt		71.1	72.5	
$[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	A	71.6	75.4	-86.4
$[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	B	71.5/72.0	74.9/75.3	-87.8
$[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$	C	72.2	74.5	-88.4

Aus diesem Ansatz lassen sich unter Variation der Kristallisationsbedingungen das *anti/anti*-Isomer in $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) und das *syn/anti*-Isomer in $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) isolieren.

2 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide Anhydroerythritolatoliganden sind, bezüglich des *p*-Tolylrestes, *anti*-ständig an das Zentralatom gebunden. Die Koordination entspricht eher der einer quadratischen Pyramide als der einer trigonalen Bipyramide. Die Abweichung auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate liegt bei 22.5 %. Auffällig sind die differierenden Torsionswinkel der Diolatoeinheiten $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ mit $-2.51(17)^\circ$ für $n = 1$ und $18.71(16)^\circ$ für $n = 2$. Die Atome in den neugebildeten Chelatfünfringen ordnen sich beide gemäß eines Briefumschlags $^{\text{Si}}E$ bzw. $E_{\text{O}32}$ an. Dagegen bilden die anderen Heterocyclen unterschiedliche Konformationen ($^{\text{O}11}E$, $^{\text{O}12}T_{\text{C}42}$) aus, wobei jedoch in beiden die Sauerstoffatome *endo*-ständig sind. Als Gegenion dient ein Kaliumkation, das verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert ist.

Die charakteristischen Strukturdaten sind in Tabelle 2.6 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

2 Ergebnisse

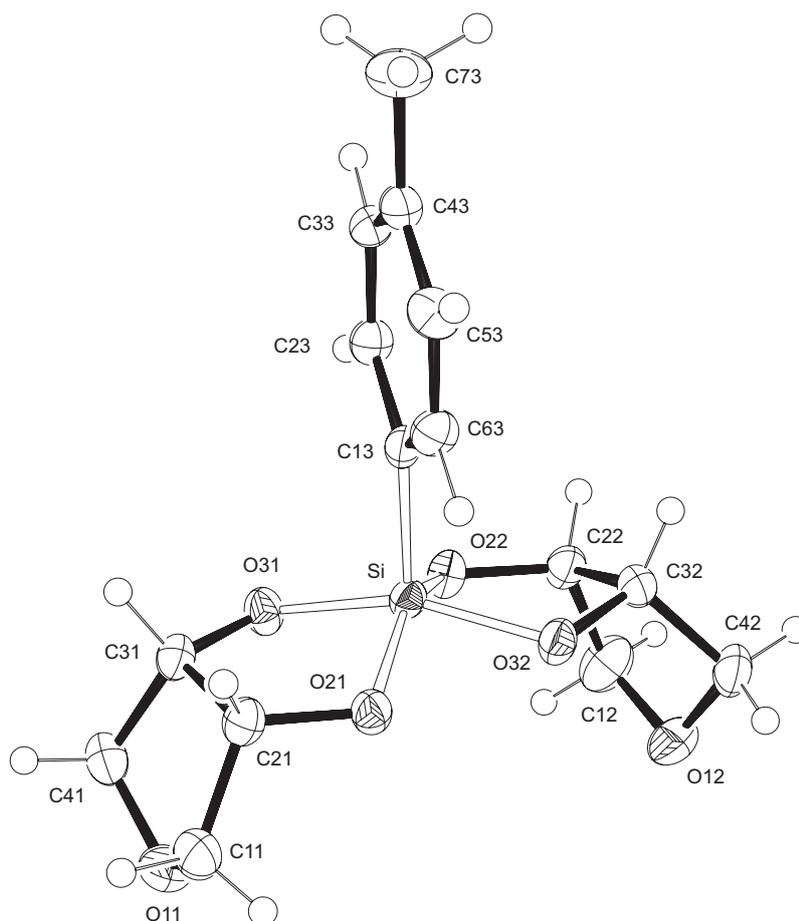


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ in **2**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparameter [78] Si-O2 n -C2 n -C3 n -O3 n : $Q = 0.2888(11) \text{ \AA}$, $\phi = 4.5(3)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.2990(13) \text{ \AA}$, $\phi = 326.1(3)^\circ$ ($n = 2$); O1 n -C1 n -C2 n -C3 n -C4 n : $Q = 0.3775(18) \text{ \AA}$, $\phi = 4.3(3)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.3914(19) \text{ \AA}$, $\phi = 337.3(3)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.6: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **2**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O21	1.7157(11)	O21-Si-O22	143.67(6)	O22-Si-O32	88.02(5)
Si-O31	1.7434(12)	O21-Si-O31	87.95(5)	O22-Si-C13	107.75(6)
Si-O22	1.7244(12)	O21-Si-O32	84.78(5)	O31-Si-O32	156.99(6)
Si-O32	1.7394(11)	O21-Si-C13	108.57(6)	O31-Si-C13	102.19(6)
Si-C13	1.8834(15)	O22-Si-O31	84.99(5)	O32-Si-C13	107.75(6)

2 Ergebnisse

Die Strukturlösung des *syn/anti*-Isomers in **3** gelingt ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle umfasst je vier Silicationen und Kaliumkationen, sowie acht Lösemittelmoleküle Methanol. Ebenfalls wie in **2** ist das Zentralatom von zwei Diolatoeinheiten und einem *p*-Tolylrest fünffach koordiniert. Die Umgebung am Silicium lässt sich mit der eines zwischen einer quadratischen Pyramide und der einer trigonalen Bipyramide liegenden Koordinationspolyeders beschreiben. Dabei beträgt die Abweichung von der idealen quadratischen Pyramide auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate 38.2 %. Die Torsionswinkel der bindenden Fragmente $O2n-C2n-C3n-O3n$ variieren nur unwesentlich (für $n = 1$: $9.3(2)^\circ$; für $n = 2$: $-10.5(2)^\circ$). Die Chelatfünfringe weisen eine *twist*- ($^{O21}T_{Si}$) und eine Briefumschlag- (^{O32}E) Konformation auf. Bei den sauerstoffhaltigen Ringen lässt sich nur die Konformation eines der beiden Heterocyclen, mit $^{C11}T_{O11}$, genau feststellen, da ein Kohlenstoffatom in $O12-C12-C22-C32-C42$ fehlgeordnet ist. Der Vollständigkeit halber sind die Abstände und Winkel in Bezug auf Silicium in Tabelle 2.7 auf der nächsten Seite aufgeführt. Die Sauerstoffatome von zwei Molekülen des Lösemittels Methanol vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Kaliumkations.

2 Ergebnisse

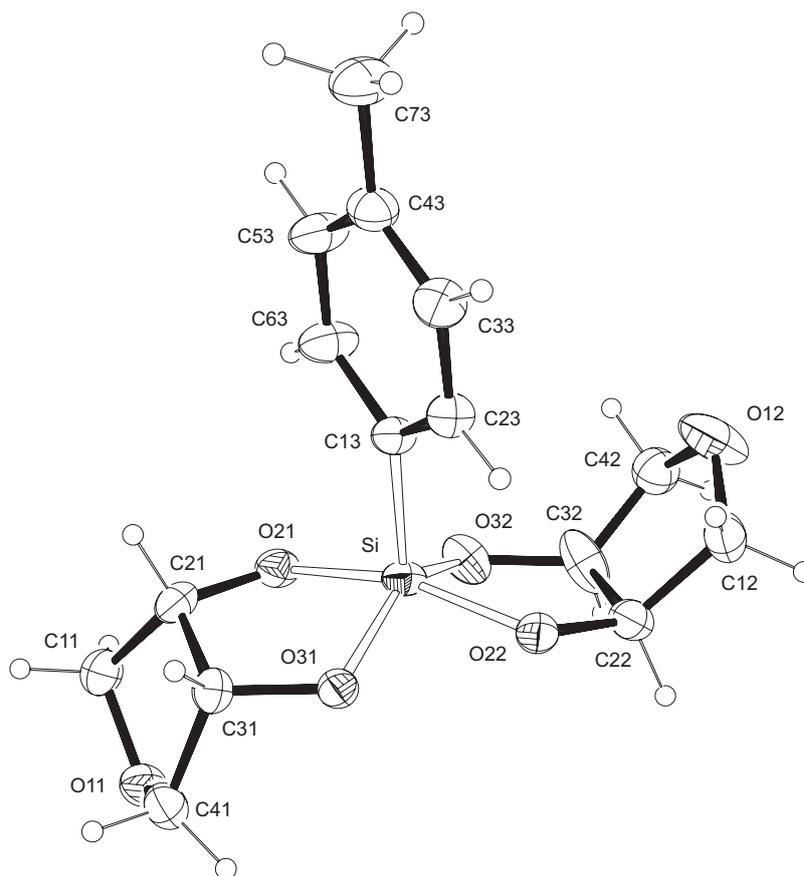


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ in **3**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparemeter [78] $\text{Si-O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$: $Q = 0.2879(14) \text{ \AA}$, $\phi = 196.8(4)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.1731(19) \text{ \AA}$, $\phi = 147.8(7)^\circ$ ($n = 2$); $\text{O}11\text{-C}11\text{-C}21\text{-C}31\text{-C}41$: $Q = 0.370(2) \text{ \AA}$, $\phi = 192.9(3)^\circ$.

Tabelle 2.7: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **3**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O21	1.7560(14)	O21-Si-O22	160.38(7)	O22-Si-O32	88.73(7)
Si-O31	1.7406(15)	O21-Si-O31	87.59(7)	O22-Si-C13	100.68(8)
Si-O22	1.7127(14)	O21-Si-O32	83.92(7)	O31-Si-O32	139.29(7)
Si-O32	1.7096(16)	O21-Si-C13	98.95(8)	O31-Si-C13	109.11(8)
Si-C13	1.8864(19)	O22-Si-O31	86.18(7)	O32-Si-C13	111.52(8)

2.1.2 Umsetzungen mit *N*-Glycosiden

Das Grundgerüst der *N*-Glycoside besitzt eine dem Anhydroerythritol analoge Struktur. Am Oxolanring mit der *cis*-ständigen Dioleinheit ist am Kohlenstoffatom C1' eine Pyrimidin- oder eine Purinbase gebunden. Ergänzt wird der sauerstoffhaltige Heterocyclus durch eine CH₂OH-Gruppe an C4'. Der Einfluss dieser neueingeführten funktionellen Gruppen auf die Bildung von fünffach koordinierten Silicationen in Lösung wird im Folgenden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Umsetzungen der in Abbildung 2.6 dargestellten *N*-Glycoside mit Trimethoxyphenylsilan bzw. Tetramethoxysilan erfolgen bei Raumtemperatur im alkalischen Milieu. Als Lösemittel werden Methanol sowie Wasser verwendet.

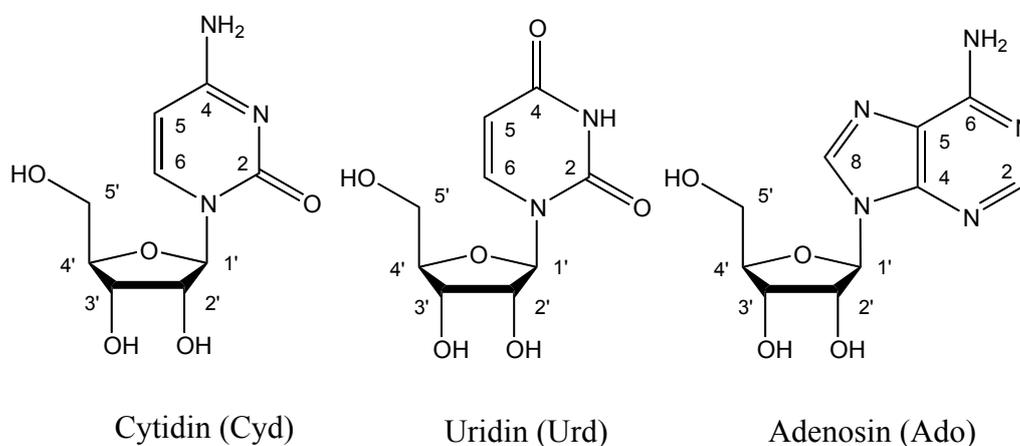


Abbildung 2.6: Die β -Ribonucleoside Cytidin, Uridin und Adenosin.

Setzt man Trimethoxyphenylsilan mit Kaliummethanolat und Cytidin im molaren Verhältnis 1:1:2 um, so lässt sich in der methanolischen Lösung anhand der ²⁹Si-NMR-Spektren ausschließlich pentakoordiniertes Silicium nachweisen. Die drei Signale liegen in einem Bereich zwischen $\delta = -83.6$ und -89.3 ppm. Für die Bildung dreier Isomere spricht auch, dass die Resonanzen der ¹³C-NMR-Spektren ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie in den Reaktionen mit Anhydroerythritol aufweisen. Ebenso erfahren die Kohlenstoffatome, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu unkomplexiertem Cytidin von $\Delta\delta = 2.8$ ppm für C2' und $\Delta\delta = 2.2$ ppm für C3'.

Verwendet man Tetramethoxysilan statt Trimethoxyphenylsilan unter den gleichen

2 Ergebnisse

Bedingungen und Ansatzgrößen im wässrigen Milieu, sind die Resonanzen der Siliciumatome, durch den formalen Austausch des Phenylrestes durch eine Hydroxido-Gruppe, um etwa $\Delta\delta = 10$ ppm hochfeldverschoben. Neben den drei Isomeren der fünf- und sechsfach koordinierten Silicationen treten auch Hydrolyseprodukte auf. Durch Erhöhung der Menge der Base bzw. des *N*-Glycosides, zeigt sich auch die Anreicherung einer zweifach negativ geladenen Siliciumverbindung ($\delta = -137.2$ ppm), an die drei Diolatoeneinheiten gebunden sind. [76]

Tabelle 2.8: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wässriger und methanolischer Lösungen von Cyd bzw. von Cyd, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$, KOMe und von Cyd, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, CsOH im Verhältnis 2:1:1. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Cyd sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	Si
Cyd in Methanol	90.8	74.9	69.5	84.5	60.7	
$[\text{PhSi}(\text{Cyd}_{2',3'\text{H}_{-2}})_2]^-$	94.4	77.7	71.7	87.1	62.1	-83.6/-86.4/-89.3
$\Delta\delta$	3.6	2.8	2.2	2.6	1.4	
Cyd in Wasser	90.4	73.9	69.2	83.6	60.5	
$[(\text{HO})\text{Si}(\text{Cyd}_{2',3'\text{H}_{-2}})_2]^-$	92.3	75.3	70.3	85.7	60.9	-98.2/-98.8/-99.3
$\Delta\delta$	1.9	1.4	1.1	2.1	0.4	

Weitere Nucleoside wie Adenosin oder Uridin reagieren in analoger Weise. Die charakteristischen NMR-Verschiebungen der entsprechenden Silicate sind in Tabelle 2.9 auf der nächsten Seite zusammengestellt.

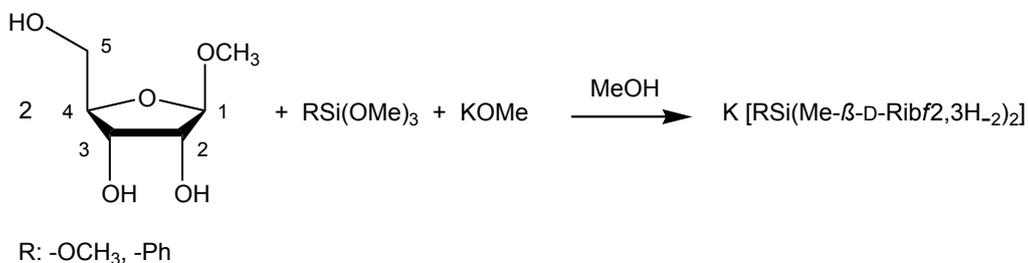
2 Ergebnisse

Tabelle 2.9: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von Ado bzw. Urd und von Ado bzw. Urd, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ bzw. $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{K}(18\text{-K-6})\text{OMe}$ im Verhältnis 2:1:1. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ado bzw. Urd sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	Si
Ado	89.6	74.1	71.1	86.6	61.9	
$[\text{PhSi}(\text{Ado}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$	92.7	76.7	72.4	87.9	62.7	-85.3/-87.4/-90.2
$\Delta\delta$	3.1	2.6	1.3	1.3	0.8	
$[(\text{MeO})\text{Si}(\text{Ado}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$	93.9	77.8	73.6	89.1	63.8	-96.9/-97.3/-98.2
$\Delta\delta$	4.3	3.7	2.5	2.5	1.9	
Urd	89.0	74.1	69.7	84.7	60.9	
$[\text{PhSi}(\text{Urd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$	93.0	76.0	71.2	86.8	61.9	-85.2/-87.6/-90.0
$\Delta\delta$	4.0	1.9	1.5	2.1	1.0	
$[(\text{MeO})\text{Si}(\text{Urd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$	92.9	76.0	71.2	87.0	61.9	-97.4/-98.0/-99.3
$\Delta\delta$	3.9	1.9	1.5	2.3	1.0	

2.1.3 Umsetzungen mit Methyl- β -D-ribofuranosid

Bei Methyl- β -D-ribofuranosid sind, wie bei *N*-Glycosiden auch, die Koordinationsmöglichkeiten im Vergleich zu Monosacchariden eingeschränkt. Die Umsetzungen des im Basischen beständigen Polyols werden in Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Siliciumedukte werden hier $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ verwendet.



Wie in den oben genannten Fällen liegen in Lösung drei pentakoordinierte Silicationen vor. Dabei wird das Silicium von zwei Methyl- β -D-ribofuranosid(2-)-Liganden chelatisiert. Die fünfte Koordinationsstelle nimmt ein Phenylrest oder eine Methoxygruppe ein. In den ^{13}C -NMR-Spektren erkennt man ein Signalmuster, das darauf schließen lässt, dass sich hier ebenfalls drei Isomere bilden. Vergleichbar weniger gut aufgelöst sind die Resonanzen der Kohlenstoffatome im Ring der Furanoseeinheit. Das Verhältnis der zwei Hauptprodukte beträgt bei allen Umsetzungen ca. 1:1. Das *syn/syn*-Isomer macht dagegen nur einen geringen Bruchteil aus. Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch bei Reaktionen im wässrigen Milieu machen. In einer Lösung von Methyl- β -D-ribofuranosid, $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und Cäsiumhydroxid im molaren Verhältnis 2:1:1 beträgt der Anteil der drei Isomeren des Typs $[(\text{HO})\text{Si}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H-}_2)_2]^-$ ungefähr 25 %. Die restlichen drei Viertel setzen sich aus Nebenprodukten in Form von Oxosilicaten zusammen. Aus all den Reaktionsansätzen konnten keine kristallinen Feststoffe isoliert werden.

2 Ergebnisse

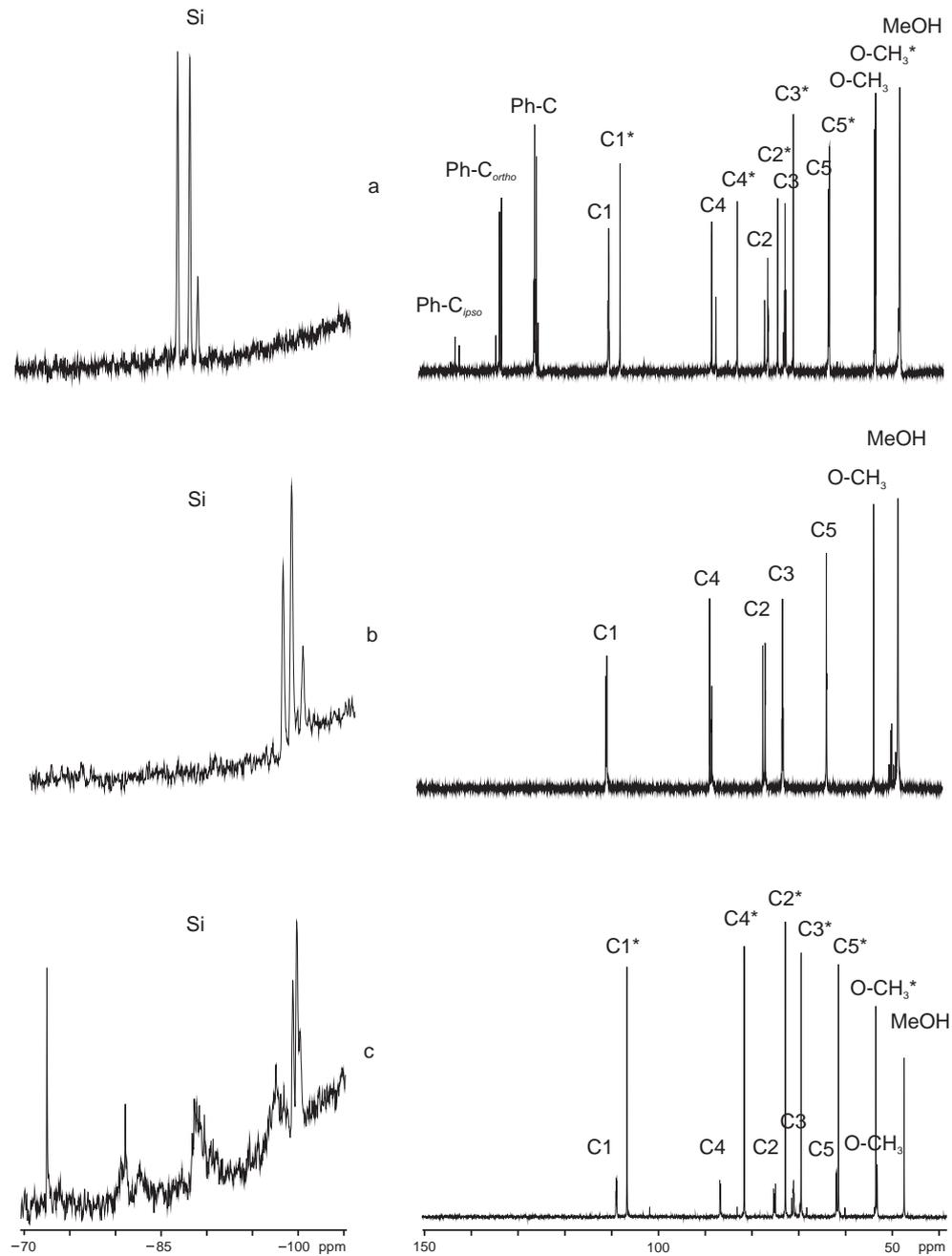


Abbildung 2.7: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von Me- β -D-Ribf, PhSi(OMe)₃, KOMe im Verhältnis 3:1:1 (a), von Me- β -D-Ribf, Si(OMe)₄, KOMe im Verhältnis 2:1:1 (b) und einer wässrigen Lösung von Me- β -D-Ribf, Si(OMe)₄, CsOH im Verhältnis 2:1:1 (c). Mit * gekennzeichnete Signale stammen von unkoordiniertem Me- β -D-Ribf. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von c verursachen Oxosilicate die Resonanzen zwischen $\delta = -70$ und -100 ppm.

2 Ergebnisse

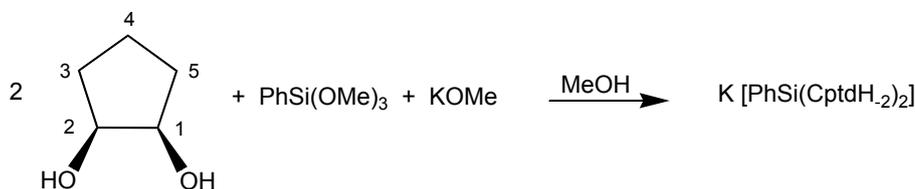
Tabelle 2.10: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von Me- β -D-Ribf bzw. von Me- β -D-Ribf, PhSi(OMe) $_3$, KOMe im Verhältnis 3:1:1, von Me- β -D-Ribf, Si(OMe) $_4$, KOMe im Verhältnis 2:1:1 und einer wässrigen Lösung von Me- β -D-Ribf, Si(OMe) $_4$, CsOH im Verhältnis 2:1:1. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Me- β -D-Ribf sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1	C2	C3	C4	C5	Si
Me- β -D-Ribf	108.5	74.9	71.4	83.5	63.7	
[PhSi(Me- β -D-Ribf $_{2,3\text{H}_{-2}}$) $_2$] $^-$	110.9	77.3	73.3	88.7	63.9	-87.1/-88.3/-89.2
$\Delta\delta$	2.4	2.4	1.9	5.2	0.2	
[R 1 Si(Me- β -D-Ribf $_{2,3\text{H}_{-2}}$) $_2$] $^-$	110.4	76.9	72.7	88.0	63.7	-97.4/-98.3/-99.6
$\Delta\delta$	1.9	2.0	1.5	4.5	0.0	
[R 2 Si((Me- β -D-Ribf $_{2,3\text{H}_{-2}}$) $_2$) $^-$	110.8	77.2	73.2	87.6	64.2	-99.4/-99.9/-100.2
$\Delta\delta$	2.3	2.3	1.8	4.1	0.5	

R 1 : (OMe); R 2 : (OH).

2.1.4 *cis*-1,2-Cyclopentandiol als Ligand

Die Reaktion des Nucleophils *cis*-1,2-Cyclopentandiol mit Trimethoxyphenylsilan und Kaliummethanolat läuft bei Raumtemperatur ab.



Im Vergleich zu Anhydroerythritol ist das Sauerstoffatom im Fünfring durch eine verbrückende CH $_2$ -Einheit ersetzt, was zur Folge hat, dass die Acidität der Hydroxygruppen herabgesetzt wird. Eine vollständige Umsetzung kann demnach erst beobachtet werden, wenn mehr als die äquimolare Menge, in Bezug auf PhSi(OMe) $_3$, Base zugefügt wird. Zwei Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Lösung zeigen ein Isomerenverhältnis von etwa 1:1 an. In Anlehnung an die bisherigen Ergebnisse lassen sich die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums den Kohlenstoffatomen der beiden Isomeren, deren Cyclopentane ringe *anti/anti* bzw. *syn/anti* orientiert sind, zuordnen. Allerdings sind die CH-Gruppen hier nicht, wie in den oben genannten Fällen, ins Tieffeld sondern ins Hochfeld verschoben. In Tabelle 2.11 auf der nächsten Seite sind jeweils, der Übersichtlichkeit wegen, die Mittelwerte der ^{13}C -NMR-Signalsätze angegeben.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.11: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von Cptd bzw. von Cptd, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ und KOMe im Verhältnis 2:1:1. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Cptd sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1/C2	C3/C4	C5	Si
Cptd	73.5	29.9	18.8	
$[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2]^-$	72.5	34.9	21.3	-89.7/ -91.1
$\Delta\delta$	-1.0	5.0	2.5	

Nur ein Isomer von $\text{K}[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2]$ konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Die Strukturlösung von $\text{K}[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**4**) gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Neben vier Formeleinheiten befinden sich ebenfalls noch je vier Moleküle Methanol und Aceton in der Elementarzelle. Ein Phenylrest und zwei *cis*-1,2-Cyclopentandiolatoliganden binden an das Siliciumatom. Das Koordinationspolyeder liegt zwischen dem einer quadratischen Pyramide und dem einer trigonalen Bipyramide. Die Abweichung von der idealen quadratischen Pyramide beträgt auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate 29.2 %. Die Diolatoereinheit des *syn*-ständigen Liganden weist mit $-18.1(8)^\circ$ (O11-C11-C21-O21) einen weitaus größeren Torsionswinkel als die des *anti*-ständigen mit $-4.9(6)^\circ$ (O12-C12-C22-O22) auf. Die Chelatfünfringe ($\text{Si-O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-O}2n$) besitzen eine E_{C21} - bzw. eine $^{O22}T_{\text{Si}}$ -Konformation. (Faltungparameter [78]: $Q = 0.176(8) \text{ \AA}$, $\phi = 112.1(18)^\circ$ für $n = 1$; $Q = 0.283(4) \text{ \AA}$, $\phi = 170.7(11)^\circ$ für $n = 2$). Ebenso liegen bei den Cyclopentaneinheiten sowohl eine *twist*- ($^{C41}T_{C51}$) als auch eine *envelope*- (E_{C42}) Konformation vor (Faltungparameter: C11-C21-C31-C41-C51: $Q = 0.426(9) \text{ \AA}$, $\phi = 308.5(12)^\circ$; C12-C22-C32-C42-C52: $Q = 0.377(8) \text{ \AA}$, $\phi = 102.7(11)^\circ$). Das Kaliumkation ist verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, von denen zwei dem Methanol bzw. Aceton zugehörig sind. Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel entsprechen den üblichen Werten und sind in Tabelle 2.12 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

2 Ergebnisse

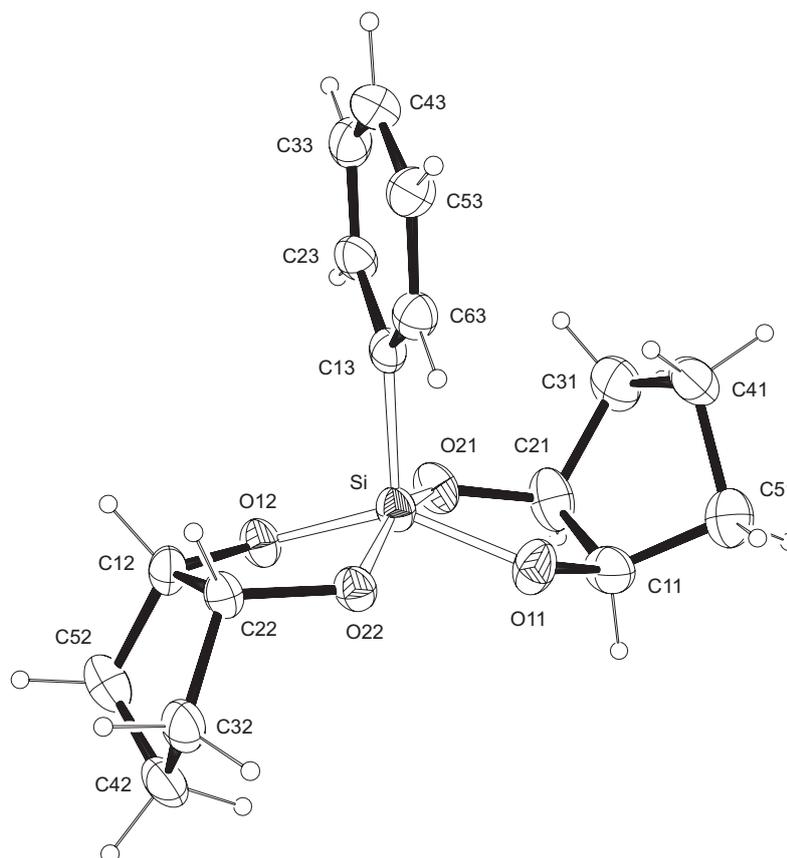


Abbildung 2.8: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2]^-$ in **4**. Die Ellipsoide entsprechen 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.12: Abstände (Å) und Winkel (°) in **4**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O11	1.699(4)	O11-Si-O12	142.3(2)	O12-Si-O22	88.66(17)
Si-O21	1.727(4)	O11-Si-O21	87.6(3)	O12-Si-C13	107.3(2)
Si-O12	1.730(4)	O11-Si-O22	84.8(2)	O21-Si-O22	158.3(2)
Si-O22	1.740(4)	O11-Si-C13	110.5(3)	O21-Si-C13	101.5(2)
Si-C13	1.883(6)	O12-Si-O21	85.0(2)	O22-Si-C13	100.2(2)

2.1.5 Umsetzungen mit Ketopentosen

Einfach geladene Komplexverbindungen des Siliciums mit reduzierenden Zuckern wurden 2003 zum ersten Mal strukturanalytisch nachgewiesen. [60] Unter Ausbildung von Chelatfünfringen wird das Isomer angereichert, das eine *cis*-ständige furanoide Dioleinheit aufweist. Eine der betreffenden Hydroxygruppen ist, aufgrund der größten Acidität, dabei immer diejenige am anomeren Kohlenstoffatom. Da Ketopentosen grundsätzlich nicht als Pyranosen vorliegen können, ist auch der Anteil der 2,3-*cis*-konfigurierten Furanoseformen hoch. Dieser beträgt bei Raumtemperatur in Wasser für Ribulose (*D-threo*-2-Pentulose) 62.8 % und für Xylulose (*D-erythro*-2-Pentulose) 62.3 %. [79] Deshalb scheinen diese seltenen Monosaccharide besonders gut geeignet zu sein, um Silicium im alkalischen Milieu zu komplexieren.

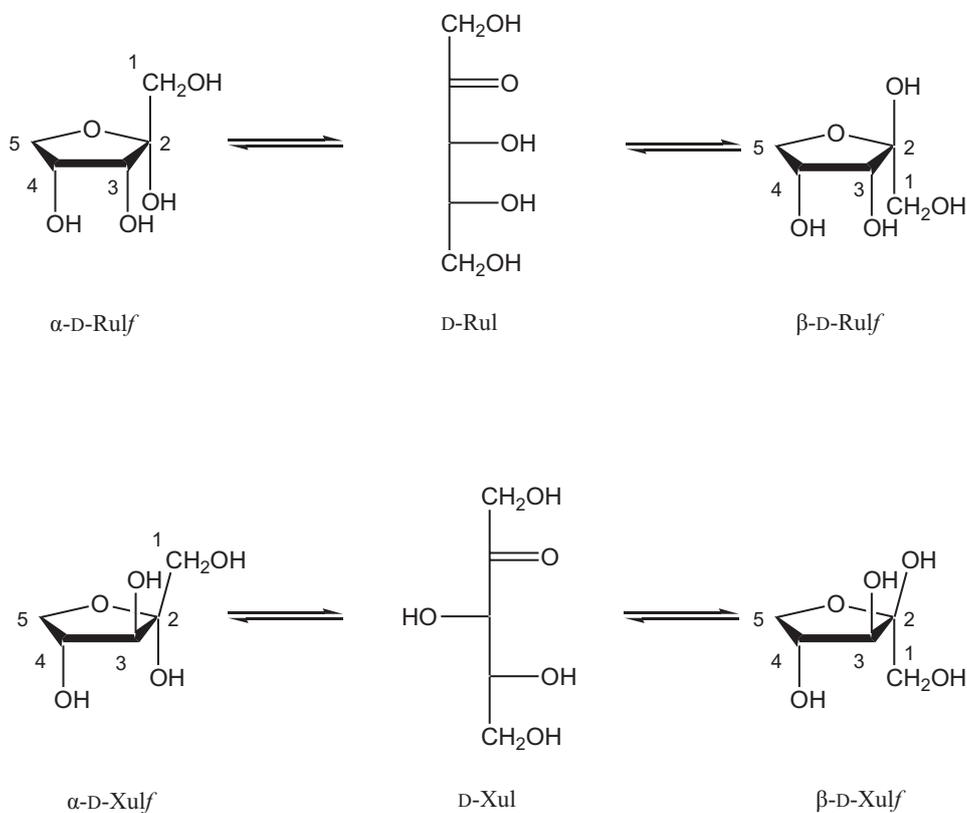
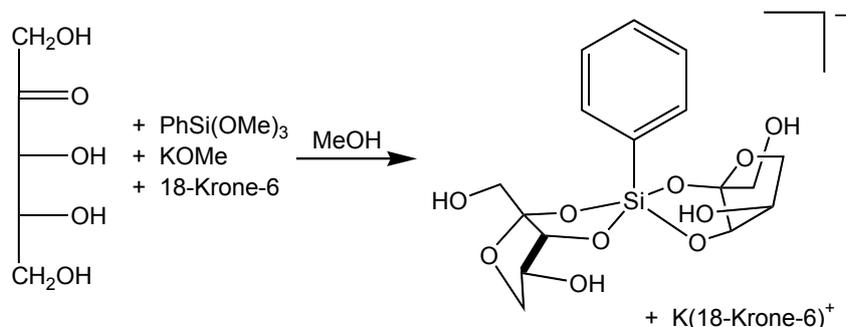


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Furanosen bzw. offenkettigen Ketopentosen: D-Ribulose und D-Xylulose.

D-Ribulose als Ligand

Die Umsetzung von Trimethoxyphenylsilan mit D-Ribulose und Kaliummethanolat läuft bei 4 °C in Methanol ab. Zur Verbesserung der Kristallisationseigenschaften des Produktes wird die äquimolare Menge Kronenether als Komplexbildner für das Kaliumkation zugefügt.



In den NMR-Spektren der Reaktionslösung lassen sich nur Signale einer gebildeten Spezies erkennen, die dem gebildeten kristallinen Produkt $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}2,3\text{H}_{-2})_2]$ (5) zugeordnet werden.

Tabelle 2.13: Verschiebungen (δ/ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren einer methanolischen Lösung von D-Ribulose, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$, $\text{K}(18\text{-K-6})\text{OMe}$ im Verhältnis 2:1:1.

	C1	C2	C3	C4	C5	Si
$[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}2,3\text{H}_{-2})_2]^-$	65.3	105.8	72.1	72.3	68.2	-89.1

5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. In der Elementarzelle sind je zwei einfach geladene Silicationen und (18-K-6)-Kaliumkationen enthalten. Dabei ist das Zentralatom von einem Phenylrest und von zwei D-Ribulofuranose(2-)-Liganden, die *syn* und *anti* zum Aromaten orientiert sind, umgeben. Somit liegt die Koordination um das Siliciumatom zwischen der einer quadratischen Pyramide und der einer trigonalen Bipyramide. Die Abweichung von der idealen trigonalen Bipyramide beträgt auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate 27.3 %. Die gebundenen $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ -Fragmente weisen demnach entsprechend große Torsionswinkel von $-10.6(8)^\circ$ (für $n = 2$) und $18.9(8)^\circ$ (für $n = 1$) auf. In den ausgebildeten Chelatfünfringen ordnen sich die Atome wie in den Furanoseeinheiten in einer *twist*- (${}^{C22}T_{O22}$, ${}^{C31}T_{C21}$) oder in einer *envelope*- (E_{C21} , E_{C52}) Konformation an. Das Kaliumion liegt beinahe ideal in der Ebene des Kronenethers, deren Sauerstoffatome das Kation komplexieren. Strukturdaten, die die Umgebung des Siliciumatoms beschreiben, sind in Tabelle 2.14 auf der nächsten Seite aufgeführt.

2 Ergebnisse

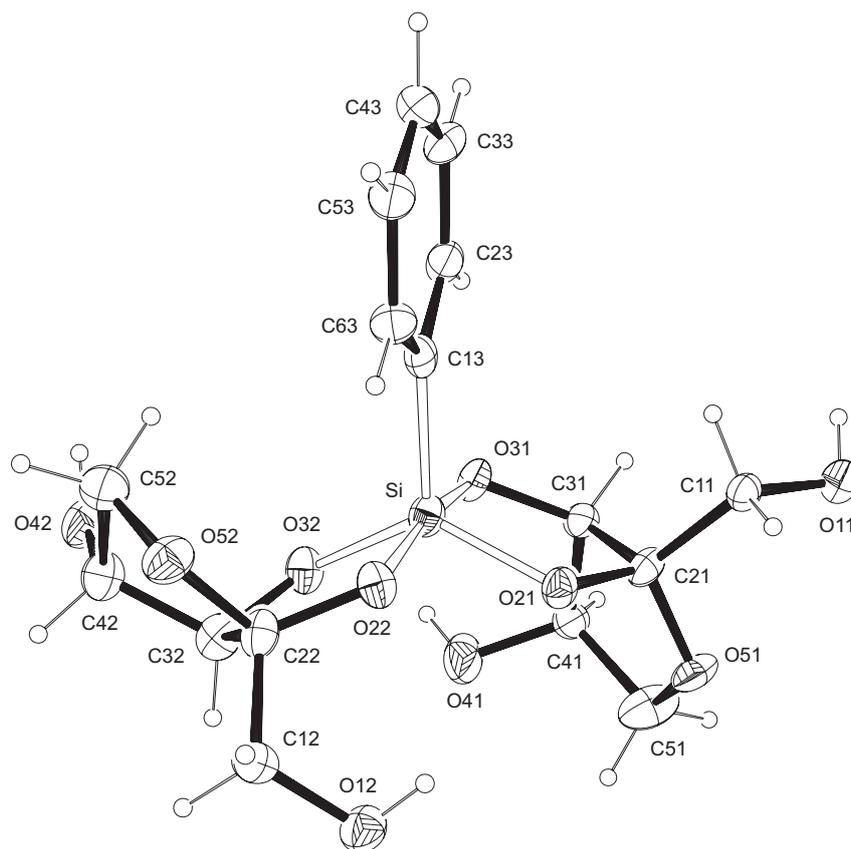


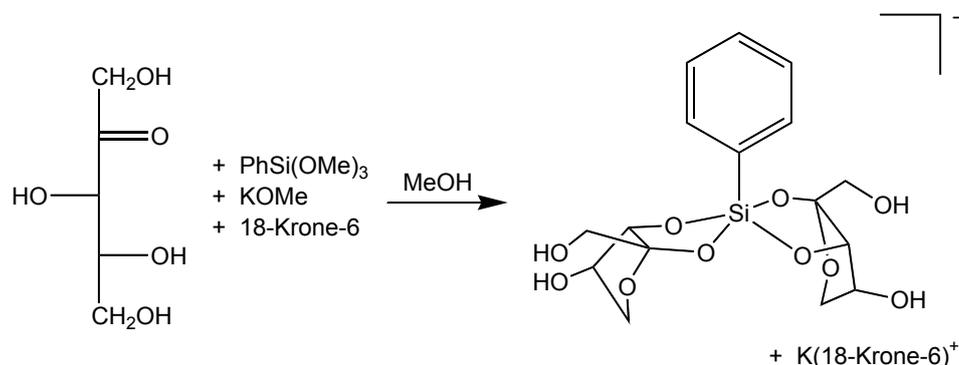
Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}_{2,3}\text{H}_{-2})_2]^-$ in **5**. Die Ellipsoide entsprechen 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparemeter [78] $\text{Si-O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$: $Q = 0.179(8) \text{ \AA}$, $\phi = 251.5(18)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.114(8) \text{ \AA}$, $\phi = 56(3)^\circ$ ($n = 2$); $\text{O}5n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n$: $Q = 0.150(9) \text{ \AA}$, $\phi = 58(4)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.371(9) \text{ \AA}$, $\phi = 316.2(15)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.14: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **5**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

	Abstände		Winkel		Winkel
Si-O21	1.708(5)	O21-Si-O22	86.5(3)	O22-Si-O32	87.8(3)
Si-O31	1.761(6)	O21-Si-O31	88.9(3)	O22-Si-C13	96.5(3)
Si-O22	1.742(6)	O21-Si-O32	127.1(3)	O31-Si-O32	86.4(3)
Si-O32	1.710(5)	O21-Si-C13	115.3(3)	O31-Si-C13	95.3(3)
Si-C13	1.886(8)	O22-Si-O31	168.2(3)	O32-Si-C13	117.7(3)

D-Xylulose als Ligand

Unter den gleichen Bedingungen wie zuvor reagiert D-Xylulose mit $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ und $\text{KOME}/18\text{-K-6}$ in Methanol.



Die Resonanzen bei $\delta = -89.9$ und -91.2 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum lassen auf die Bildung zweier fünffach koordinierter Silicationen schließen. Das Muster der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erinnert an das der Umsetzungen mit Anhydroerythritol. Die Anreicherung der β -Furanoseform geht aus den Verschiebungen der betreffenden Kohlenstoffatome hervor. Dabei sind die Signale der Kohlenstoffe, die sich näher am Zentralatom befinden, deutlicher aufgespalten.

Tabelle 2.15: Verschiebungen (δ/ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren einer methanolischen Lösung von D-Xylulose, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$, $\text{K}(18\text{-K-6})\text{OME}$ im Verhältnis 2:1:1.

	C1	C2	C3/C4	C5	Si
$[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xulf2,3H}_{-2})_2]^-$	66.1	107.0	77.8/79.8	72.4	-89.9/-91.2

$[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xulf2,3H}_{-2})_2] \cdot [\text{K}(18\text{-K-6})][\text{OCH}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Ähnlich wie in den vorherigen Strukturen ist das Zentralatom von einem Phenylrest und zwei *cis*-ständigen Diolatofragmenten der Kohlenstoffatome C2 und C3 der D-Xylulose fünffach koordiniert. Anders als in 5 sind die Furanoseeinheiten der Ketose beide *anti* zum Aromaten angeordnet. Am Silicium bildet sich eine Koordination aus, die eher der einer trigonalen Bipyramide als der einer quadratischen Pyramide ähnelt. Die Abweichung von der idealen trigonalen Bipyramide beträgt auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate 15.4 %. Die Torsionswinkel an $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ betragen $-7.5(15)^\circ$ ($n = 1$) und $14.5(8)^\circ$ ($n = 2$), so dass eine ekliptische Konformation nicht vollständig erreicht wird. Bis auf $\text{O}52\text{-C}22\text{-C}32\text{-C}42\text{-C}52$ mit $^{C52}T_{C42}$ liegen die fünfgliedrigen Ringe als Briefumschlag (^{C51}E , E_{O31} bzw. E_{C22}) vor. Die Kaliumionen werden von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert. Die beiden Kationen befinden sich etwas außerhalb dieser Ringebene. Zum Ladungsausgleich ist eines der beiden Methanolkole deprotoniert.

2 Ergebnisse

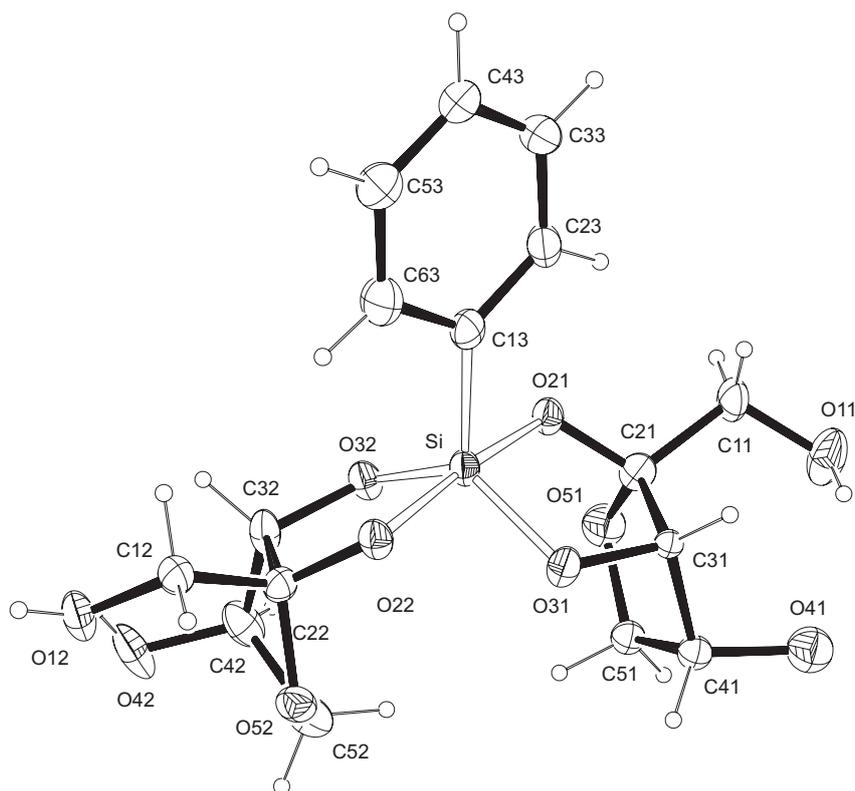


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xulf}_{2,3}\text{H}_{-2})_2]^-$ in **6**. Die Ellipsoide entsprechen 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparameter [78] $\text{Si-O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$: $Q = 0.112(10) \text{ \AA}$, $\phi = 142(6)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.287(13) \text{ \AA}$, $\phi = 283.4(15)^\circ$ ($n = 2$); $\text{O}5n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n$: $Q = 0.46(2) \text{ \AA}$, $\phi = 142(3)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.365(9) \text{ \AA}$, $\phi = 120.1(14)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.16: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **6**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O21	1.769(5)	O21-Si-O22	172.5(3)	O22-Si-O32	89.0(2)
Si-O31	1.702(5)	O21-Si-O31	88.4(2)	O22-Si-C13	94.6(3)
Si-O22	1.770(5)	O21-Si-O32	87.7(2)	O31-Si-O32	123.7(3)
Si-O32	1.694(6)	O21-Si-C13	92.8(3)	O31-Si-C13	119.9(3)
Si-C13	1.906(8)	O22-Si-O31	87.8(2)	O32-Si-C13	116.4(3)

2.1.6 Umsetzungen mit Disacchariden

Ausgehend von der bereits bekannten Struktur des Phenylsilications in [K(18-K-6)] [PhSi(β -D-Fruf_{2,3H₂)₂] · CH₃OH [60] und den resultierenden NMR-Spektren in Lösung werden Umsetzungen mit solchen Disacchariden vorgenommen, deren Unter-einheit eine Fructose darstellt. Bei Palatinose ist eine α -Glucose an das Kohlenstoffatom C6, bei Lactulose eine β -Galactopyranose an C4 der Fructose glycosidisch gebunden. Zur Komplexierung des Siliciums durch die *cis*-ständigen deprotonierten Hydroxygruppen an C2 und C3 sollte beitragen, dass der Anteil der β -2,3-Fructofuranoseform mehr als 50 % beträgt. [80]}

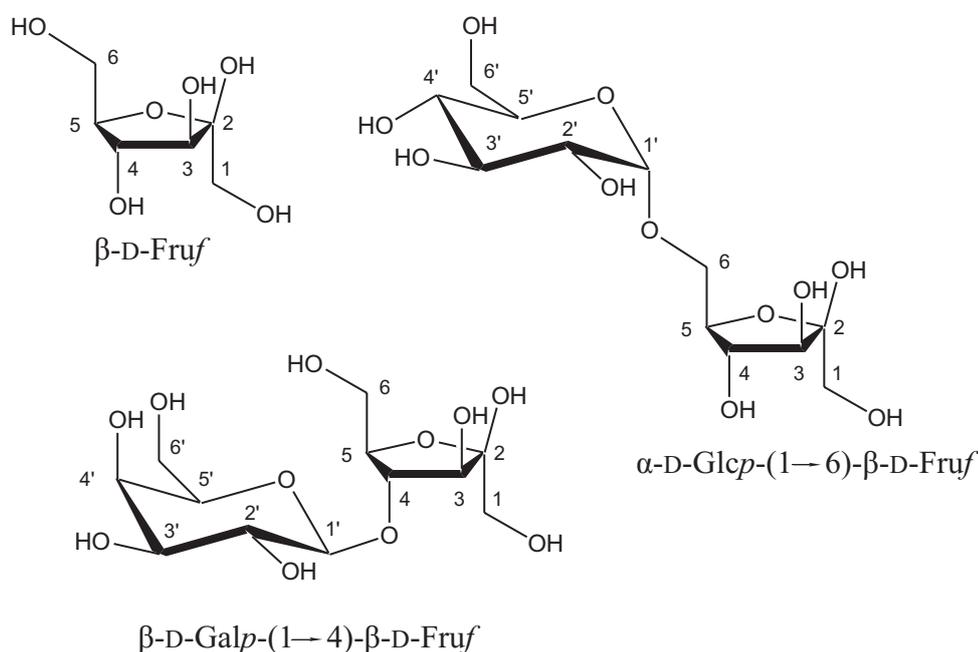


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung von β -D-Fructofuranose und der Disaccharide β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf und α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf.

Versetzt man bei Raumtemperatur die methanolische Zuckerlösung mit äquimolaren Mengen an Base (KOMe/18-K-6) und PhSi(OMe)₃, so lassen sich in den ²⁹Si-NMR-Spektren pro Ansatz ausschließlich zwei Signale im Bereich der Fünffachkoordination an Silicium erkennen. Eine genaue Zuordnung der Resonanzen in den ¹³C-NMR-Spektren gelingt lediglich für die Kohlenstoffatome C2 und C3, sowie für Ph-C_{ipso}. Vergleicht man allerdings die jeweiligen Signallagen der Kohlenstoffatome

2 Ergebnisse

der komplexierten β -Fructofuranoseeinheiten miteinander, so zeigen sich die gleichen Aufspaltungsmuster sowie ähnliche Verschiebungen ins Tieffeld. Obwohl keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, lassen die Ergebnisse aus den NMR-Untersuchungen den Schluss zu, dass die Disaccharide Palatino- und Lactulose in analoger Weise wie das Monosaccharid D-Fructose reagieren.

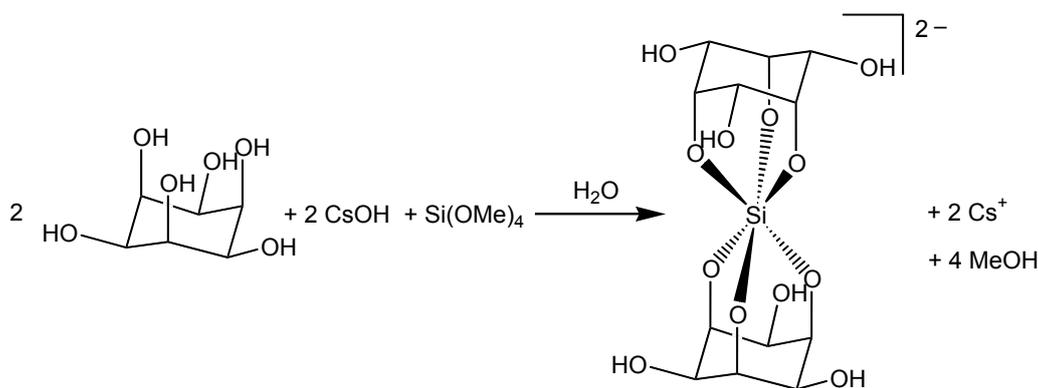
Tabelle 2.17: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren methanolischer Lösungen von β -D-Fruf bzw. α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf bzw. β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf, $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$, $\text{K}(18\text{-K-6})\text{OMe}$ im Verhältnis 2:1:1. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem β -D-Fruf, α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf, β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C2	C3	Ph-C _{ipso}	Si
β -D-Fruf [81]	102.6	76.4		
$[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Fruf}_{2,3\text{H}_{-2}})_2]^-$	104.8	80.2	143.3/142.9	-90.3/-90.7
$\Delta\delta$	2.2	3.8		
α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf [80]	102.0	75.8		
$[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf}_{2,3\text{H}_{-2}})_2]^-$	105.8	79.6	143.2/142.9	-90.1/-90.6
$\Delta\delta$	3.8	3.8		
β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf [80]	104.6	76.2		
$[\text{PhSi}(\beta\text{-D-Galp-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fruf}_{2,3\text{H}_{-2}})_2]^-$	106.1	79.5	143.5/143.1	-89.9/-91.2
$\Delta\delta$	1.5	3.3		

2.2 *cis*-Inosit als Ligand an sechsfach koordiniertem Silicium

Ebenso wie Saccharide zeichnen sich Inosite durch ihre große Anzahl von funktionellen Gruppen aus. Neun Isomere der Hexahydroxycyclohexane lassen sich formulieren. Ein Vertreter dieser Substanzklasse ist *cis*-Inosit. Bei diesem Kohlenhydrat sind alle benachbarten Hydroxygruppen *cis*-ständig angeordnet, so dass immer jede zweite eine axiale Position einnimmt. Dieses Strukturmerkmal scheint dafür geeignet, Silicium unter Bildung eines Dianions sechsfach zu koordinieren.

Bei Raumtemperatur werden *cis*-Inosit und Tetramethoxysilan in Wasser, mit Cäsiumhydroxid als Base, zur Reaktion gebracht.



Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt mehrere Signale im Bereich für sechsfach koordiniertes Silicium. Eine eindeutige Zuordnung der auftretenden Resonanzen gelingt auch im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht. Allerdings lassen sich bei 4 °C farblose Kristalle von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (7) gewinnen.

7 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben zwei Silicatdianionen und vier Cäsiumkationen sind zusätzlich zwei Moleküle *cis*-Inosit und 16 Wassermoleküle in der Elementarzelle enthalten. Das Siliciumatom wird nahezu ideal oktaedrisch von den axial-ständigen, deprotonierten Hydroxygruppen zweier *cis*-Inositmoleküle koordiniert. Die gebildeten Chelatsechsringe liegen als nur sehr geringfügig verzerrte Sessel vor. Deshalb zeigen auch die Cyclohexanringe eine annähernd unveränderte Konformation im Vergleich zum freien *cis*-Inosit. Durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Zentralatom auf sechs steigen, wie zu erwarten war, auch die Bindungslängen zwischen Silicium und Sauerstoff auf bis zu 1.8 Å. Charakteristische Strukturdaten sind in Tabelle 2.18 auf der nächsten Seite zusammengestellt.

2 Ergebnisse

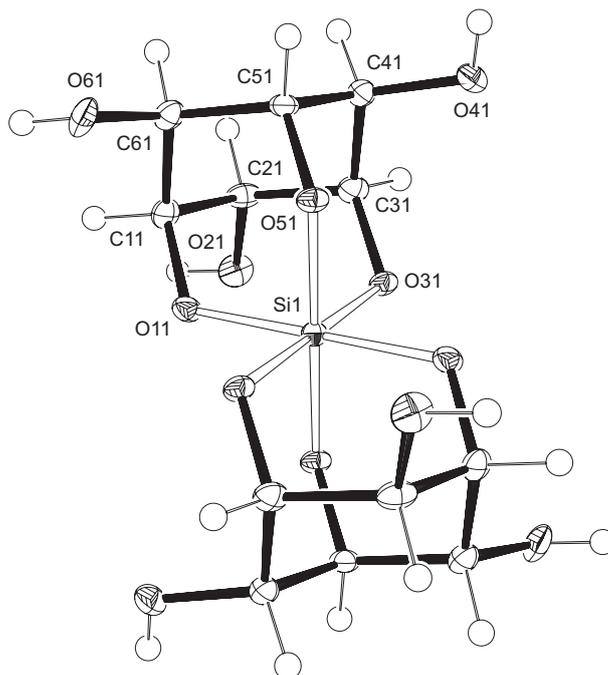


Abbildung 2.13: ORTEP-Darstellung eines der beiden zentrosymmetrischen Komplexanionen $[\text{Si}(\text{cis-InsH-}_3)_2]^{2-}$ in **7**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungparameter [78] $\text{Sin-O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$: $Q = 0.5659(32) \text{ \AA}$, $\theta = 5.05(29)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.5564(33) \text{ \AA}$, $\theta = 8.30(30)^\circ$ ($n = 2$); $\text{Sin-O}3n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n\text{-O}5n$: $Q = 0.5640(32) \text{ \AA}$, $\theta = 7.96(29)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.5629(33) \text{ \AA}$, $\theta = 7.68(30)^\circ$ ($n = 2$); $\text{Sin-O}1n\text{-C}1n\text{-C}6n\text{-C}5n\text{-O}5n$: $Q = 0.5597(32) \text{ \AA}$, $\theta = 173.03(30)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.5609(32) \text{ \AA}$, $\theta = 173.51(30)^\circ$ ($n = 2$); $\text{C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n\text{-C}6n$: $Q = 0.6510(38) \text{ \AA}$, $\theta = 177.52(33)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.6451(39) \text{ \AA}$, $\theta = 179.07(35)^\circ$ ($n = 2$).

Tabelle 2.18: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **7**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si1-O11	1.794(2)	O11-Si1-O31	90.83(10)	O11-Si1-O31 ⁱ	89.17(10)
Si1-O31	1.805(2)	O11-Si1-O51	91.68(10)	O11-Si1-O51 ⁱ	88.32(10)
Si1-O51	1.782(2)	O11-Si1-O11 ⁱ	180.00		
Si2-O12	1.783(2)	O12-Si2-O32	91.47(10)	O12-Si2-O32 ⁱ	88.53(10)
Si2-O32	1.788(2)	O12-Si2-O52	90.82(10)	O12-Si2-O52 ⁱ	89.18(10)
Si2-O52	1.785(2)	O12-Si2-O12 ⁱ	180.00		

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$.

2.3 Alkylendioxysilane

cis-ständige 1,2-Diol- bzw. 1,3,5-Trioleinheiten komplexieren Silicium im basischen Milieu. Im Bereich des physiologischen pH-Wertes lassen sich fünf- und sechsfach koordinierte Silicationen nicht mehr nachweisen. In den resultierenden hydrolysierten Verbindungen ist Silicium ausschließlich von vier Liganden umgeben. Im Folgenden wird deshalb untersucht, inwieweit 1,2- und 1,3-Diolfunktionen, die eine Teilstruktur der Kohlenhydrate darstellen, geeignet sind, die bevorzugte tetraedrische Koordination am Silicium unter Ausbildung von Chelatfünf- und Chelatsechsringen zu realisieren. Zur Synthese von neutralen spirocyclischen Kieselsäureestern dient hier Siliciumtetrachlorid als Edukt. Um Polymerisationsreaktionen einzuschränken, belegen Phenyl- oder Methylreste zwei Bindungsstellen am Silicium. Dimethyl- und Dichlordiphenylsilan werden mit den nun aufgeführten Polyolen umgesetzt.

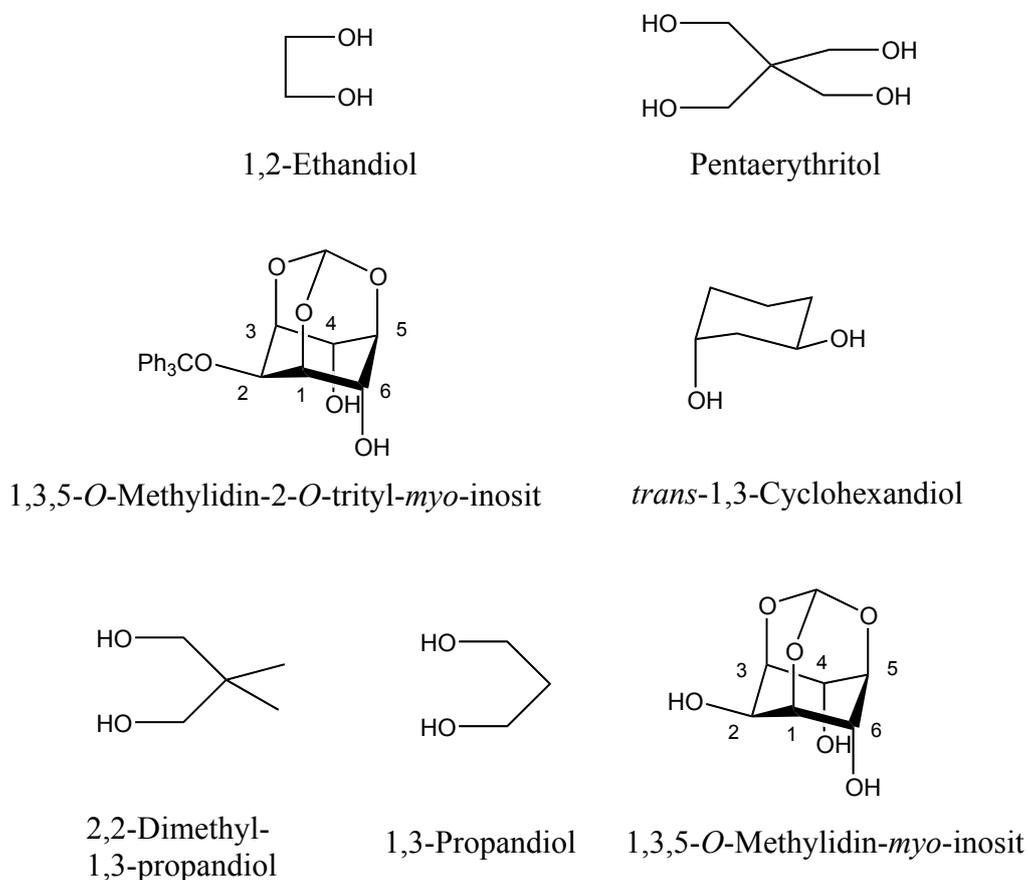
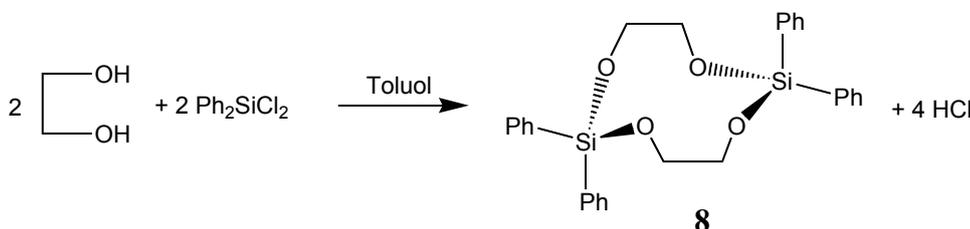


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der eingesetzten Polyole.

Generell können Reaktionen von Dichlororganylsilanen mit unterschiedlichen Diolen zu mono-, di- oder polymeren Verbindungen führen. [82] Erste Untersuchungen bezüglich des Polymerisationsgrades wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie vorgenommen. [83] Bisher konnten einige Oxasilacycloalkane eindeutig charakterisiert werden. [84–88] Neben den Ergebnissen aus Röntgenstrukturanalysen geben auch die Signale in den ^{29}Si -NMR-Spektren Auskunft über Ladung und Bindungsverhältnisse am Silicium.

2.3.1 Das Dimer $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$

Zur Synthese des Oxasilacycloalkans $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$ (**8**) wird Dichlordiphenylsilan mit 1,2-Ethandiol in siedendem Toluol umgesetzt. Dabei wird das Nucleofug in Form von Chlorwasserstoff freigesetzt.



Die Bildung einer monomeren Verbindung kann in Lösung nicht nachgewiesen werden, da im ^{29}Si -NMR-Spektrum sich eine Resonanz bei $\delta = -32.3$ ppm erkennen lässt, die dem kristallinen Produkt zuzurechnen ist. Die Kohlenstoffatome des verbrückenden Substituenten, deren ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 64.9$ ppm liegen, erfahren eine Verschiebung ins Tieffeld von $\Delta\delta = 2.2$ ppm.

Das Dimer **8** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei dieser Moleküle. Die Siliciumatome sind jeweils von zwei Phenylresten und den Sauerstoffatomen der verbrückenden Ethylen-1,2-dioxyfragmente tetraedrisch koordiniert. Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel am Silicium beträgt bis zu 4.26° . Die Silicium-Kohlenstoff- sowie die Silicium-Sauerstoff-Abstände bewegen sich im gewöhnlichen Rahmen. Die Torsionswinkel der Diolatoeeinheiten $\text{O}1n\text{-C}1n\text{-C}2n\text{-O}2n$ liegen bei $-61.2(4)^\circ$ (für $n = 1$) und $-62.5(3)^\circ$ (für $n = 2$), so dass die Sauerstoffatome eines Diolates synclinal angeordnet sind.

2 Ergebnisse

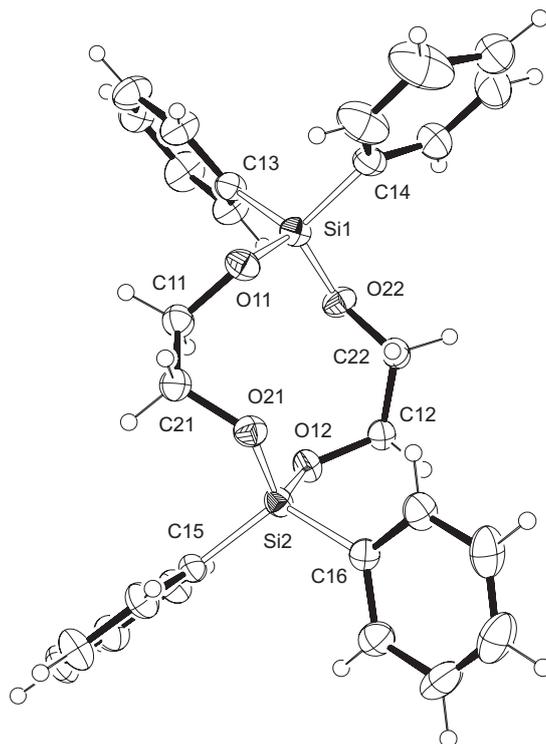


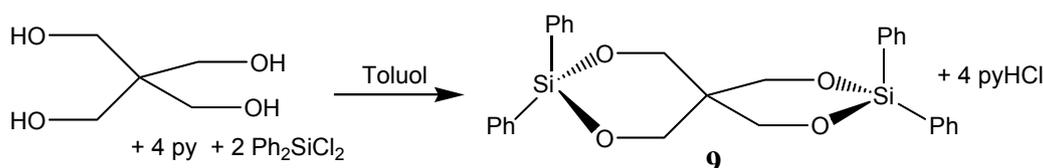
Abbildung 2.15: ORTEP-Darstellung von **8**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.19: Abstände (Å) und Winkel (°) in **8**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si1-O11	1.639(2)	O11-Si1-O22	112.17(12)	O22-Si1-C13	105.21(13)
Si1-O22	1.634(2)	O11-Si1-C13	110.49(14)	O22-Si1-C14	110.74(16)
Si1-C13	1.855(4)	O11-Si1-C14	105.31(16)	C13-Si1-C14	113.07(17)
Si1-C14	1.856(5)	Si1-O11-C11	120.49(19)	Si1-O22-C22	122.54(19)
Si2-O12	1.634(2)	O12-Si2-O21	112.80(12)	O21-Si2-C15	110.53(13)
Si2-O21	1.633(2)	O12-Si2-C15	104.91(13)	O21-Si2-C16	103.22(14)
Si2-C15	1.858(4)	O12-Si2-C16	111.59(13)	C15-Si2-C16	114.04(14)
Si2-C16	1.860(4)	Si2-O12-C12	127.8(2)	Si2-O21-C21	128.1(2)

2.3.2 Pentaerythritol als Ligand

Neutrale Oxasilacycloalkane lassen sich auch unter milderer Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur synthetisieren. Die Substitution der Chloratome am Silicium durch den Pentaerythritol führt zur Bildung von sechsgliedrigen Heterocyclen. Begünstigt wird der Reaktionsverlauf durch den Einsatz von Pyridin als Base. Freigesetzter Chlorwasserstoff wird in Toluol als Pyridiniumchlorid gefällt, so dass es so auf einfache Weise als Nebenprodukt abgetrennt werden kann.



Das Signal bei $\delta = -26.8$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, lässt sich einer neutralen, tetraedrisch koordinierten Siliciumverbindung zuordnen. Anhand der Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren kann eine Bildung von $\text{Ph}_4\text{Si}_2(\text{PentH}_{-4})$ (**9**) festgestellt werden, das nach Einengen der klaren Lösung als kristalliner Feststoff erhalten wird. Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf lässt sich beobachten, wenn die Phenylreste am Silicium durch Methylgruppen ersetzt werden. [89]

Tabelle 2.20: Verschiebungen (δ/ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren einer toluolischen Lösung von Pent, Ph_2SiCl_2 , py im Verhältnis 1:2:4.4. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu Pent sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C	C-O	Si
Pent [80]	47.1	62.7	
9	41.2	65.9	-26.8
$\Delta\delta$	-5.9	3.2	

In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert **9** mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das vierfach deprotonierte Pentaerythritol koordiniert zwei Siliciumatome, an die je zwei Phenylreste gebunden sind. Die entstandenen Chelatsechsringe besitzen beide eine verzerrte Sesselkonformation (Faltungswinkel [78]: Si1-O11-C11-C51-C21-O21: $Q = 0.500(3)$ Å, $\theta = 162.29(24)^\circ$; Si2-O31-C31-C51-C41-O41: $Q = 0.495(3)$ Å, $\theta = 154.50(26)^\circ$). Die Silicium-Sauerstoff- sowie die Silicium-Kohlenstoff-Abstände liegen im zu erwartenden Bereich. Ebenso verhält es sich mit den Bindungswinkel an den nahezu tetraedrisch umgebenen Siliciumatomen.

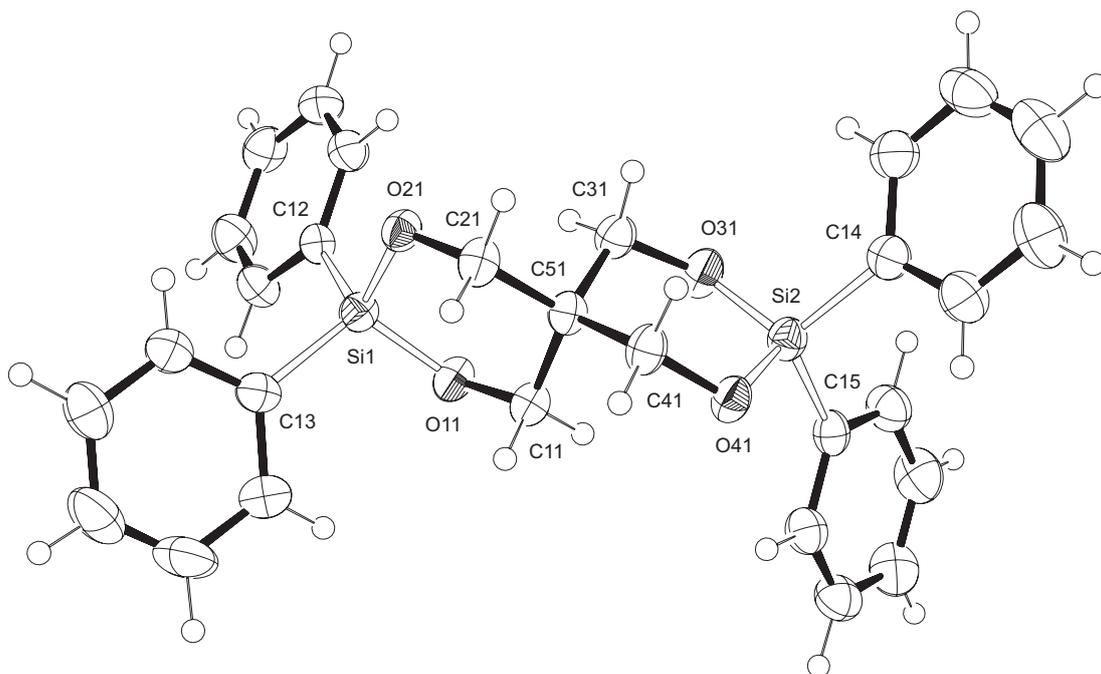


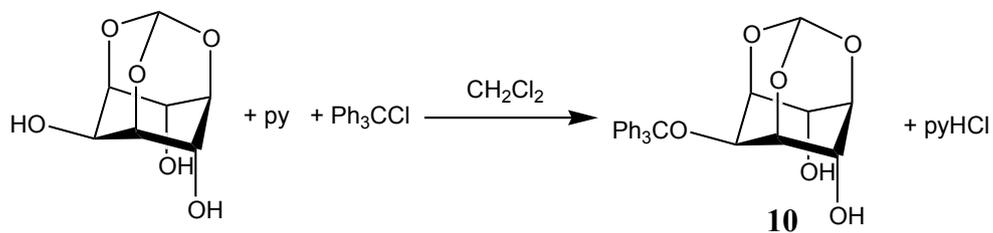
Abbildung 2.16: ORTEP-Darstellung von **9**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.21: Abstände (Å) und Winkel (°) in **9**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände			Winkel		Winkel	
Si1-O11	1.6436(17)	O11-Si1-O21	105.86(9)	O21-Si1-C12	107.33(11)	
Si1-O21	1.6445(17)	O11-Si1-C12	109.21(11)	O21-Si1-C13	111.97(11)	
Si1-C12	1.843(2)	O11-Si1-C13	109.77(11)	C12-Si1-C13	112.44(11)	
Si1-C13	1.858(2)	Si1-O11-C11	119.76(16)	Si1-O21-C21	118.44(15)	
Si2-O31	1.6371(19)	O31-Si2-O41	106.98(9)	O41-Si2-C14	108.98(10)	
Si2-O41	1.6495(18)	O31-Si2-C14	110.49(11)	O41-Si2-C15	106.60(10)	
Si2-C14	1.854(3)	O31-Si2-C15	109.63(11)	C14-Si2-C15	113.86(12)	
Si2-C15	1.845(3)	Si2-O41-C41	118.11(15)	Si2-O31-C31	121.54(15)	

2.3.3 Das Monomer $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH}_2\text{-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_2)$

Zur Synthese von 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit (**10**) wird 1,3,5-O-Methylidin-*myo*-inosit mit Triphenylchlormethan und Pyridin versetzt. Die nucleophile Substitution erfolgt in Dichlormethan nach 48 Stunden unter Rückfluss. [90]



10 lässt sich als farbloser, kristalliner Feststoff isolieren.

10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle beinhaltet vier Moleküle.

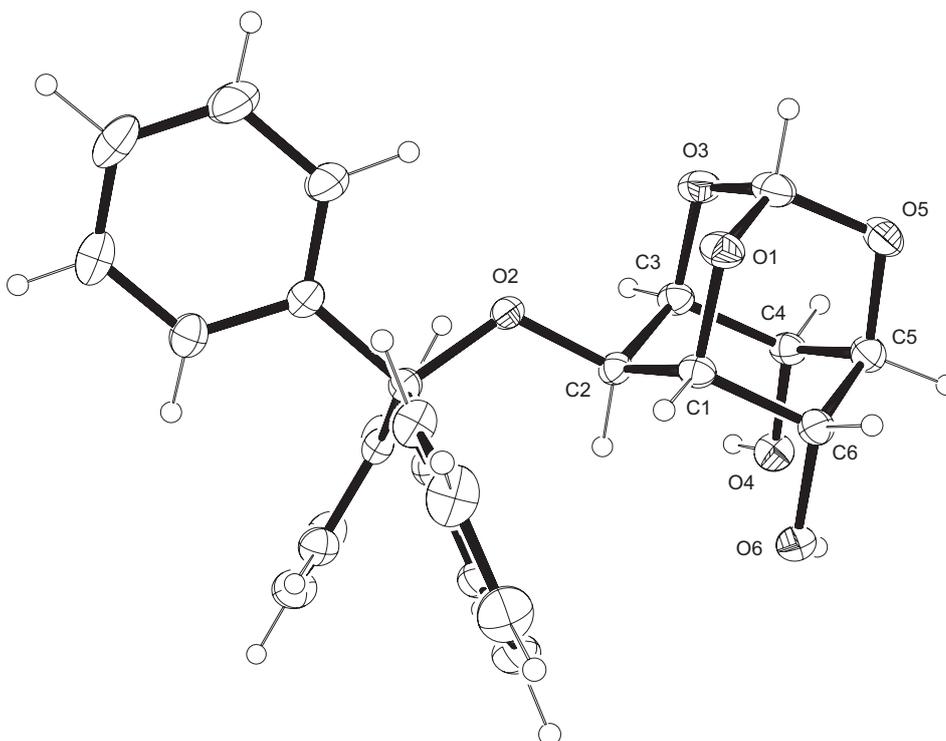
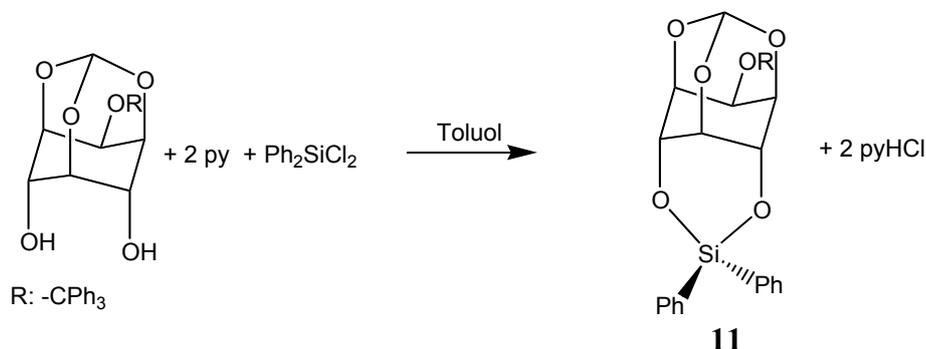


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung von **10**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2 Ergebnisse

In 1,3,5-O-Methylinidin-2-O-trityl-*myo*-inosit sind die beiden *cis*-ständigen Hydroxygruppen axial am Cyclohexanring gebunden. Nach der Umsetzung bei Raumtemperatur mit Dichlordiphenylsilan bildet sich so das ungeladene Monomer $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$ (**11**).



Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen ausschließlich Produktsignale. Trotz der Substitution des 1,3-Diols erfahren die Kohlenstoffatome des Cyclohexanringes nur einen sehr geringen Hochfeldshift. Charakteristischer hingegen ist die Resonanz bei $\delta = -30.1$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektren, die dem Zentralatom in **11** zugeordnet werden kann. Ähnlich verhält es sich, wenn Dichlordimethylsilan als Edukt verwendet wird. Die Verschiebungen der betreffenden Atome sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 2.22: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren toluolischer Lösungen von **10**, Ph_2SiCl_2 bzw. Me_2SiCl_2 , py im Verhältnis 1:1:2.2. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu **10** sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1/C3	C2	C4/C6	C5	Si
10	73.6	61.9	68.5	68.8	
11	71.9	61.8	68.3	66.2	-30.1
$\Delta\delta$	-1.7	-0.1	-0.2	-2.6	
Me_2SiR	71.9	61.9	67.6	66.1	-0.1
$\Delta\delta$	-1.7	0	-0.9	-2.7	

R: 1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-InsH₋₂.

11 kristallisiert solvensfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Vier ungeladene, monomere Moleküle befinden sich in der Elementarzelle. Neben zwei Phenylresten binden die beiden axial-ständigen, deprotonierten Hydroxygruppen an das Siliciumatom. Die größte Abweichung bezüglich der tetraedrischen Umgebung am Siliciumatom erfährt der um 4.21° gestauchte Winkel O4-Si-O6. Der neugebildete

2 Ergebnisse

Chelatsechseck besitzt eine Bootkonformation (Faltungparameter [78]: Si-O4-C41-C51-C61-O6: $Q = 0.681(2)$ Å, $\theta = 80.29(19)^\circ$). Charakteristische Winkel und Abstände in **11** sind wie folgt:

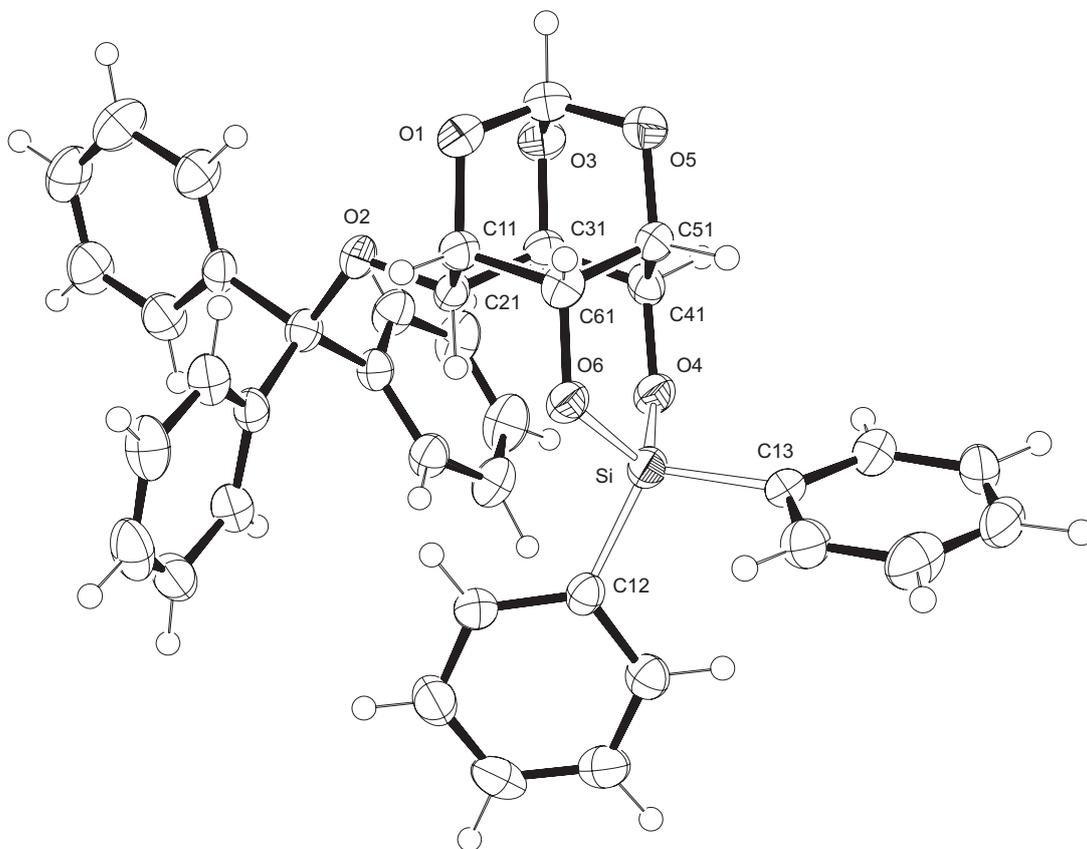


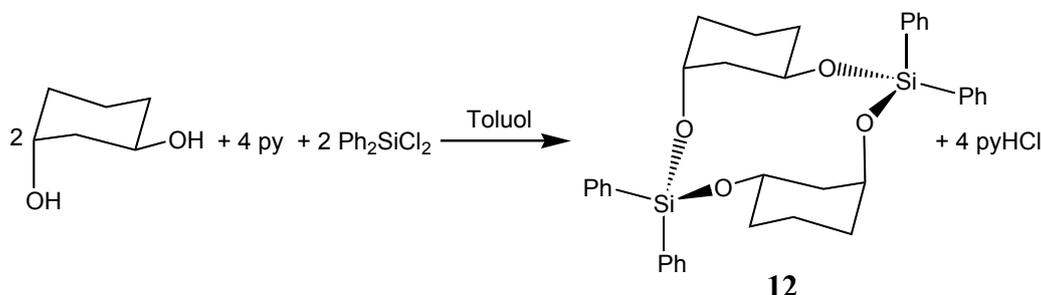
Abbildung 2.18: ORTEP-Darstellung von **11**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.23: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in **11**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O4	1.6435(18)	O4-Si-O6	105.26(9)	O6-Si-C12	108.45(11)
Si-O6	1.648(2)	O4-Si-C12	110.92(11)	O6-Si-C13	112.52(11)
Si-C12	1.844(2)	O4-Si-C13	108.87(10)	C12-Si-C13	110.70(11)
Si-C13	1.855(2)	Si-O4-C41	121.05(17)	Si-O6-C61	120.77(16)

2.3.4 Das Dimer $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$

Unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagiert ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-1,3-Cyclohexandiol mit Dichlordiphenylsilan bei Raumtemperatur. Nur das dimere Produkt $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (**12**) lässt sich als kristalliner Feststoff gewinnen, so dass folgende Gleichung aufgestellt werden kann.



trans-1,3-Cyclohexandiol besitzt eine äquatorial- und eine axial-ständige Hydroxygruppe. Dieses Strukturmotiv ermöglicht die Ausbildung eines Zwölfringes, in dem die Substituenten das Zentralatom nahezu tetraedrisch umgeben. Die ^{13}C -NMR-Signale der Kohlenstoffatome dieser Hauptspezies sind im Vergleich zum Edukt um bis zu $\Delta\delta = 7.0$ ppm ins Hoch- bzw. Tieffeld verschoben. Die Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt bei $\delta = -35.9$ ppm. Allerdings lassen sich in den Spektren auch Signale von siliciumhaltigen Nebenprodukten erkennen. Diese sind auf Reaktionen mit *cis*-1,3-Cyclohexandiol zurückzuführen.

Tabelle 2.24: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren toluolischer Lösungen von *cis/trans*-1,3-Chxd, py und von *cis/trans*-1,3-Chxd, Ph_2SiCl_2 , py im Verhältnis 1:1:2.2. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu *trans*-1,3-Chxd sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1/C3	C2	C4/C6	C5	Si
<i>trans</i> -1,3-Chxd	65.3	42.4	33.8	18.6	
12	68.3	35.4	31.3	14.6	-35.9
$\Delta\delta$	3.0	-7.0	-2.5	-4.0	

12 kristallisiert solvensfrei in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn*. Vier Moleküle sind in der Elementarzelle enthalten. In dieser dimeren Verbindung verbrücken die Alkylen-1,3-dioxyfragmente die beiden Siliciumatome. Die Anordnung um die Zentralatome ist nahezu tetraedrisch. Die Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich und sind, ebenso wie die Winkel, in Tabelle 2.25 auf der nächsten Seite aufgelistet. Die Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings besitzen eine kaum verzerrte

2 Ergebnisse

Sesselkonformation (Faltungsparameter [78]: C1-C2-C3-C4-C5-C6: $Q = 0.573(5)$ Å, $\theta = 176.18(48)^\circ$).

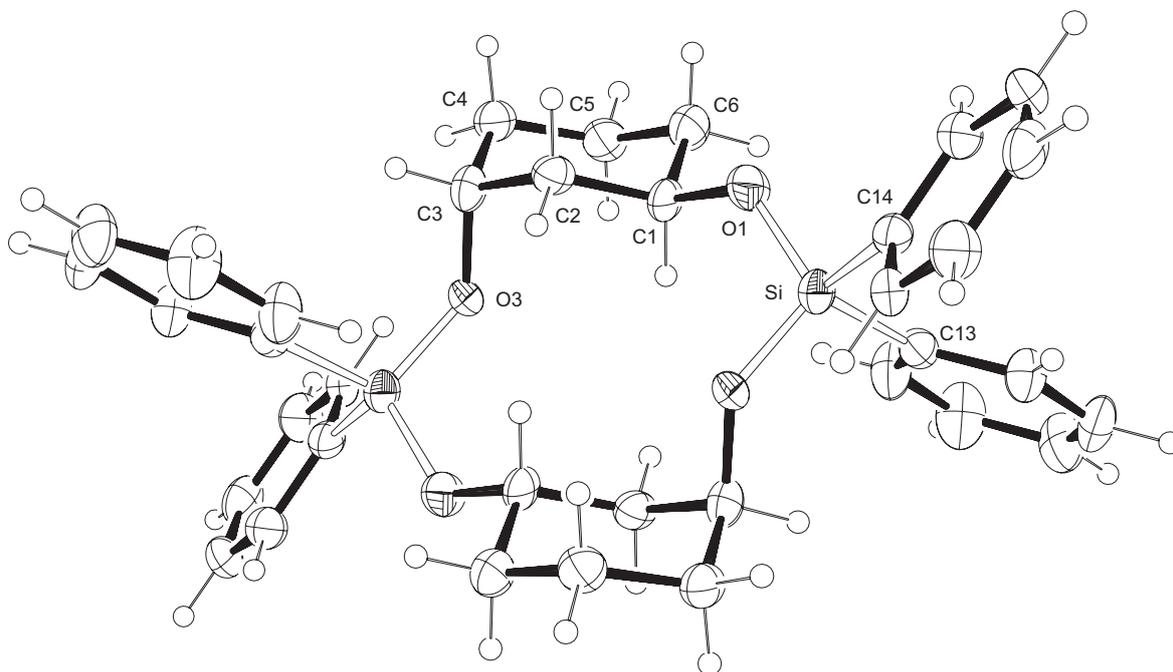


Abbildung 2.19: ORTEP-Darstellung von **12**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

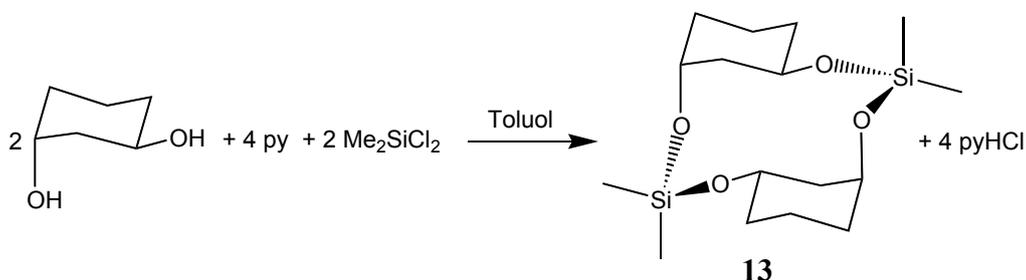
Tabelle 2.25: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in **12**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O1	1.630(3)	O1-Si-C13	112.72(19)	C13-Si-C14	109.7(2)
Si-O3 ⁱ	1.619(3)	O1-Si-C14	105.32(18)	C13-Si-O3 ⁱ	108.91(19)
Si-C13	1.859(5)	O1-Si-O3 ⁱ	110.61(16)	C14-Si-O3 ⁱ	109.45(18)
Si-C14	1.854(5)	Si-O1-C1	123.9(3)	C3-O3-Si ⁱ	129.2(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1-x, 1-y, -z$.

2.3.5 Das Dimer $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$

Verwendet man unter gleichen Bedingungen Dichlordimethylsilan anstelle von Dichlordiphenylsilan, so lässt sich auch hier das dimere Produkt $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (**13**) kristallin isolieren.



Die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen ausschließlich vierfach koordiniertes Silicium. Die Resonanz bei $\delta = -35.9$ ppm kann dem dimeren Produkt zugeordnet werden. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Cyclohexanringes weisen ähnliche Werte wie diejenigen in Verbindung **12** auf.

Tabelle 2.26: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren toluolischer Lösungen von *cis/trans*-1,3-Chxd, py und von *cis/trans*-1,3-Chxd, Me_2SiCl_2 , py im Verhältnis 1:1:2.2. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu *trans*-1,3-Chxd sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1/C3	C2	C4/C6	C5	Si
<i>trans</i> -1,3-Chxd	65.3	42.4	33.8	18.6	
13	67.4	35.2	31.7	14.6	-8.6
$\Delta\delta$	2.1	-7.2	-2.1	-4.0	

13 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle beinhaltet zwei dimere Moleküle, deren Atome eine vergleichbare räumliche Anordnung wie in **12** besitzen. Die Siliciumatome sind nahezu tetraedrisch von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen umgeben. Die Cyclohexanringe der verbrückenden Alkylen-1,3-dioxyeinheiten liegen in annähernd idealer Sesselkonformation vor (Faltungsparemeter [78]: C1-C2-C3-C4-C5-C6: $Q = 0.5719(16)$ Å, $\theta = 3.04(16)^\circ$). Die charakteristischen Strukturdaten sind in Tabelle 2.27 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

2 Ergebnisse

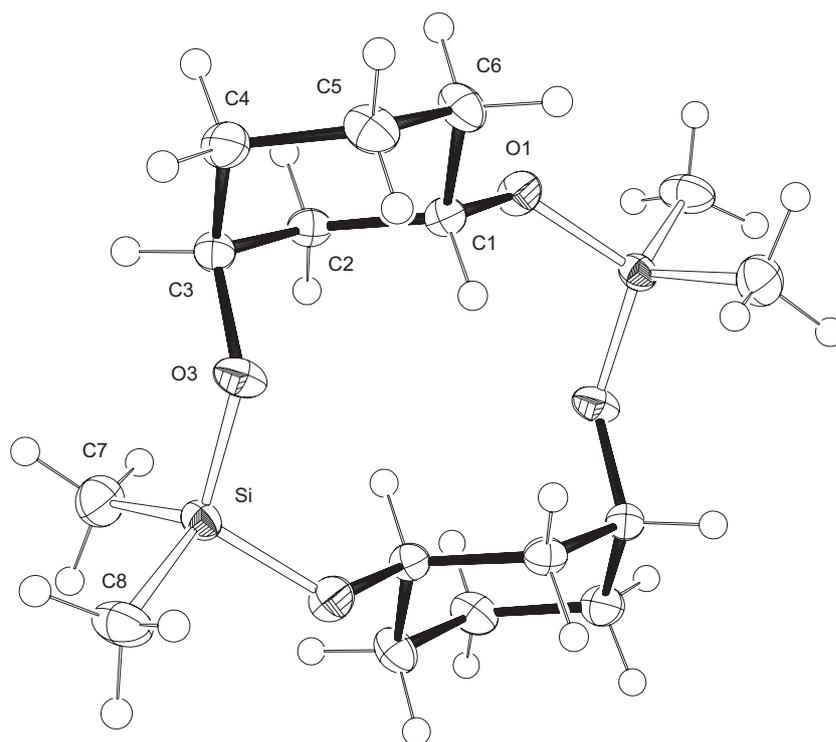


Abbildung 2.20: ORTEP-Darstellung von **13**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

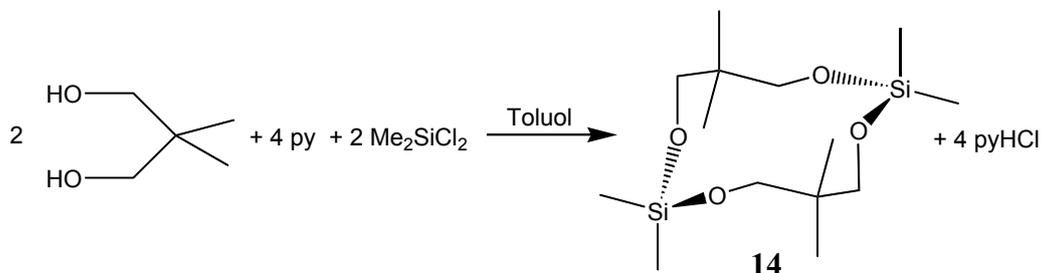
Tabelle 2.27: Abstände (Å) und Winkel (°) in **13**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si-O1	1.6393(10)	O1-Si-C7	110.36(7)	C7-Si-C8	113.29(8)
Si-O3 ⁱ	1.6342(10)	O1-Si-C8	103.77(7)	C7-Si-O3 ⁱ	110.77(7)
Si-C7	1.8544(19)	O1-Si-O3 ⁱ	110.25(6)	C8-Si-O3 ⁱ	108.16(7)
Si-C8	1.8468(16)	Si-O1-C1	124.32(9)	C3-O3-Si ⁱ	130.03(9)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$.

2.3.6 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol als Ligand

Nach der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol mit Dichlordimethylsilan bei Raumtemperatur in Toluol bildet sich u.a. das dimere Produkt $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{2,2-Me}_2\text{-1,3-PrpdH}_2)\}_2$ (**14**).



^{29}Si -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen neben dem Signal von **14** bei $\delta = -4.8$ ppm eine weitere Resonanz bei $\delta = -0.9$ ppm, die einer monomeren Verbindung zugeschrieben werden kann. Der Unterschied zwischen den Verschiebungen beruht auf der sich ändernden Abschirmung der Zentralatome, die vom Si-O-C-Winkel im Heterocyclus abhängt. Außerdem ist durch den stumpferen Winkel im Zwölfiring die Ringspannung herabgesetzt, so dass bevorzugt **14** aus der toluolischen Lösung kristallisiert.

Die Strukturlösung von **14** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Acht Moleküle sind in der Elementarzelle enthalten. In der dimeren Verbindung verbrücken die Alkylen-1,3-dioxyeinheiten die beiden Siliciumatome. An diese sind zusätzlich jeweils zwei Methylreste gebunden. Die Bindungswinkel und -längen entsprechen den gewöhnlichen Werten und sind in Tabelle 2.28 auf der nächsten Seite aufgeführt.

2 Ergebnisse

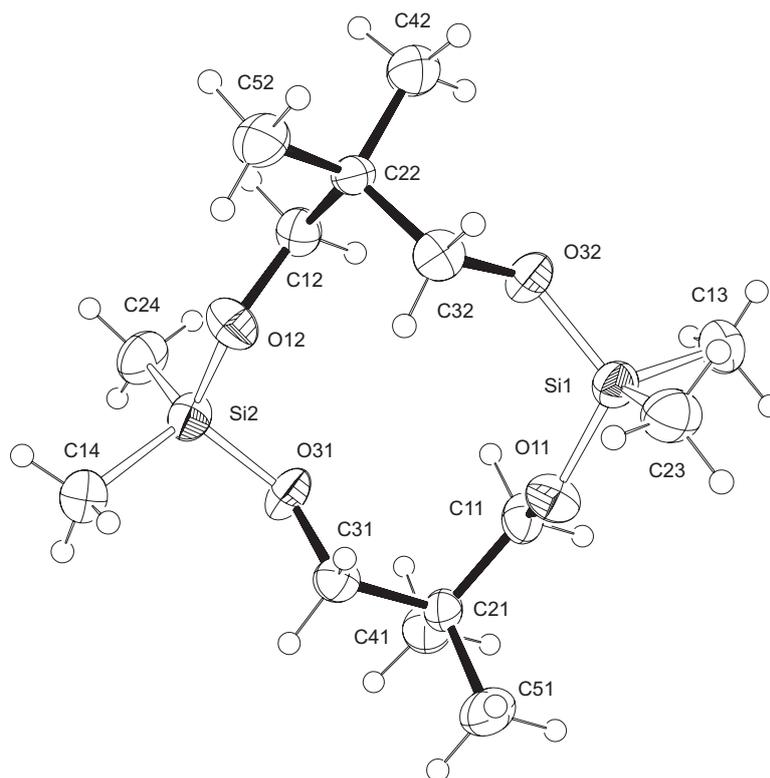


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung von **14**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.28: Abstände (Å) und Winkel (°) in **14**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si1-O11	1.627(3)	O11-Si1-O32	112.03(12)	O32-Si1-C13	104.0(2)
Si1-O32	1.634(2)	O11-Si1-C13	110.5(2)	O32-Si1-C23	111.4(2)
Si1-C13	1.837(5)	O11-Si1-C23	104.42(19)	C13-Si1-C23	114.7(2)
Si1-C23	1.833(5)	Si1-O11-C11	124.6(2)	Si1-O32-C32	124.5(2)
Si2-O12	1.632(3)	O12-Si2-O31	111.43(13)	O31-Si2-C14	110.6(2)
Si2-O31	1.632(3)	O12-Si2-C14	104.5(2)	O31-Si2-C24	104.6(2)
Si2-C14	1.838(5)	O12-Si2-C24	111.6(2)	C14-Si2-C24	114.3(2)
Si2-C24	1.823(5)	Si2-O12-C12	125.1(2)	Si2-O31-C31	125.0(2)

2 Ergebnisse

Verwendet man Ph_2SiCl_2 als Edukt, bewirken die sterisch anspruchsvolleren Phenylreste eine Verringerung der Neigung zur Dimerisierung. Das ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = -29.3$ deutet auf die Bildung einer monomeren Spezies hin, die allerdings nicht als kristalliner Feststoff gewonnen werden konnte. Die Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren sind zusätzlich aufgeführt.

Tabelle 2.29: Verschiebungen (δ/ppm) der Signale in den ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren toluolischer Lösungen von 2,2-Me₂-1,3-Prpd und von 2,2-Me₂-1,3-Prpd, Me₂SiCl₂ bzw. Ph₂SiCl₂, py im Verhältnis 1:1:2.2. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu 2,2-Me₂-1,3-Prpd sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	CH ₃	C	C-O	Si
2,2-Me ₂ -1,3-Prpd	20.2	35.2	70.0	
14	20.4	35.9	69.8	-4.8
$\Delta\delta$	0.2	0.7	-0.2	
Me ₂ SiR	20.7	33.9	72.4	-0.9
$\Delta\delta$	0.5	-1.3	2.4	
Ph ₂ SiR	20.6	34.0	73.1	-29.3
$\Delta\delta$	0.4	-1.2	3.1	

R: 2,2-Me₂-1,3-PrpdH₋₂.

2.3.7 Umsetzungen mit Polyolen

Die Darstellung von Oxasilacycloalkanen aus 1,3-Propandiol und 1,3,5-*O*-Methylidin-*myo*-inosit verläuft unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben. Nach der Zugabe der chlorierten Organysilane Ph_2SiCl_2 und Me_2SiCl_2 lassen sich monomere Verbindungen, unter Ausbildung von Chelatsechsringen, anhand der unten aufgeführten ^{29}Si -NMR-Signale in der Reaktionslösung nachweisen. Weiter ins Hochfeld verschobene Resonanzen ähnlicher Intensität deuten auf das Vorhandensein von dimeren Produkten hin. Desweiteren treten bei den Umsetzungen auch Polymere auf, deren Anteil bis zu 30% ausmachen kann. Aufgrund der Produktgemische können die Signale der ^{13}C -NMR-Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden. Allerdings erfahren die Kohlenstoffatome durch die Koordination der deprotonierten Hydroxygruppen am Silicium nur eine geringe Verschiebung im Vergleich zum freien Polyol.

Tabelle 2.30: Verschiebungen (δ/ppm) der Signale in den ^{29}Si -NMR-Spektren toluolischer Lösungen von 1,3-Prpd bzw. 1,3,5-*O*-CH-*myo*-Ins, Ph_2SiCl_2 , py im Verhältnis 1:1:2.2.

	$\text{Ph}_2\text{Si}(1,3\text{-PrpdH}_{-2})$	$\{\text{Ph}_2\text{Si}(1,3\text{-PrpdH}_{-2})\}_2$	Ph_2SiR	$(\text{Ph}_2\text{SiR})_2$
Si	-28.8	-32.6	-29.2	-33.5

R: 1,3,5-*O*-CH-*myo*-InsH $_{-2}$.

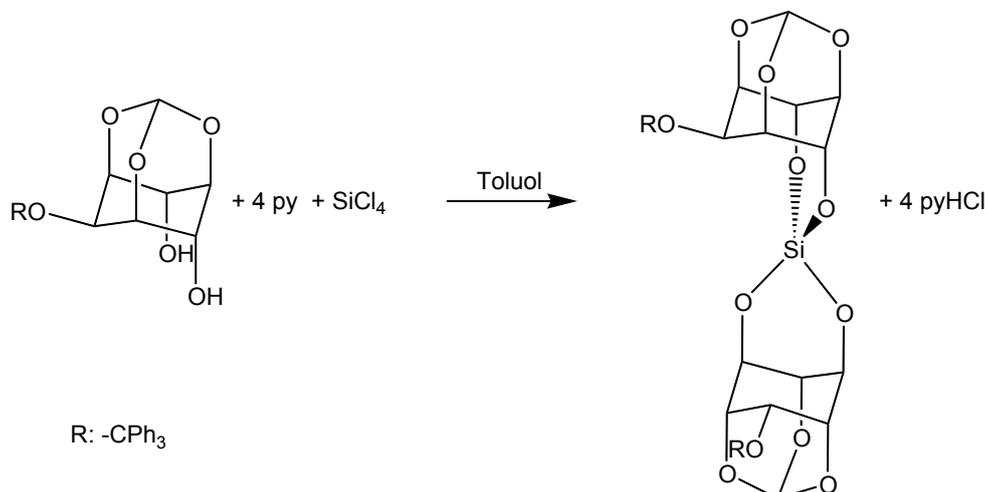
Tabelle 2.31: Verschiebungen (δ/ppm) der Signale in den ^{29}Si -NMR-Spektren toluolischer Lösungen von 1,3-Prpd bzw. 1,3,5-*O*-CH-*myo*-Ins, Me_2SiCl_2 , py im Verhältnis 1:1:2.2.

	$\text{Me}_2\text{Si}(1,3\text{-PrpdH}_{-2})$	$\{\text{Me}_2\text{Si}(1,3\text{-PrpdH}_{-2})\}_2$	Me_2SiR	$(\text{Me}_2\text{SiR})_2$
Si	-0.1	-4.8	0.5	-2.8

R: 1,3,5-*O*-CH-*myo*-InsH $_{-2}$.

2.3.8 Der Spiroester Si(1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-InsH₋₂)₂

Der Abstand der axial positionierten Hydroxygruppen in 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit (**10**) ermöglicht die Bildung eines spirocyclischen Kieselsäureesters mit einer nahezu idealen tetraedrischen Umgebung am Zentralatom. Nach der Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid bei Raumtemperatur kristallisiert Si(1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-InsH₋₂)₂ · 3 C₆H₈ (**15**) aus der toluolischen Lösung.



Das Signal im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei $\delta = -85.5$ ppm ist aufgrund der räumlichen Anordnung der Substituenten am Silicium im Vergleich zu Tetramethoxysilan ($\delta = -78.4$ ppm) nur geringfügig ins Hochfeld verschoben. Die Lage der ¹³C-NMR-Resonanzen der gebundenen Alkylen-1,3-dioxyfragmente gegenüber dem freien 1,3-Diol ändert sich nur unwesentlich.

Tabelle 2.32: Verschiebungen (δ /ppm) der Signale in den ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren einer toluolischen Lösung von **10**, Siliciumtetrachlorid, py im Verhältnis 2:1:4.4. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu **10** sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufweisen und somit von Kohlenstoffatomen stammen, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fettgedruckt.

	C1/C3	C2	C4/C6	C5	Si
10	73.6	61.9	68.5	68.8	
15	71.6	60.7	68.4	65.5	-85.5
$\Delta\delta$	-2.0	-1.2	-0.1	-3.3	

Die Strukturlösung von **15** erfolgt in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben zwei Monomeren umfasst die Elementarzelle auch sechs Moleküle Toluol. Das Zentralatom ist vierfach koordiniert und bindet zwei Alkylen-1,3-dioxyeinheiten. Ähnlich wie in **11** sind die O-Si-O-Winkel innerhalb der Chelatsechsringe um bis zu 3.17°

2 Ergebnisse

kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Beide Silacyclen liegen in einer leicht verzerrten Briefumschlagform vor (Faltungparameter [78]: Si-O41-C41-C51-C61-O61: $Q = 0.523(6) \text{ \AA}$, $\theta = 48.45(52)^\circ$; Si-O42-C42-C52-C62-O62: $Q = 0.503(6) \text{ \AA}$, $\theta = 48.00(57)^\circ$). Weitere Strukturdaten wie Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 2.3.8 aufgeführt.

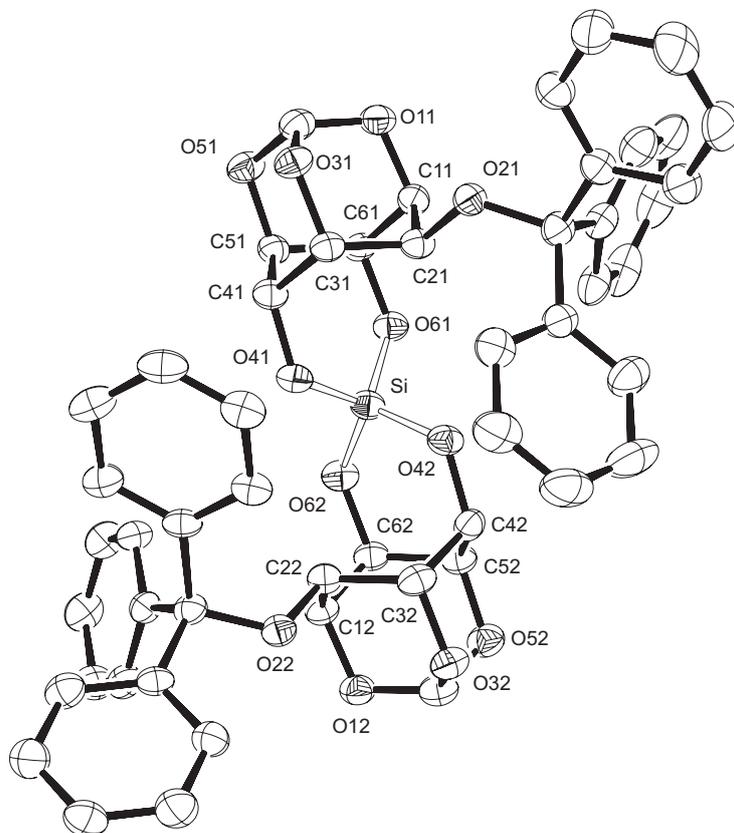


Abbildung 2.22: ORTEP-Darstellung von **15**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.33: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **15**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

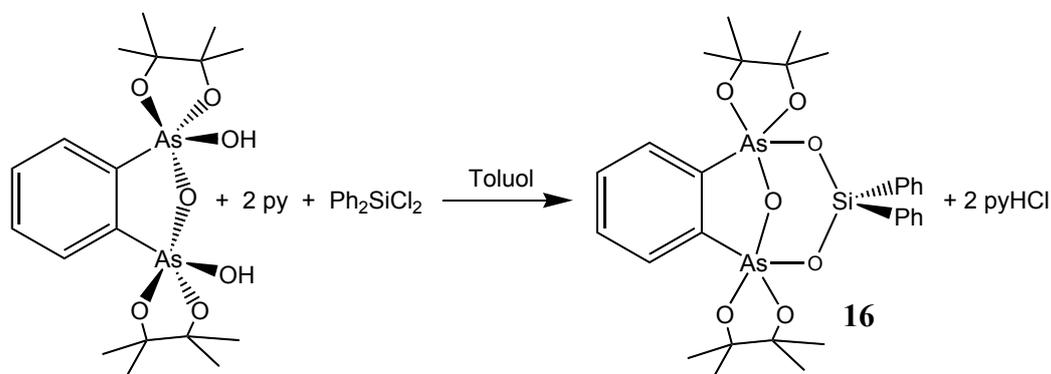
	Abstände		Winkel		Winkel
Si-O41	1.622(4)	O41-Si-O61	106.93(19)	O42-Si-O62	106.3(2)
Si-O61	1.621(3)	O41-Si-O42	108.89(19)	O42-Si-O61	112.35(18)
Si-O42	1.624(3)	O41-Si-O62	112.5(2)	O61-Si-O62	109.9(2)
Si-O62	1.617(4)	Si-O41-C41	124.2(3)	Si-O42-C42	124.0(4)
		Si-O61-C61	123.5(3)	Si-O62-C62	124.7(3)

2.4 Das Arsinosiloxan $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$

Bislang sind nur wenige Arsinosiloxane strukturell charakterisiert. Die gezielte Modifikation von Kunststoffen, insbesondere von Siliconen, war Anlass für die Synthese neuer Heterosiloxane, die eine As-O-Si-Bindung als Strukturelement aufweisen. Aufgrund der toxischen Eigenschaften von Arsenverbindungen wurde außerdem auch der Einsatz von Arsinosiloxanen als potentiell Schädlingsbekämpfungsmittel nicht für unmöglich gehalten. Arsen in der Oxidationsstufe +III ist dreibindig, As(V)-Verbindungen lassen eine vier- oder fünffache Koordination am Zentralatom zu. [91–98]

In den vorherigen Abschnitten konnten die Strukturen einiger neutraler Oxasilacycloalkane im Festkörper aufgeklärt werden. Inwieweit diese Erkenntnisse sich auf ähnlich aufgebaute Systeme übertragen lassen, soll im Folgenden untersucht werden. Anstelle eines 1,3-Diols tritt dabei $\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$, dessen Hydroxygruppen vergleichbar weit voneinander entfernt sind.

Die Umsetzung mit chlorierten Organylsilanen erfolgt ebenfalls im aprotischen Lösemittel Toluol bei Raumtemperatur für 16 h. Nach der Umsetzung mit Me_2SiCl_2 als Edukt lässt sich ausschließlich eine monomere Verbindungen in Lösung anhand des ^{29}Si -NMR-Signals bei $\delta = -0.9$ ppm nachweisen. Ersetzt man zwei Methyl- durch Phenylgruppen, so verschiebt sich die Siliciumresonanz des Monomeren ($\delta = -30.4$ ppm) ins Hochfeld. Damit lässt sich die Reaktion wie folgt formulieren.



Die Strukturlösung von **16** erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Zwei Moleküle sind in der Elementarzelle enthalten. Zwei Bindungsstellen am Silicium werden von Phenylresten belegt. Die nahezu ideal tetraedrische Umgebung am jeweiligen Zentralatom komplettieren die deprotonierten Hydroxygruppen am Arsen, wobei sich ein Chelatsechsring bildet, der in einer verzerrten Bootkonformation vorliegt. Die Silicium-Sauerstoff-Abstände zeigen keine Besonderheiten. Die Si-O-As-Winkel betragen zwischen 121.8° und 123.6° , und spiegeln die Lage des ^{29}Si -NMR-Signals (bei $\delta = -30.4$ ppm) wider.

2 Ergebnisse

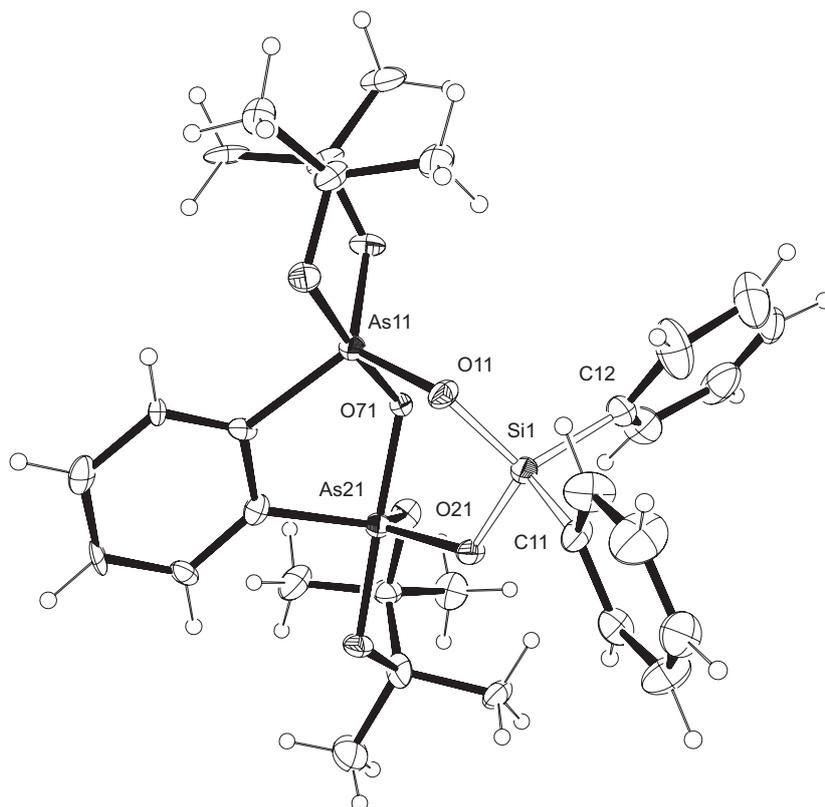


Abbildung 2.23: ORTEP-Darstellung von **16**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Faltungsparameter [78] $As1n-O1n-Sin-O2n-As2n-O7n$: $Q = 0.928(7) \text{ \AA}$, $\theta = 77.45(43)^\circ$ ($n = 1$), $Q = 0.928(7) \text{ \AA}$, $\theta = 78.40(43)^\circ$ ($n = 5$).

Tabelle 2.34: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in **16**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle(n).

Abstände		Winkel		Winkel	
Si1-O11	1.661(9)	O11-Si1-O21	110.0(5)	O21-Si1-C11	105.2(6)
Si1-O21	1.662(10)	O11-Si1-C11	105.8(5)	O21-Si1-C12	114.0(6)
Si1-C11	1.833(15)	O11-Si1-C12	113.1(6)	C11-Si1-C12	108.1(7)
Si1-C12	1.858(16)	As11-O11-Si1	123.6(5)	As21-O21-Si1	122.2(5)
Si5-O15	1.659(10)	O15-Si5-O25	110.1(5)	O25-Si5-C15	103.8(6)
Si5-O25	1.668(9)	O15-Si5-C15	106.2(5)	O25-Si5-C16	115.2(5)
Si5-C15	1.866(14)	O15-Si5-C16	110.8(6)	C15-Si5-C16	110.1(6)
Si5-C16	1.874(13)	As15-O15-Si5	122.7(5)	As25-O25-Si5	121.8(5)

3 Diskussion

Wie sich in den Untersuchungen der letzten Jahre herausstellte sind Verbindungen, die eine 1,2-Diolfunktion als Strukturmerkmal besitzen, effiziente Chelatisierungsreagenzien für Silicium-Zentralatome. [60, 64, 73, 99–104] Ausschlaggebend für die Art der Komplexierung sind die Anordnung der Hydroxygruppen eines Liganden, der pH-Wert sowie das Lösemittel. Mehrere solcher Siliciumalkoxidverbindungen konnten charakterisiert werden. Mit diesem Wissen aus Röntgenstrukturanalysen ist die Voraussetzung geschaffen, spektroskopische Daten der entsprechenden Verbindungen in Lösung eindeutig zu interpretieren. Mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode gegeben, die Bindungsverhältnisse am Silicium abzuschätzen. Tetraedrisch koordinierte Siliciumverbindungen, abgesehen von halogenierten Silanen [105] und zwei SiO_2 -Modifikationen (Quarz und Cristobalit [106]), zeigen Resonanzen im Bereich von $\delta = 0$ ppm bis etwa $\delta = -80$ ppm. [105, 107] Eine fünffache Koordination am Silicium führt zu Signalen zwischen $\delta = -80$ ppm und $\delta = -140$ ppm. [60, 105, 107, 108] Silicatdianionen erzeugen Resonanzen von $\delta = -130$ ppm bis zu $\delta = -190$ ppm. [60, 71, 105, 108] Eine Komplexierung von Silicium, zum Beispiel durch Dirole, führt zu einer geringen Veränderung der Lage der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren. Trotz dieser signifikanten Unterschiede lässt sich keine charakteristische Verschiebung der jeweiligen Kohlenstoffatome ins Hoch- bzw. Tieffeld, der sogenannte „coordination induced shift“ (CIS), feststellen.

3.1 Zwei- und dreizählige Sauerstoffchelatligenanden an fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium

In Kapitel 2.1 werden Verbindungen beschrieben, in denen zwei *cis*-ständige Diolato-einheiten, deren O-C-C-O-Torsionswinkel maximal bis zu 22° reichen, Silicium komplexieren. Damit sind die ausgebildeten Chelatfünfringe annähernd planar. Innerhalb dieser Heterocyclen variiert der O-Si-O-Winkel zwischen 87 und 89° . Nimmt ein Phenyl- oder *p*-Tolylrest die fünfte Koordinationsstelle ein, liegen die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum im Bereich von $\delta = -85$ bis -90 ppm. Weiter ins Hochfeld verschoben ($\Delta\delta \approx 10$ ppm) sind die Resonanzen der Silicationen, die eine Methoxido- oder Hydroxidogruppe aufweisen. Jeweils ein bis drei Silicatspezies lassen sich beobachten. 2003 wurde von *Kinrade et al.* den drei ^{29}Si -Signalen des Silications $[(\text{HO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ eine monomere, eine dimere und eine trimere Verbindung zugeordnet. [109] Allerdings bilden sich vielmehr, wie auch später vom gleichen Autor berichtet wurde

[110], drei Isomere (*anti/anti*, *anti/syn*, *syn/syn*). 1999 konnte von Klüfers *et al.* die Struktur von einem der drei Isomere von $[(\text{HO})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ aufgeklärt werden. [64]

Im Falle der Phenylsilicate mit Anhydroerythritol lässt sich das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Spezies in Methanol durch Variation der Stöchiometrie beeinflussen. Aufgrund der unterschiedlichen Anordnung der Diolatoliganden ergeben sich auch verschiedene Signallagen im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Auffällig sind außerdem die Abweichungen der $\Delta\delta$ -Werte in den Spektren von $[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2]^-$ und $[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$. Die Kohlenstoffatome der Diolatoereinheit in $[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2]^-$ erfahren einen Hochfeldshift von 1 ppm im Vergleich zum freien Diol, wohingegen die entsprechenden ^{13}C -NMR-Signale in $[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ um 2 ppm in tieferem Feld liegen als die in unkomplexiertem Anhydroerythritol. Die Kohlenstoffatome der jeweiligen Silicationen in β -Stellung variieren ebenfalls in ihren $\Delta\delta$ -Werten, und zwar um 4 ppm. Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man allein den Rest R (R: OH, OMe, Ph) in $[\text{RSi}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}_{2,3}\text{H}_{-2})_2]^-$, der in apicaler Position am Silicium angeordnet ist, verändert. Obwohl zwei gleiche Chelatliganden komplexiert sind, lassen sich auch hier unterschiedliche Änderungen der ^{13}C -NMR-Verschiebungen bezüglich unkoordiniertem Me- β -D-Ribf feststellen. Reaktionen mit N-Glycosiden unter den gleichen Bedingungen führen zu keinen anderen Ergebnissen. Insofern ist es bedenklich, wie die publizierten Arbeiten von Lambert *et al.* vorschlagen, eine Komplexierung von Silicium durch Mono- und Disaccharide, anhand von charakteristischen $\Delta\delta$ -Werten zu belegen. [111] Die dort bestimmten CIS-Werte der einzelnen Kohlenstoffatome stammen aus Umsetzungen von alkalischen Silicatlösungen mit Anhydroerythritol. Allerdings wurden dabei CH- und CH₂-Gruppen in den abgebildeten ^{13}C -NMR-DEPT-Spektren verwechselt. Bleibt die fehlerhafte Zuordnung unberücksichtigt, ergeben sich scheinbar Anzeichen in den ^{13}C -NMR-Spektren, die auf die Bildung von Silicationen, mit zwei koordinierenden Furanoseeinheiten, hindeuten. Die ersten Silicationen mit Monosacchariden als Liganden wurden von Vogt [60] strukturell charakterisiert. NMR-Untersuchungen der aufgelösten kristallinen Produkte ergaben wiederum keine charakteristischen CIS-Werte für die entsprechenden Kohlenstoffatome. Unter Ausbildung von Chelatfünfringen wird das Isomer angereichert, das eine *cis*-ständige furanoide Dioleinheit aufweist. Eine der betreffenden Hydroxygruppen ist, aufgrund der größten Acidität, dabei immer diejenige am anomeren Kohlenstoffatom. Die furanoiden Ringe in $[\text{PhSiR}_2]^-$ (R: β -D-Araf_{1,2}H₋₂, β -D-Fruf_{2,3}H₋₂, α -D-Ribf_{1,2}H₋₂, α -D-Xylf_{1,2}H₋₂, α -D-Xulf_{2,3}H₋₂) sind jeweils *anti* zum Phenylrest angeordnet. Mit der isolierten Verbindung $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}_{2,3}\text{H}_{-2})_2]$ (5) wurde gezeigt, dass sich auch mit Monosacchariden *anti/syn*-Isomere bilden können. Die Ergebnisse aus Umsetzungen mit den Disacchariden Palatinose und Lactulose, die eine der Fructose analoge Teilstruktur beinhalten, fügen sich nahtlos in die bisher gewonnenen Erkenntnisse ein. Auch hier sind zwei Konfigurationsisomere (*anti/anti* u. *anti/syn*) in Lösung vorhanden. Allerdings ist

zu bemerken, dass sich die Signale in den entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren nicht vollständig zuordnen lassen. Problematisch dabei ist, dass aufgrund der ähnlichen Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die Resonanzen teilweise überlagert sind.

Neben *cis*-ständigen 1,2-Diolen sind auch andere Struktur motive, wie sie beispielsweise im Bis[citrato(3-)- $\text{O}^1, \text{O}^3, \text{O}^6$]silicat wiederzufinden sind, in der Lage, im alkalischen Milieu, Silicium zu komplexieren. $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (7) ist die zweite strukturell charakterisierte Verbindung, in der zwei dreizählige Sauerstoffliganden Silicium sechsfach koordinieren. In 7 variieren die Si-O-Bindungslängen nur minimal und liegen zwischen 1.782(2) Å und 1.805(2) Å. Im Gegensatz dazu reichen die Abstände zwischen Silicium und Sauerstoff im Bis[citrato(3-)- $\text{O}^1, \text{O}^3, \text{O}^6$]silicat von 1.7163(10) Å bis zu 1.8116(10) Å. [67] In beiden Silicatdianionen ist das Zentralatom nahezu ideal oktaedrisch umgeben. Das Bis[citrato(3-)- $\text{O}^1, \text{O}^3, \text{O}^6$]silicat lässt sich über zwei ähnliche Synthesewege darstellen. Dabei ist das aprotische Lösemittel der Wahl entweder Acetonitril oder Tetrahydrofuran. Einkristalle von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ hingegen konnten aus wässrigem Milieu isoliert werden.

Alle genannten siliciumhaltigen Verbindungen, ebenso wie vermeintlich hydrolyseunempfindliche, zwitterionische Silicate [112, 113] neigen bei einem pH-Wert kleiner oder gleich acht zur Hydrolyse. [114, 115]

3.2 Strukturen und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von Alkylendioxysilanen

Unter physiologischen Bedingungen werden die Silicate mit 1,2-Diolato- bzw. 1,3,5-Triolatoliganden hydrolysiert. Unter diesem Aspekt wird das Augenmerk auf elektrisch neutrale Alkylendioxysilane gerichtet um zu klären, inwieweit diese eine mögliche Rolle beim Transport von Silicium in Organismen spielen könnten. Zur Darstellung solcher Siliciumverbindungen dienen in dieser Arbeit neben 1,2-Ethandiol vor allem 1,3-Diole. Der Vorteil im Vergleich zu Kohlenhydraten liegt darin, dass aufgrund der Verringerung der funktionellen Gruppen auch die Reaktionsmöglichkeiten sinken. Dies erleichtert eine eindeutige Charakterisierung der Produkte, die ihrerseits wiederum Rückschlüsse auf kompliziertere Systeme zulassen sollten. Zusätzlich sind im Falle von Ph_2SiCl_2 und Me_2SiCl_2 zwei Bindungsstellen am Silicium besetzt, so dass dadurch auch die Ausbildung von polymeren Verbindungen zurückgedrängt ist.

In strukturell analysierten, monomeren Oxasilacycloalkanen, mit zwei Phenylresten am Zentralatom liegt der O-C-C-O-Torsionswinkel der gebundenen Alkylen-1,2-dioxyeinheiten nahe 0° . Der O-Si-O-Winkel des Chelatfünfringes wie beispielsweise in $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})$ weicht mit etwa 97° relativ stark vom idealen Tetraederwinkel ab (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 56). Die Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz beträgt $\delta = -1.4$ ppm. Aufgrund der ähnlichen Lage des ^{29}Si -NMR-Signals von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-}$

CptdH₋₂) bei $\delta = -3.7$ ppm sollten auch die Bindungsverhältnisse am Zentralatom dementsprechend sein. Allerdings konnte nur das Dimer $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}$ kristallin isoliert werden. [60] Der durchschnittliche O-Si-O-Winkel in den Silacyclen dieser Verbindung beträgt etwa 113° . Mit der Annäherung des O-Si-O-Winkels an den idealen Tetraederwinkel sinkt gleichzeitig auch die Ringspannung im ausgebildeten zehngliedrigen Ring des Dimeren im Vergleich zum Chelatfünfring der monomeren Verbindung. Vor allem *Cragg* und *Lane* beschrieben in mehreren Arbeiten den Zusammenhang zwischen Ringgröße bzw. Ringspannung und den Lagen der ²⁹Si-NMR-Signale siliciumhaltiger Heterocyclen. [82, 85, 88] In Lösung lässt sich so der Polymerisationsgrad wie beispielsweise der in Tabelle 3.1 auf der nächsten Seite erwähnten Verbindungen mit Hilfe der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie eindeutig anhand der unterschiedlichen Verschiebungen von ungefähr $\Delta\delta \approx 30$ ppm zwischen Monomeren und Dimeren bestimmen.

Bei Alkylen-1,3-dioxysilanen ist der Unterschied der Signallagen in den ²⁹Si-NMR-Spektren wesentlich geringer. Silicium in Chelatsechsringen wie in $\text{Ph}_4\text{Si}_2(\text{PentH}_{-4})$ (9) oder $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$ (11) verursacht Resonanzen zwischen $\delta = -26.8$ ppm und $\delta = -30.1$ ppm. Wohingegen die über Alkylen-1,3-dioxyfragmente verbrückten Siliciumatome in $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})_2\}$ (12), einen Hochfeldshift von $\delta = -35.9$ ppm erfahren.

Generell lässt sich im Bereich um $\delta = -30$ ppm des ²⁹Si-NMR-Spektrums (vgl. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, $\delta = -28.4$ ppm) [108] tetraedrisch koordiniertes Silicium, an das zwei Phenyl- und zwei Alkoxyreste gebunden sind, nachweisen. Ausschlaggebend für die Verschiebung ist dabei weniger der ausgebildete O-Si-O-Winkel im Heterocyclus. Vielmehr lässt sich die Abschirmung am Zentralatom mit dem mittleren Si-O-C-Winkel in Verbindung bringen. Eine Verkleinerung dieses Winkels, scheint demnach eine geringere Verschiebung ins Hochfeld nach sich zu führen. Allerdings kann dies nicht als genereller Trend bezüglich all der in den Tabellen 3.1 und 3.2 aufgeführten Substanzen aufgefasst werden. Alkylen-1,2-dioxysilane müssen demnach getrennt von 1,3-Diolderivaten betrachtet werden.

Ersetzt man die Phenylreste am Silicium durch Methylgruppen, lassen sich prinzipiell die gleichen Beobachtungen machen. Die Resonanzen in den ²⁹Si-NMR-Spektren der Monomere oder Dimere treten in einem Bereich von etwa $\delta = 0$ bis -10 ppm auf (siehe Tabelle 3.3 auf Seite 57).

Bisher sind nur wenige spirocyclische Kieselsäureester strukturell charakterisiert. Die in Tabelle 3.4 auf Seite 57 aufgeführten Orthoester aus Umsetzungen mit 1,2-Diolen bilden fünfgliedrige Heterocyclen aus. Dabei ist das Zentralatom verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die ²⁹Si-NMR-Signale liegen im Bereich von $\delta = -40$ ppm. [60] Der in dieser Arbeit isolierte Spiroester **15** ist die erste strukturell charakterisierte Verbindung, in der Silicium unter Ausbildung von Chelatsechsringen an zwei Alkylen-1,3-dioxyeinheiten gebunden ist. Aus den ¹³C-NMR-Spektren geht hervor, dass die Kohlenstoffatome in **15** eine ähnliche Verschiebung wie diejeni-

3 Diskussion

gen des freien 1,3-Diols erfahren. Auffällig bei **15** ist der vergleichsweise große Si-O-C-Winkel, dessen Mittelwert bei ungefähr 124° liegt. Auch die Lage der Resonanz im ²⁹Si-NMR-Spektrums bei $\delta = -85.5$ ppm deutet auf ähnliche Bindungsverhältnisse am Silicium hin, wie sie beispielsweise auch in den aufgeführten acyclischen Orthoestern bzw. der Orthokieselsäure zu finden sind. Trotz der Hydrolyseempfindlichkeit von **15** scheint demnach auch eine Komplexierung von Silicium durch 1,3-Diolfragmente bestimmter Polyole wie beispielsweise Mono-, Di- oder Polysaccharide unter physiologischen Bedingungen nicht ganz ausgeschlossen. Allerdings dürften solche Zucker-Silicium-Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie schwer zu detektieren sein, da nur sehr geringe Veränderungen der Verschiebungen der ¹³C- und der ²⁹Si-NMR-Signale zu erwarten sind.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Strukturdaten und ²⁹Si-NMR-Verschiebungen (δ /ppm) phenylsubstituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane aus 1,2-Diolen. Die durchschnittlichen Bindungswinkel (°) sind auf die erste Dezimalstelle gerundet.

5-Ring	10-Ring	²⁹ Si	Si-O-C	O-Si-O
Ph ₂ Si(AnErytH ₋₂) [60]		-1.4	112.3	97.0
Ph ₂ Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂) [60]		-3.7		
	{Ph ₂ Si(EthdH ₋₂)} ₂ (8)	-32.3	124.7	112.5
	{Ph ₂ Si(<i>cis</i> -ChxdH ₋₂)} ₂ [60]	-34.4	125.1	112.0
	{Ph ₂ Si(<i>cis</i> -CptdH ₋₂)} ₂ [60]		126.0	112.5
	{Ph ₂ Si(<i>rac-trans</i> -ChxdH ₋₂)} ₂ [60]	-35.2	128.4	113.2

Tabelle 3.2: Ausgewählte Strukturdaten und ²⁹Si-NMR-Verschiebungen (δ /ppm) phenylsubstituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane aus 1,3-Diolen. Die durchschnittlichen Bindungswinkel (°) sind auf die erste Dezimalstelle gerundet.

6-Ring	12-Ring	²⁹ Si	Si-O-C	O-Si-O
Ph ₄ Si ₂ (PentH ₋₄) (9)		-26.8	119.5	106.4
Ph ₂ Si(1,3-PrpdH ₋₂)		-28.8		
Ph ₂ SiR ¹		-29.2		
Ph ₂ SiR ²		-29.3		
Ph ₂ SiR ³ (11)		-30.1	120.9	105.3
	{Ph ₂ Si(1,3-PrpdH ₋₂)} ₂	-32.6		
	(Ph ₂ SiR ¹) ₂	-33.5		
	{Ph ₂ Si(<i>trans</i> -1,3-ChxdH ₋₂)} ₂ (12)	-35.9	126.6	110.6

R¹: 1,3,5-O-CH-*myo*-InsH₋₂; R²: 2,2-Me₂-1,3-PrpdH₋₂; R³: 1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-InsH₋₂.

3 Diskussion

Tabelle 3.3: Ausgewählte Strukturdaten und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) methyl-substituierter 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane aus 1,3-Diolen. Die durchschnittlichen Bindungswinkel ($^\circ$) sind auf die erste Dezimalstelle gerundet.

6-Ring	12-Ring	^{29}Si	Si-O-C	O-Si-O
Me_2SiR^1		0.5		
Me_2SiR^3		-0.1		
$\text{Me}_2\text{Si}(1,3\text{-PrpdH}_{-2})$		-0.1		
Me_2SiR^2		-0.9		
	$(\text{Me}_2\text{SiR}^1)_2$	-2.8		
	$\{\text{Me}_2\text{Si}(1,3\text{-PrpdH}_{-2})\}_2$	-4.8		
	$(\text{Me}_2\text{SiR}^2)_2$ (14)	-4.8	124.8	111.7
	$\{\text{Me}_2\text{Si}(\textit{trans}\text{-}1,3\text{-ChxdH}_{-2})\}_2$ (13)	-8.6	127.2	110.3

R¹: 1,3,5-O-CH-*myo*-InsH₋₂; R²: 2,2-Me₂-1,3-PrpdH₋₂; R³: 1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-InsH₋₂.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Strukturdaten und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) spirocyclischer Kieselsäureester und von Kieselsäure(derivaten). Die durchschnittlichen Bindungswinkel ($^\circ$) sind auf die erste Dezimalstelle gerundet.

	^{29}Si	Si-O-C	O-Si-O
$\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ [60]	-36.7	112.1	98.9
$\text{Si}(\text{Me}_4\text{EthdH}_{-2})_2$ [107]	-43.6	109.3	98.6
$\text{Si}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ [60]	-43.7	108.8	99.0
$\text{Si}(\text{OH})_4$ [116–118]	-71.8		
$\text{Si}(\text{OMe})_4$ [108]	-78.4		
$\text{Si}(\text{OEt})_4$ [108]	-82.4		
$\text{Si}(\text{On-Pr})_4$ [108]	-82.9		
SiR_2 (10)	-85.5	124.1	106.6
$\text{Si}(1,8\text{-DhnaphH}_{-2})_2$ [46]			109.5

R: 1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-InsH₋₂.

3.3 Arsinosiloxane

Die technische Anwendung von Siloxanen bzw. Siliconen ist äußerst vielfältig. In den 1950er und 1960er Jahren versuchte man diese zu modifizieren um neue Werkstoffe zu entwickeln. Dabei sollten unter anderem Elemente wie beispielsweise Arsen gezielt in das Si-O-Si-Grundgerüst eingebaut werden. Arsinosiloxane mit Arsen in der Oxidationsstufe +III sind hydrolyseempfindliche Substanzen, die leicht oxidiert werden. [91, 92] Die Darstellung von Arsinosiloxanen wie beispielsweise dem Monomeren $\text{Me}_2\text{AsOSiMe}_2$ erfolgt in einer Metathesereaktion von Dimethylchlorarsan mit Natriumtrimethylsilanolat. Daneben sind auch cyclische, mono-, di- und polymere Arsinosiloxane bekannt. [93–98] In Tris(trialkylsilyl)arsenaten(V) ist das Zentralatom von vier Liganden koordiniert. Zur Synthese dieser Verbindungen mit fünfwertigem Arsen werden Arsenate mit entsprechenden chlorierten Silanen oder aber mit Silanolen umgesetzt. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$ (**16**) ist das zweite strukturell charakterisierte Arsinosiloxan mit Arsen in der Oxidationsstufe +V, das fünffach koordiniert ist. Die Si-O-Bindungslängen betragen 1.659(10) Å und 1.668(9) Å. Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen liegen zwischen 1.833(15) Å und 1.874(13) Å. Das Siliciumatom ist von zwei Phenylresten und zwei Sauerstoffatomen nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Das ^{29}Si -NMR-Signal ist dementsprechend ins Hochfeld verschoben. Wiederum lässt sich die Resonanz bei $\delta = -30.4$ ppm mit dem ausgebildeten Si-O-As-Winkel von durchschnittlich 122.6° im Chelatsechsring in Verbindung bringen. Außerdem ist das vormals unlösliche arsenhaltige Edukt durch die Bildung von **16** nun auch in Lösung nachweisbar. Werden die Phenylgruppen durch Methylreste ersetzt, ist ebenfalls nur eine monomere Spezies in Lösung zu beobachten. Demnach scheinen die Ergebnisse der Untersuchungen an Alkylendioxysilanen durchaus auf chemisch und strukturell ähnliche Systeme übertragbar zu sein.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Koordinationsverbindungen von Silicium mit Polyolen behandelt, in denen das oxophile Element vier-, fünf- und sechsfach koordiniert ist. Im Hinblick auf die Frage nach der Transportform des Siliciums in Organismen auf molekularer Ebene werden Kohlenhydrate und deren Derivate eingesetzt. Daneben lässt sich durch die Verwendung einfacher Moleküle, die als Teilstruktur der Zucker angesehen werden können, klären, welche Konfigurationen einer 1,2- bzw. einer 1,3-Dioleinheit in der Lage sind Silicium zu komplexieren. Die Charakterisierung der resultierenden Substanzen erfolgt mit Hilfe der ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und insbesondere mittels der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Die Silicationen in $\text{K}[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**), $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) und $\text{K}[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**4**) setzen sich aus einem *p*-Tolyl- bzw. Phenyl-Silicium-Fragment und aus zwei furanoiden Diolatoliganden zusammen. Die Art der Anordnung der Hydroxygruppen in *cis*-1,2-Cyclohexandiol und in Anhydroerythritol ermöglicht im alkalischen Milieu die Ausbildung von stabilisierenden Chelatfünfringen am Zentralatom, wobei der Torsionswinkel der Diolatoeinheit nahe bei 0° liegt. Zwei der drei möglichen Konfigurationsisomere lassen sich kristallin isolieren. Im Fall von **1** sind ein oder beide Oxolanringe *anti* zum Phenylrest orientiert. Das *syn/syn*-Isomer hingegen stellt nur eine Minderspezies dar und ist bisher nur in Lösung nachweisbar. Im Silication von **2** sind die Anhydroerythritolatoliganden jeweils *anti* zum aromatischen Rest angeordnet. *anti/syn*-Isomere sind in **3** und **4** zu finden. Die *N*-Glycoside Adenosin, Cytidin und Uridin sowie das *O*-Glycosid Me- β -D-Ribofuranosid lassen sich formal vom Anhydroerythritol ableiten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen, also in basischem Milieu bei Raumtemperatur, komplexieren hier ebenfalls die Sauerstoffatome zweier deprotonierter, *cis*-ständiger Hydroxygruppen das Siliciumatom. Die fünfte Koordinationsstelle nimmt je nach Wahl des Eduktes bzw. Lösemittels eine Hydroxido- oder Methoxidogruppe oder aber ein Phenylrest ein. Die Chelatisierung am Silicium kann anhand der Signallagen in den ^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR-Spektren nachgewiesen werden. Auch hier lässt sich die Ausbildung dreier Isomere beobachten. Zu betonen ist, dass die Kohlenstoffatome, die an Silicium koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, keinen charakteristischen „coordination induced shift“ (CIS) erfahren. Es konnten nach den Reaktionen der genannten Zuckerderivate bisher keine Einkristalle gewonnen werden. Die Umsetzungen mit den beiden Ketopentosen D-Ribulose und D-Xylulose bestätigen, dass das Furanoseisomer eines Zuckers angereichert wird, welches eine *cis*-ständige Dioleinheit aufweist, wobei eine der Hydroxy-

4 Zusammenfassung

gruppen aufgrund ihrer hohen Acidität immer diejenige am anomeren Kohlenstoffatom ist. In $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}2,3\text{H}_{-2})_2]$ (**5**) konnte erstmals eine unterschiedliche Orientierung der Furanringe auch bei einem komplexierenden Monosaccharid festgestellt werden. Die Silicationen lassen sich in **5** als *anti/syn*-Isomer und in $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xulf}2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot [\text{K}(18\text{-K-6})][\text{OCH}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) als *anti/anti*-Isomer beschreiben. Als Chelatisierungsreagenzien kommen auch Disaccharide in Frage. Palatinose und Lactulose reagieren demnach in analoger Weise wie das vergleichbare Monosaccharid D-Fructose. Die NMR-Spektren der entsprechenden Reaktionslösungen deuten hier auf die Bildung zweier Isomere hin.

$\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**7**) ist die zweite strukturell charakterisierte Verbindung, in der zwei dreizählige Sauerstoffliganden Silicium sechsfach koordinieren. Die genannten Silicationen sind allesamt nur im Basischen stabil.

Elektrisch neutrale Verbindungen, in denen Silicium tetraedrisch koordiniert vorliegt, werden im zweiten Teil dieser Arbeit beschrieben. Umsetzungen von Ph_2SiCl_2 mit 1,2-Diolen führen bei Raumtemperatur vorwiegend zu dimeren Verbindungen, wobei das gebundene Alkylendioxyfragment zwei Siliciumatome verbrückt. Das dimerere $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$ (**8**) konnte isoliert werden. Eine monomere Spezies hingegen lässt sich auch in Lösung nicht nachweisen. Welche Konfigurationen einer 1,3-Dioleinheit eine Komplexierung des Siliciums ermöglichen, wurde im Anschluss untersucht. In $\text{Ph}_4\text{Si}_2(\text{PentH}_{-4})$ (**9**) und in $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$ (**11**) werden stabilisierende Chelatsechsringe ausgebildet. Die Anordnung der Sauerstoffatome in den Silacyclen entspricht der zweier axial angeordneter Hydroxygruppen eines pyranoiden Sechsrings. In den Dimeren $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (**12**), $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (**13**) und $\{\text{Me}_2\text{Si}(2,2\text{-Me}_2\text{-1,3-PrpdH}_{-2})\}_2$ (**14**) verbrücken die Alkylen-1,3-dioxyfragmente zwei Siliciumatome. In den zwölfgliedrigen Heterocyclen ist die Konfiguration der Sauerstoffatome in Bezug auf das Kohlenstoffgerüst mit der einer axial- und einer äquatorial-ständigen Hydroxygruppe eines pyranoiden Sechsrings zu vergleichen. Die Unterscheidung zwischen Monomer und Dimer einzelner Oxasilacycloalkane geschieht mittels NMR-Spektroskopie. Die Lagen der ^{13}C -NMR-Signale eines Alkylen-1,3-dioxyfragments zeigen nur geringe Veränderungen im Vergleich zum Diol. Aussagekräftiger sind die ^{29}Si -NMR-Spektren, so dass sich bei Umsetzungen mit 1,3-Propandiol und einem 1,3,5-Triol (1,3,5-O-CH-myo-Ins) unter anderem monomere neben dimeren Spezies nachweisen lassen. Strukturell und chemisch ähnliche Systeme wie beispielsweise das Arsinosiloxan $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$ (**16**) können unter den gleichen Bedingungen dargestellt werden. Mit $\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_8$ (**15**) wurde der zweite spirocyclische Kieselsäureester eines 1,3-Diols strukturell charakterisiert. Obwohl die eben erwähnten Verbindungen hydrolyseempfindlich sind konnte gezeigt werden, dass zwei axial-ständige Hydroxygruppen eines pyranoiden 1,3-Diols Silicium chelatisieren. Da sich dieses Strukturmotiv auch in den meisten Zuckern erkennen lässt, ist nicht ausgeschlossen, dass Kohlenhydrate eine Rolle bei der Biomineralisation des SiO_2 spielen können.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Die Synthese der beschriebenen Verbindungen erfolgte, sofern erforderlich, in Inertgasatmosphäre. Der dazu benötigte Stickstoff stammte aus der Hausleitung. In der Schutzgasapparatur wurde ein Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkkolben mit Hüslenschliff. Die absolutierten Lösemittel wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft aufbewahrt. Ebenso erfolgte der Umgang mit hygroskopischen und hydrolyseempfindlichen Substanzen in Inertgasatmosphäre. Die Kristallisation der Verbindungen wurde durch die Zugabe oder Eindiffundieren von Fällungsmitteln erreicht. Übersättigte Lösungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (4 °C und Raumtemperatur) sich selbst überlassen.

5.2 Eingesetzte Geräte

- Kristallauswahl: Mikroskop *Leica* MZ6 und MZ12 mit Polarisations-einheit
- Strukturrechnungen: PC mit *Intel* Pentium4 Prozessor 2,80 GHz, 512 MB Arbeitsspeicher.
- Röntgenbeugungsexperimente *STOE-IPDS* Flächendetektor, *Nonius* Kap-pa CCD mit FR591 Drehanode, beide mit *Oxford-Krystream* Kühlanlage
- NMR-Spektroskopie: *Jeol* EX 400, *Jeol* GSX 270
- Massenspektrometrie: *Jeol* JMS-700

5.3 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

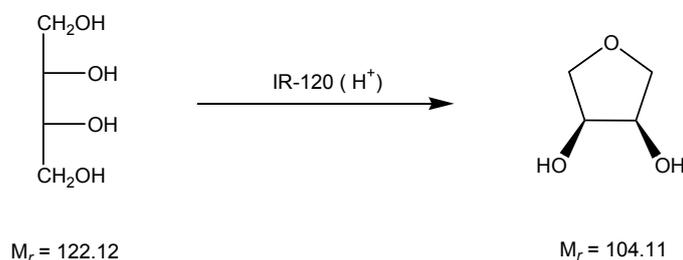
absol. Aceton	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
Adenosin	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Aktivkohle	purum	Fluka
Amberlite-IR 120, Ionenaustauscher	16–45 mesh	Fluka
Amberlite-IR 400, Ionenaustauscher	16–45 mesh	Fluka
Ammoniaklösung 25%	purum	Biesterfeld-Grän
Anilin-2-arsonsäure	≥ 98.0 % purum	Acros
Arsentrioxid	≥ 99.5 % puriss.	Fluka

5 Experimenteller Teil

Cäsiumhydroxid-Monohydrat	≥ 95.0 %	Fluka
<i>cis-/trans</i> -1,3-Cyclohexandiol	≥ 98 % purum	Acros
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	≥ 98.0 % purum	Fluka
Cytidin	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Dichlordimethylsilan	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Dichlordiphenylsilan	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Dichlormethan	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
2,2-Dimethyl-1,3-propandiol	≥ 98.0 % purum	Fluka
Erythritol	≥ 99.5 % BioChemika	Fluka
1,2-Ethandiol	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Ethylacetat	purum	Biesterfeld-Grän
<i>n</i> -Hexan	purum	Biesterfeld-Grän
Kaliummethanolat	≥ 95.0 % pract.	Fluka
Kieselgel	purum	Fluka
18-Krone-6	≥ 98.0 % purum	Fluka
Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Lactulose	≥ 98.0 % purum	Fluka
absol. Methanol	≥ 99.8 % puriss	Fluka
1,3,5- <i>O</i> -Methylidin- <i>myo</i> -inosit	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Natriumcarbonat	≥ 99.5 % puriss.	Fluka
Natriumhydroxid	≥ 98.0 % purum	Fluka
Natriumnitrit	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Palatinose		Südzucker
Pentaerythritol	≥ 97.0 % purum	Fluka
Phosphorpentoxid	≥ 97.0 % purum	Fluka
Pinakol	≥ 98.0 % purum	Fluka
Pyridin	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
D-Ribose	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
D-Ribulose	≥ 85.0 % BioChemika	Fluka
Salzsäure, konz.	puriss.	Fluka
Schwefelsäure, konz.	≥ 95.0 % purum	Merck
Siliciumtetrachlorid	≥ 99.0 % puriss.	Aldrich
Tetramethoxysilan	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
absol. Toluol	≥ 99.5 %	Fluka
Trimethoxyphenylsilan	≥ 97.0 % purum	Fluka
Triphenylchlormethan	≥ 97.0 % purum	Fluka
Trimethoxy- <i>p</i> -tolylsilan		Gelest
Uridin	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Wasser, deionisiert		Hausanlage
D-Xylulose	≥ 97.0 % BioChemika	Fluka

5.4 Darstellung der Edukte

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Anhydroerythritol



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

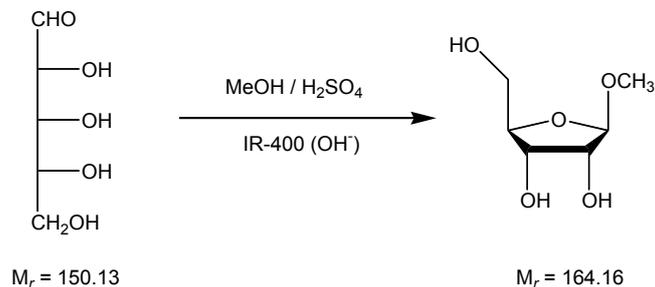
Ausgangsstoffe: Erythritol, Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+).

Durchführung: 30.0 g (24.5 mmol) Erythritol und 3.0 g Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+) werden in einem 100-ml-Rundkolben vorgelegt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 150 °C erhitzt wurde, destilliert man das Produkt ab (Siedepunkt bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar: 95 °C). Die farblose, viskose Flüssigkeit wird anschließend über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 19.90 g (19.1 mmol); 78 % der Theorie.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_1]$ Chloroform, 25 °C): $\delta = 71.4$ (C2, C3), 72.9 (C1, C4).

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Methyl- β -D-ribofuranosid



Literatur: J. R. Barker, H. S. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4605–4609.

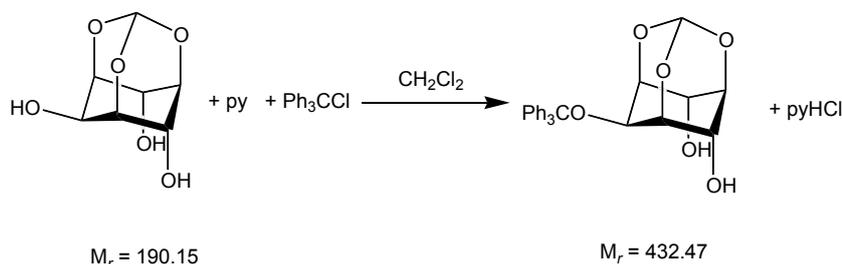
Ausgangsstoffe: Ethylacetat, Ionenaustauscher Amberlite IR-400 (OH^-), absol. Methanol, D-Ribose, konz. Schwefelsäure.

Durchführung: Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ werden 15.1 g (100 mmol) D-Ribose in 250 mL absol. Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von 1.5 mL konz. Schwefelsäure wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend neutralisiert man die Lösung mit dem basischen Ionenaustauscher Amberlite IR-400. Die abfiltrierte Lösung wird am Rotationsverdampfer eingedunstet und zur Kristallisation gebracht. Me- β -D-Ribofuranosid wird aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 6.8 g (41.5 mmol); 41.5 % der Theorie.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_2\text{O}]$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 55.3$ (O- CH_3), 62.9 (C5), 70.9 (C3), 74.3 (C2), 83.0 (C4), 108.1 (C1).

5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit (10)



Literatur: C. Li, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta.* **1993**, 76, 211–221.

Ausgangsstoffe: 1,3,5-O-Methylidin-*myo*-inosit, Pyridin, Triphenylchlormethan, Dichlormethan, Ethylacetat, *n*-Hexan, Kieselgel.

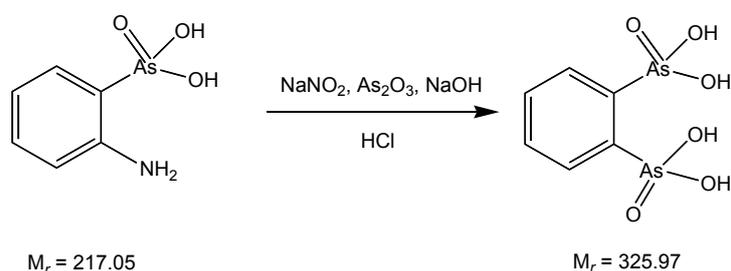
Durchführung: Zu einer Lösung von 1.0 g (5.3 mmol) 1,3,5-O-Methylidin-*myo*-inosit in 15 mL Dichlormethan werden nacheinander 1.6 g (5.8 mmol) Triphenylchlormethan und 5 mL (62 mmol) Pyridin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem das Lösemittel abdestilliert wurde, reinigt man das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel. Als Laufmittel dient ein Gemisch aus Ethylacetat und *n*-Hexan (1:1). Man erhält 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit als weißen Feststoff.

Ausbeute: 0.720 g (1.66 mmol); 32 % der Theorie.

R_f-Wert: 0.38.

¹³C{¹H}-NMR ([D₂]Dichlormethan, 25 °C): $\delta = 61.9$ (C2), 68.5 (C4, C6), 68.8 (C5), 73.6 (C1, C3), 88.0 (CPh₃), 102.3 (HCO₃), 127.5 (C4^{Ph}), 128.1 (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 128.9 (C3^{Ph}, C5^{Ph}), 144.3 (C1^{Ph}).

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *ortho*-Phenylendiarsensäure



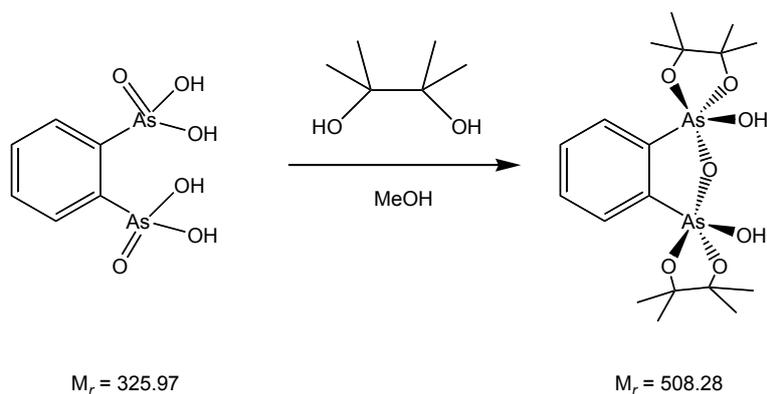
Literatur: K. Ludwig, Über Arsanthren (Diphenylendiarsin), *Ann.* **1921**, 423, 39–75.

Ausgangsstoffe: Aktivkohle, Ammoniaklösung 25%, Anilin-2-arsensäure, Arsen(III)-oxid, Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumnitrit, konz. Salzsäure, dest. Wasser, Eis.

Durchführung: Eine Lösung von 10.90 g (50.2 mmol) Anilin-2-arsensäure in 100 mL Wasser und 11 mL konz. Salzsäure wird unter Isopropanol-Trockeneis-Kühlung mit 3.50 g (50.7 mmol) Natriumnitrit versetzt. Anschließend lässt man für 10 min bei gleichbleibender Temperatur rühren. Danach wird dieses Reaktionsgemisch langsam zu einer mit 60 g Eis versetzten Lösung von 7.50g (37.9mmol) Arsen(III)-oxid, 7.60g (190.0mmol) Natriumhydroxid und 0.11 g (0.44mmol) Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat (in 3 mL 25-%iger Ammoniaklösung) in 80mL dest. Wasser bei 0°C getropft. Das Gemisch wird während des Auftauens mit 60g Aktivkohle versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Aktivkohle abfiltriert wurde, fügt man 13mL konz. Salzsäure hinzu. Das ausgefallene Rohprodukt wird zur Reinigung in 200mL einer gesättigten Natriumcarbonatlösung aufgenommen, mit 60g Aktivkohle versetzt und für 2h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der filtrierten Lösung fällt, nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure, *ortho*-Phenylendiarsensäure in Form eines farblosen Pulvers aus.

Ausbeute: 8.23 g (25.2 mmol); 50.3 % der Theorie.

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$



Literatur: R. Betz, persönliche Mitteilung, LMU München.

Ausgangsstoffe: *ortho*-Phenyldiarsonsäure, Pinakol, absol. Methanol.

Durchführung: 3.52 g (10.8 mmol) *ortho*-Phenyldiarsonsäure werden in 5.42 g (45.8 mmol) geschmolzenem Pinakol suspendiert und so lange erhitzt bis eine klare Lösung zu erkennen ist. Nach Überschichten mit 5 mL absol. Methanol erhält man $\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$ als farbloses Pulver.

Ausbeute: 3.46 g (6.81 mmol); 63.1 % der Theorie.

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K[PhSi(AnErytH₋₂)₂] · 0.5 CH₃OH (1)

Ausgangsstoffe: Anhydroerythritol, Kaliummethanolat, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol.

Durchführung: 0.231 g (2.22 mmol) Anhydroerythritol werden in 7 mL absol. Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.078 g (1.11 mmol) Kaliummethanolat und 0.207 mL (1.11 mmol) Trimethoxyphenylsilan wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung wird eingeeengt. Nach mehreren Wochen kristallisiert bei 4 °C **1** in Form von farblosen Plättchen.

¹³C{¹H}-NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 71.5, 71.9, 72.1$ (C2, C3), 74.7, 74.8, 75.3 (C1, C4), 125.6, 126.0, 126.2, 126.5, (C3^{Ph}, C4^{Ph}, C5^{Ph}), 133.7, 134.2, 134.7, (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 143.4, 144.6, 146.2 (C1^{Ph}).

²⁹Si-NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -86.7, -88.1, -88.8$.

5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K[(*p*-Tol)Si(AnErytH₋₂)₂] · H₂O (2) und K[(*p*-Tol)Si(AnErytH₋₂)₂] · 2 CH₃OH (3)

Ausgangsstoffe: Anhydroerythritol, Kaliummethanolat, Trimethoxy-*p*-tolylsilan, absol. Methanol, absol. Aceton, dest. Wasser.

Durchführung: 0.295 g (2.83 mmol) Anhydroerythritol werden in 7 mL absol. Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.996 g (1.42 mmol) Kaliummethanolat und 0.291 mL (1.42 mmol) Trimethoxy-*p*-tolylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Die farblose Lösung wird eingeeengt und für zwei unterschiedliche Kristallansätze verwendet. Versetzt man die ölige, methanolische Reaktionslösung mit einigen Tropfen von einem Gemisch aus absol. Aceton und dest. Wasser, so kristallisiert **2** nach mehreren Wochen bei 4 °C in Form von farblosen Stäbchen. Ebenfalls bei 4 °C bilden sich, ohne Zusatz eines Fällungsmittels, Kristalle von **3** nach mehreren Wochen in Form von farblosen Blöcken.

¹³C{¹H}-NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 19.9$ (CH₃), 71.5, 71.6, 72.0, 72.2 (C2, C3), 74.8, 74.9, 75.3, 75.4 (C1, C4), 126.4, 126.8, 127.2 (C3^{Tol}, C5^{Tol}), 134.0, 134.5, 135.0 (C2^{Tol},

$C6^{Tol}$), 135.3, 135.6, 136.0 ($C4^{Tol}$) 139.7, 140.9, 142.8 ($C1^{Tol}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Methanol, 25 °C): $\delta = -86.4, -87.8, -88.4$.

5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (4)

Ausgangsstoffe: *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Kaliummethanolat, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol, absol. Aceton.

Durchführung: 0.100 g (0.98 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol werden in 6 mL absol. Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.344 g (0.49 mmol) Kaliummethanolat und 0.091 mL (0.49 mmol) Trimethoxyphenylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Die farblose Lösung wird eingeeengt und mit absol. Aceton überschichtet. Bei 4 °C kristallisiert 4 nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 21.2, 21.3$ (C4) 34.6, 34.8, 35.0 (C3, C5), 72.0, 72.5, 73.0 (C1, C2), 125.7, 125.8, 126.1 ($C3^{Ph}$, $C4^{Ph}$, $C5^{Ph}$), 133.1, 134.2 ($C2^{Ph}$, $C6^{Ph}$), 145.3, 145.6 ($C1^{Ph}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Methanol, 25 °C): $\delta = -89.7, -91.1$.

5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rul}f2,3\text{H}_{-2})_2]$ (5)

Ausgangsstoffe: D-Ribulose, Kaliummethanolat, 18-Krone-6, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol.

Durchführung: 0.125 g (0.83 mmol) D-Ribulose werden in 5 mL absol. Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.029 g (0.41 mmol) Kaliummethanolat, 0.108 g (0.41 mmol) 18-Krone-6 und 0.078 mL (0.41 mmol) Trimethoxyphenylsilan wird das Reaktionsgemisch bei 4 °C für 2 h gerührt. Aus der eingeeengten Lösung kristallisiert 5 nach mehreren Tagen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 65.3$ (C1), 68.2 (C5), 70.0 (18-Krone-6), 72.1 (C3), 72.3 (C4), 105.8 (C2), 126.7, 127.2 ($C3^{Ph}$, $C5^{Ph}$), 127.2 ($C4^{Ph}$), 134.5 ($C2^{Ph}$, $C6^{Ph}$), 143.0 ($C1^{Ph}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Methanol, 25 °C): $\delta = -89.1$.

5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xul}f_{2,3}\text{H}_{-2})_2] \cdot [\text{K}(18\text{-K-6})][\text{OCH}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6)

Ausgangsstoffe: D-Xylulose, Kaliummethanolat, 18-Krone-6, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol.

Durchführung: 0.050 g (0.33 mmol) D-Xylulose werden in 3 mL absol. Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.012 g (0.17 mmol) Kaliummethanolat, 0.045 g (0.17 mmol) 18-Krone-6 und 0.031 mL (0.17 mmol) Trimethoxyphenylsilan wird das Reaktionsgemisch bei 4 °C für 2 h gerührt. Aus der eingeeengten Lösung kristallisiert **6** nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 65.8, 65.9, 66.3, 66.4$ (C1), 70.6 (18-Krone-6), 72.1, 72.2, 72.6 (C5), 77.4, 77.6, 78.0, 78.1 (C3), 79.1, 79.5, 80.4, 80.5 (C4), 106.5, 106.8, 107.4, 107.6 (C2), 126.6, 127.0, 127.3, 127.7 (C3^{Ph}, C4^{Ph}, C5^{Ph}), 135.2, 135.8, 136.7 (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 144.0, 144.4 (C1^{Ph}).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Methanol, 25 °C): $\delta = -89.9, -91.2$.

5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (7)

Ausgangsstoffe: Cäsiumhydroxid-Monohydrat, *cis*-Inosit, Tetramethoxysilan, absol. Aceton, dest. Wasser.

Durchführung: 0.090 g (0.50 mmol) *cis*-Inosit werden in 1 mL dest. Wasser vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.084 g (0.50 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat und 0.037 mL (0.25 mmol) Tetramethoxysilan wird das Reaktionsgemisch bei 70 °C für 5 h gerührt. Durch das Eindiffundieren von absol. Aceton in die Reaktionslösung kristallisiert **7** in Form von farblosen Stäbchen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D₂O, 25 °C): $\delta = 49.2$ (CH₃OH), 66.5, 68.3, 68.5, 69.5, 74.0, 75.8, 76.2.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (D₂O, 25 °C): $\delta = -72.4, -80.9, -172.7, -193.4$.

5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2})\}_2$ (**8**)

Ausgangsstoffe: 1,2-Ethandiol, Dichlordiphenylsilan, absol. Toluol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0.310 g (5.00 mmol) 1,2-Ethandiol in 10 mL absol. Toluol werden 1.04 mL (5.00 mmol) Dichlordiphenylsilan getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung eingengt wurde, kristallisiert **8** bei 4 °C nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 64.9$ (C-O), 127.4 ($\text{C}3^{\text{Ph}}$, $\text{C}5^{\text{Ph}}$), 129.6 ($\text{C}4^{\text{Ph}}$), 132.5 ($\text{C}1^{\text{Ph}}$), 134.8 ($\text{C}2^{\text{Ph}}$, $\text{C}6^{\text{Ph}}$).

^{29}Si -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -32.3$.

5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_4\text{Si}_2(\text{PentH}_{-4})$ (**9**)

Ausgangsstoffe: Dichlordiphenylsilan, Pentaerythritol, Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.333 g (2.45 mmol) Pentaerythritol und 0.827 mL (10.27 mmol) Pyridin werden in 10 mL absol. Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 1.02 mL (4.89 mmol) Dichlordiphenylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und die resultierende Lösung auf die Hälfte eingengt. Bei 4 °C kristallisiert **9** nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 41.2$ (C), 65.9 (C-O), 127.0 ($\text{C}3^{\text{Ph}}$, $\text{C}5^{\text{Ph}}$), 129.7 ($\text{C}4^{\text{Ph}}$), 131.4 ($\text{C}1^{\text{Ph}}$), 133.8 ($\text{C}2^{\text{Ph}}$, $\text{C}6^{\text{Ph}}$).

^{29}Si -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -26.8$.

5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$ (11)

Ausgangsstoffe: 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit, Dichlordiphenylsilan, Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.202 g (0.47 mmol) 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit und 0.083 mL (1.03 mmol) Pyridin werden in 5 mL absol. Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.097 mL (0.47 mmol) Dichlordiphenylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und die resultierende Lösung eingengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert **11** nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 61.8$ (C2), 66.2 (C5), 68.3 (C4, C6), 71.9 (C1, C3), 86.8 (CPh₃), 101.4 (HCO₃), 126.1–143.6 (Ph).

^{29}Si -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -30.1$.

5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\textit{trans}\text{-}1,3\text{-ChxdH}_{-2})\}_2$ (12)

Ausgangsstoffe: *cis*-/*trans*-1,3-Cyclohexandiol, Dichlordiphenylsilan, Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0.202 g (1.74 mmol) *cis*-/*trans*-1,3-Cyclohexandiol und 0.308 mL (3.83 mmol) Pyridin in 5 mL absol. Toluol tropft man 0.361 mL (1.74 mmol) Dichlordiphenylsilan. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Nachdem Pyridiniumchlorid abfiltriert wurde, engt man die resultierende Lösung ein. Bei Raumtemperatur kristallisiert **12** nach mehreren Wochen in Form von farblosen Blöcken.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 14.6$ (C5), 31.3 (C4, C6), 35.4 (C2), 68.3 (C1, C3), 126.9 (C3^{Ph}, C5^{Ph}), 129.2 (C4^{Ph}), 133.7 (C1^{Ph}), 134.3 (C2^{Ph}, C6^{Ph}).

^{29}Si -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -35.9$.

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (13)

Ausgangsstoffe: *cis-/trans*-1,3-Cyclohexandiol, Dichlordimethylsilan, Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.267 g (2.30 mmol) *cis-/trans*-1,3-Cyclohexandiol und 0.406 mL (5.06 mmol) Pyridin werden in 5 mL absol. Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.277 mL (2.30 mmol) Dichlordimethylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und die resultierende Lösung auf die Hälfte eingengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert **13** nach mehreren Wochen in Form von farblosen Blöcken.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -0.2$ (Si-CH₃), 14.6 (C5), 31.7 (C4, C6), 35.2 (C2), 67.4 (C1, C3).

^{29}Si -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -8.6$.

5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{Si}(2,2\text{-Me}_2\text{-1,3-PrpdH}_{-2})\}_2$ (14)

Ausgangsstoffe: Dichlordimethylsilan, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.380 g (3.65 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol und 0.646 mL (8.03 mmol) Pyridin werden in 10 mL absol. Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.439 mL (3.65 mmol) Dichlordimethylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und die resultierende Lösung eingengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert das Dimer **14** nach mehreren Wochen in Form von farblosen Plättchen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -2.5$ (Si-CH₃), 20.4 (CH₃), 35.9 (C), 69.8 (C-O).

^{29}Si -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -4.8$.

Die monomere Verbindung ließ sich nur in Lösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisieren:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -2.5$ (Si-CH₃), 20.7 (CH₃), 33.9 (C), 72.4 (C-O).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol, 25 °C): $\delta = -0.9$.

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_8$ (15)

Ausgangsstoffe: 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit, Pyridin, Siliciumtetrachlorid, absol. Toluol.

Durchführung: 0.247 g (0.57 mmol) 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit und 0.101 mL (1.26 mmol) Pyridin werden in 10 mL absol. Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.033 mL (0.29 mmol) Siliciumtetrachlorid wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und die resultierende Lösung eingengt. Bei 4 °C kristallisiert **15** nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 60.7$ (C2), 65.5 (C5), 68.4 (C4, C6), 71.6 (C1, C3), 92.0 (CPh₃), 101.2 (HCO₃), 126.3–143.5 (Ph).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol, 25 °C): $\delta = -85.5$.

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{As}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7)$ (16)

Ausgangsstoffe: As₂C₁₈H₃₀O₇, Dichlordiphenylsilan, Pyridin, absol. Toluol.

Durchführung: 0.212 g (0.42 mmol) As₂C₁₈H₃₀O₇ und 0.074 mL (0.92 mmol) Pyridin werden in 5 mL absol. Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.087 mL (0.42 mmol) Dichlordiphenylsilan wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das ausgefallene Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und die resultierende Lösung eingengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert **16** nach mehreren Wochen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 22.4$ (CH₃), 24.2 (CH₃), 75.6 (C-O), 126.6–143.5 (Ph).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol, 25 °C): $\delta = -30.4$.

5.6 Darstellung der Produkte in Lösung

5.6.1 Umsetzungen mit *N*-Glycosiden

Ausgangsstoffe: Adenosin, Cytidin, Uridin, Cäsiumhydroxid-Monohydrat, Kaliummethanolat, 18-Krone-6, Tetramethoxysilan, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol, dest. Wasser.

Durchführung: Das *N*-Glycosid wird im Lösemittel vorgelegt und mit Base und 18-Krone-6 (sofern aufgeführt) versetzt. Nach der Zugabe der siliciumhaltigen Verbindung wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz 1: 0.501 g (1.88 mmol) Adenosin, 0.175 mL (0.94 mmol) Trimethoxyphenylsilan, 0.066 g (0.94 mmol) Kaliummethanolat, 0.248 g (0.94 mmol) 18-Krone-6. Lösemittel: 10 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 62.7$ (C5'), 69.6 (18-Krone-6), 72.4 (C3'), 76.7 (C2'), 87.9 (C4'), 92.7 (C1'), 119.3 (C5), 126.4–126.9 (C3^{Ph}, C4^{Ph}, C5^{Ph}), 133.9–135.1 (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 140.6 (C8), 142.5–144.5 (C1^{Ph}), 148.3 (C4), 151.8 (C2), 155.9 (C6).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -85.3, -87.4, -90.2$.

Ansatz 2: 0.620 g (2.32 mmol) Adenosin, 0.171 mL (1.16 mmol) Tetramethoxysilan, 0.081 g (1.16 mmol) Kaliummethanolat, 0.306 g (1.16 mmol) 18-Krone-6. Lösemittel: 10 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 50.0$ (Si-O-CH₃), 63.8 (C5'), 70.8 (18-Krone-6), 73.6 (C3'), 77.8 (C2'), 89.1 (C4'), 93.9 (C1'), 120.4 (C5), 141.6 (C8), 149.6 (C4), 153.0 (C2), 157.1 (C6).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -96.9, -97.3, -98.2$.

Ansatz 3: 0.375 g (1.54 mmol) Cytidin, 0.144 mL (0.77 mmol) Trimethoxyphenylsilan, 0.054 g (0.77 mmol) Kaliummethanolat. Lösemittel: 5 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 62.1$ (C5'), 71.7 (C3'), 77.7 (C2'), 87.1 (C4'), 94.4 (C1'), 94.6 (C5), 126.7–127.0 (C3^{Ph}, C4^{Ph}, C5^{Ph}), 133.9–135.4 (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 141.6–142.9 (C1^{Ph}), 144.4 (C6), 156.9 (C2), 166.2 (C4).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -83.6, -86.4, -89.3$.

Ansatz 4: 0.258 g (1.06 mmol) Cytidin, 0.078 mL (0.53 mmol) Tetramethoxysilan,

5 Experimenteller Teil

0.089 g (0.53 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat. Lösemittel: 0.5 ml dest. Wasser.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Wasser, 25 °C): $\delta = 60.9$ (C5'), 70.3 (C3'), 75.3 (C2'), 85.7 (C4'), 92.3 (C1'), 95.3 (C5), 141.9 (C6), 156.4 (C2), 165.2 (C4).

^{29}Si -NMR (Wasser, 25 °C): $\delta = -72.5$ bis -97.5 (diverse Silicate), -98.2 , -98.8 , -99.3 , -137.2 .

Ansatz 5: 0.349 g (1.43 mmol) Uridin, 0.133 mL (0.71 mmol) Trimethoxyphenylsilan, 0.050 g (0.71 mmol) Kaliummethanolat, 0.188 g (0.71 mmol) 18-Krone-6. Lösemittel: 10 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 61.9$ (C5'), 69.4 (18-Krone-6), 71.2 (C3'), 76.0 (C2'), 86.8 (C4'), 93.0 (C1'), 101.2 (C5), 126.3–126.7 (C3^{Ph}, C4^{Ph}, C5^{Ph}), 133.9–135.3 (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 140.9–145.7 (C1^{Ph}), 143.5 (C6), 151.9 (C2), 166.4 (C4).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -85.2$, -87.6 , -90.0 .

Ansatz 6: 0.454 g (1.86 mmol) Uridin, 0.137 mL (0.93 mmol) Tetramethoxysilan, 0.065 g (0.93 mmol) Kaliummethanolat, 0.246 g (0.93 mmol) 18-Krone-6. Lösemittel: 10 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 50.0$ (Si-O-CH₃), 61.9 (C5'), 69.4 (18-Krone-6), 71.2 (C3'), 76.0 (C2'), 87.0 (C4'), 92.9 (C1'), 101.1 (C5), 141.8 (C6), 151.3 (C2), 165.4 (C4).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -97.4$, -98.0 , -99.3 .

5.6.2 Umsetzungen mit Methyl- β -D-ribofuranosid

Ausgangsstoffe: Cäsiumhydroxid-Monohydrat, Methyl- β -D-ribofuranosid, Kaliummethanolat, Tetramethoxysilan, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol, dest. Wasser.

Durchführung: Methyl- β -D-ribofuranosid wird im Lösemittel vorgelegt und mit Base versetzt. Nach der Zugabe der siliciumhaltigen Verbindung wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz 1: 0.258 g (1.57 mmol) Methyl- β -D-ribofuranosid, 0.147 mL (0.79 mmol) Trimethoxyphenylsilan, 0.055 g (0.79 mmol) Kaliummethanolat. Lösemittel: 2 ml absol. Methanol.

5 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 53.4$ (C-O-CH₃), 63.9 (C5), 73.3 (C3), 77.3 (C2), 88.7 (C4), 110.9 (C1), 125.7–126.6 (C3^{Ph}, C4^{Ph}, C5^{Ph}), 133.6–134.8 (C2^{Ph}, C6^{Ph}), 142.6–144.4 (C1^{Ph}).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -87.1, -88.3, -89.2$.

Ansatz 2: 0.163 g (0.99 mmol) Methyl- β -D-ribofuranosid, 0.073 mL (0.50 mmol) Tetramethoxysilan, 0.035 g (0.50 mmol) Kaliummethanolat. Lösemittel: 1.5 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 50.0$ (Si-O-CH₃), 53.9 (C-O-CH₃), 63.7 (C5), 72.7 (C3), 76.9 (C2), 88.0 (C4), 110.4 (C1).

^{29}Si -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -97.4, -98.3, -99.6$.

Ansatz 3: 0.143 g (0.87 mmol) Methyl- β -D-ribofuranosid, 0.064 mL (0.44 mmol) Tetramethoxysilan, 0.074 g (0.44 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat. Lösemittel: 1.5 ml dest. Wasser.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Wasser, 25 °C): $\delta = 48.2$ (HO-CH₃), 53.5 (C-O-CH₃), 64.2 (C5), 73.2 (C3), 77.2 (C2), 87.6 (C4), 110.8 (C1).

^{29}Si -NMR (Wasser, 25 °C): $\delta = -72.3$ bis -97.6 (diverse Silicate), $-99.4, -99.9, -100.2$.

5.6.3 Umsetzungen mit Disacchariden

Ausgangsstoffe: Lactulose, Kaliummethanolat, 18-Krone-6, Palatinose, Trimethoxyphenylsilan, absol. Methanol.

Durchführung: Das Disaccharid wird in absol. Methanol vorgelegt und mit Base und 18-Krone-6 versetzt. Nach der Zugabe von Trimethoxyphenylsilan wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz 1: 0.787 g (2.30 mmol) Lactulose, 0.215 mL (1.15 mmol) Trimethoxyphenylsilan, 0.081 g (1.15 mmol) Kaliummethanolat, 0.304 g (1.15 mmol) 18-Krone-6, 15 ml absol. Methanol.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 61.3, 62.5, 65.4, 68.9, 69.6$ (18-Krone-6), 70.9, 73.5, 75.2, 79.5 (C3), 84.4, 86.5, 103.0, 106.1 (C2), 125.7–143.5 (C^{Ph}).

²⁹Si-NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -89.9, -91.2$.

Ansatz 2: 0.466 g (1.36 mmol) Palatinose, 0.127 mL (0.68 mmol) Trimethoxyphenylsilan, 0.048 g (0.68 mmol) Kaliummethanolat, 0.180 g (0.68 mmol) 18-Krone-6, 8 ml absol. Methanol.

¹³C{¹H}-NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = 61.0, 65.4, 69.6$ (18-Krone-6), 70.1, 72.1, 73.6, 78.0, 79.6 (C3), 84.1, 98.6, 105.8 (C2), 125.8–143.2.

²⁹Si-NMR (Methanol, 25 °C): $\delta = -90.1, -90.6$.

5.6.4 Umsetzungen mit Polyolen

Ausgangsstoffe: Dichlordimethylsilan, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Dichlordiphenylsilan, 1,3-Propandiol, Pyridin 1,3,5-O-Methylidin-*myo*-inosit, absol. Toluol.

Durchführung: Das Polyol wird in absol. Toluol vorgelegt und mit Pyridin versetzt. Nach der Zugabe des chlorierten Silans wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz 1: 0.387 g (5.09 mmol) 1,3-Propandiol, 1.06 mL (5.09 mmol) Dichlordiphenylsilan, 0.900 mL (11.2 mmol) Pyridin, 10 ml absol. Toluol.

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -28.8$ (M), -32.6 (D), -33.4 (P).

Ansatz 2: 0.350 g (3.36 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 0.697 mL (3.36 mmol) Dichlordiphenylsilan, 0.595 mL (7.39 mmol) Pyridin, 10 ml absol. Toluol.

¹³C{¹H}-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 20.6$ (CH₃), 34.0 (C), 73.1 (C-O), 126.9–136.5 (Ph).

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -29.3$ (M).

Ansatz 3: 0.300 g (1.58 mmol) 1,3,5-O-Methylidin-*myo*-inosit, 0.327 mL (1.58 mmol) Dichlordiphenylsilan, 0.279 mL (3.47 mmol) Pyridin, 10 ml absol. Toluol.

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -29.2$ (M), -33.5 (D).

Ansatz 4: 0.491 g (6.45 mmol) 1,3-Propandiol, 0.777 mL (6.45 mmol) Dichlordimethylsilan, 1.14 mL (14.2 mmol) Pyridin, 10 ml absol. Toluol.

5 Experimenteller Teil

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -0.1$ (M), -4.8 (D), -13.5 (P), -22.5 (P).

Ansatz 5: 0.315 g (1.66 mmol) 1,3,5-O-Methylidin-*myo*-inosit, 0.199 mL (1.66 mmol) Dichlordimethylsilan, 0.293 mL (3.64 mmol) Pyridin, 10 ml absol. Toluol.

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = 0.5$ (M), -2.8 (D), -11.9 (P), -22.4 (P).

Ansatz 6: 0.234 g (0.54 mmol) 1,3,5-O-Methylidin-2-O-trityl-*myo*-inosit, 0.065 mL (0.54 mmol) Dichlordimethylsilan, 0.096 mL (1.19 mmol) Pyridin, 10 ml absol. Toluol.

¹³C{¹H}-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -2.2$ (Si-CH₃), 61.9 (C2), 66.1 (C5), 67.6 (C4, C6), 71.9 (C1, C3), 87.1 (CPh₃), 101.3 (HCO₃), 126.1-143.6 (Ph).

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -0.1$.

Ansatz 7: 268 mg (0.53 mmol) As₂C₁₈H₃₀O₇, 0.063 mL (0.53 mmol) Dichlordimethylsilan, 0.093 mL (1.16 mmol) Pyridin, 1 ml absol. Toluol.

¹³C{¹H}-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -1.3$ (Si-CH₃), 22.5 (C-CH₃), 24.0 (C-CH₃), 75.4 (C-O), 126.8-146.1 (Ph).

²⁹Si-NMR (Toluol, 25 °C): $\delta = -0.9$.

Die genaue Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale gelingt lediglich in den Fällen, in denen nicht mehr als eine Hauptspezies (Monomer) zu erkennen ist. Darüberhinaus sind monomere, dimere bzw. polymere Siliciumverbindungen mit M, D oder P abgekürzt.

5.7 NMR-Untersuchungen

Alle NMR-Messungen wurden in 5 mm Röhren durchgeführt, wobei bei hydrolyseempfindlichen Substanzen diese zusätzlich abgeschmolzen wurden. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch Tetramethylsilan als externen Standard festgelegt. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 68 MHz (*Jeol* GSX 270) und 100 MHz (*Jeol* EX400/ *Eclipse* 400) für ^{13}C und 53 MHz, 100 MHz für ^{29}Si . Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -gekoppelt, die ^{13}C -NMR-Spektren allesamt protonen-breitbandentkoppelt ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) gemessen. Die erhaltenen FIDs der ^{29}Si - bzw. ^{13}C -NMR-Experimente wurden mit einer Exponentialfunktion (*line broadening* = 2) gewichtet, die Anzahl der Datenpunkte durch zweifaches Zerofilling verdoppelt und anschließend transformiert. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen NUTS und DELTA.

5.8 Kristallstrukturbestimmungen

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektion (*Stoe*-IPDS bzw. *Nonius* Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) röntgenographisch vermessen. Die Temperaturregelung auf 200 K erfolgte mit gekühltem Stickstoff (*Oxford-Cryosystems*).

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 [119], SIR97 [120]). Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97 [121]) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON [122], für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL-99 [123] und ORTEP [124] verwendet. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen, sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Die dort angegebenen Güterwerte sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (5.2)$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (5.4)$$

5 Experimenteller Teil

Die Wichtungsfaktoren w und P sind wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad (5.5)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (5.6)$$

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

Der Koeffizient U_{eq} ist definiert durch:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.7)$$

6 Anhang

6.1 Abbildungen zu den Kristallstrukturen

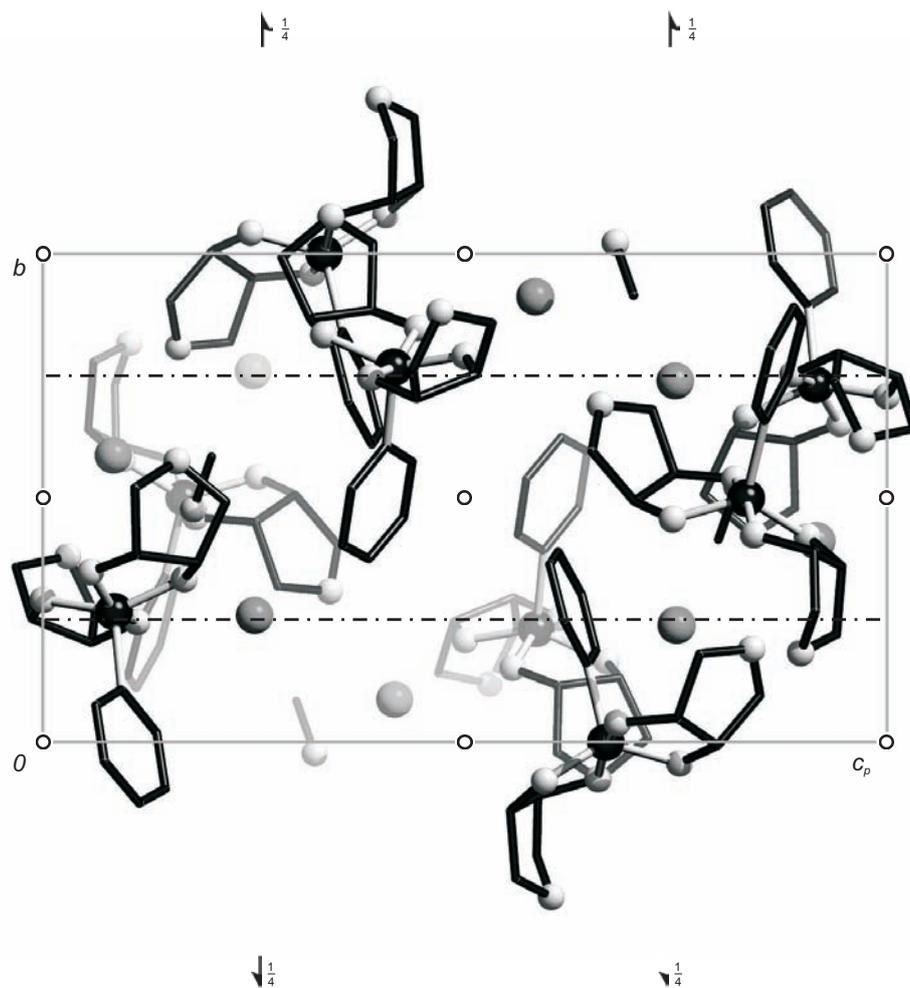


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

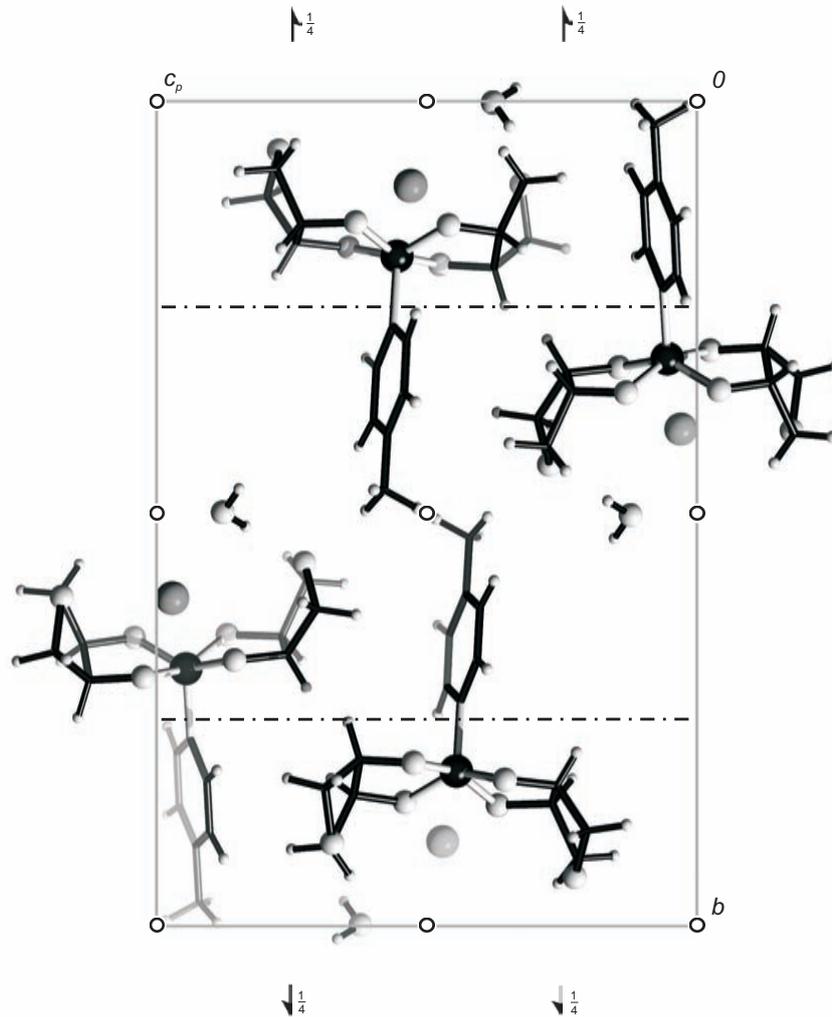


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang [100]. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (farblos, klein).

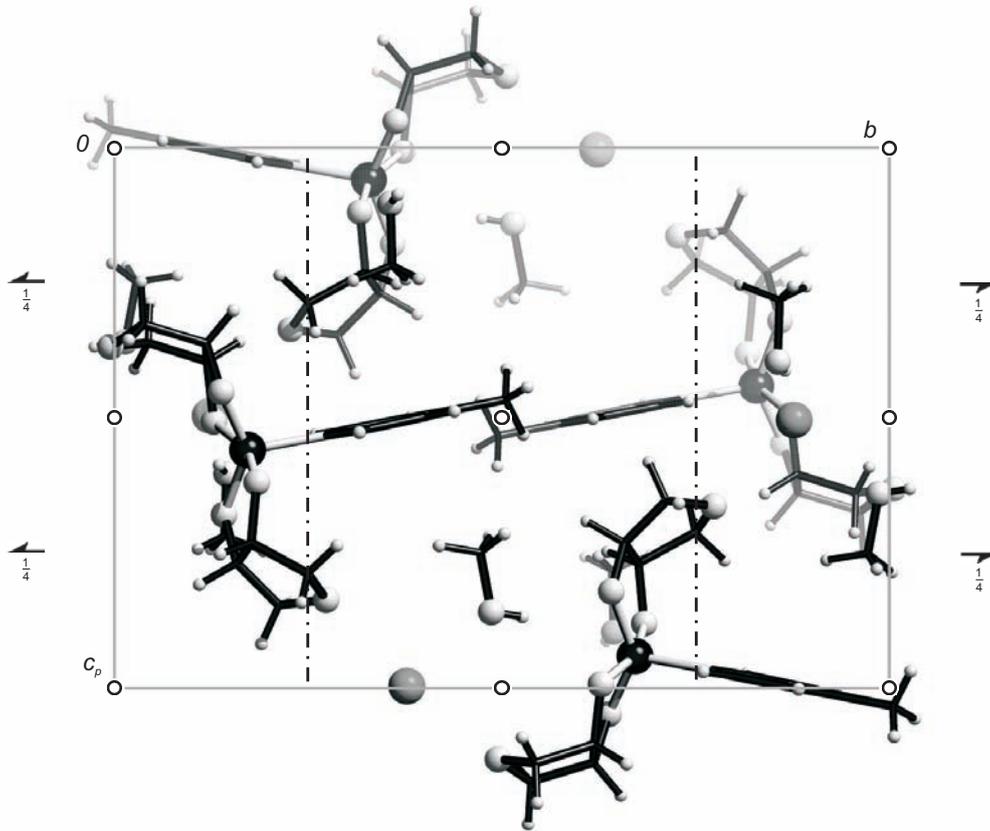


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (farblos, klein).

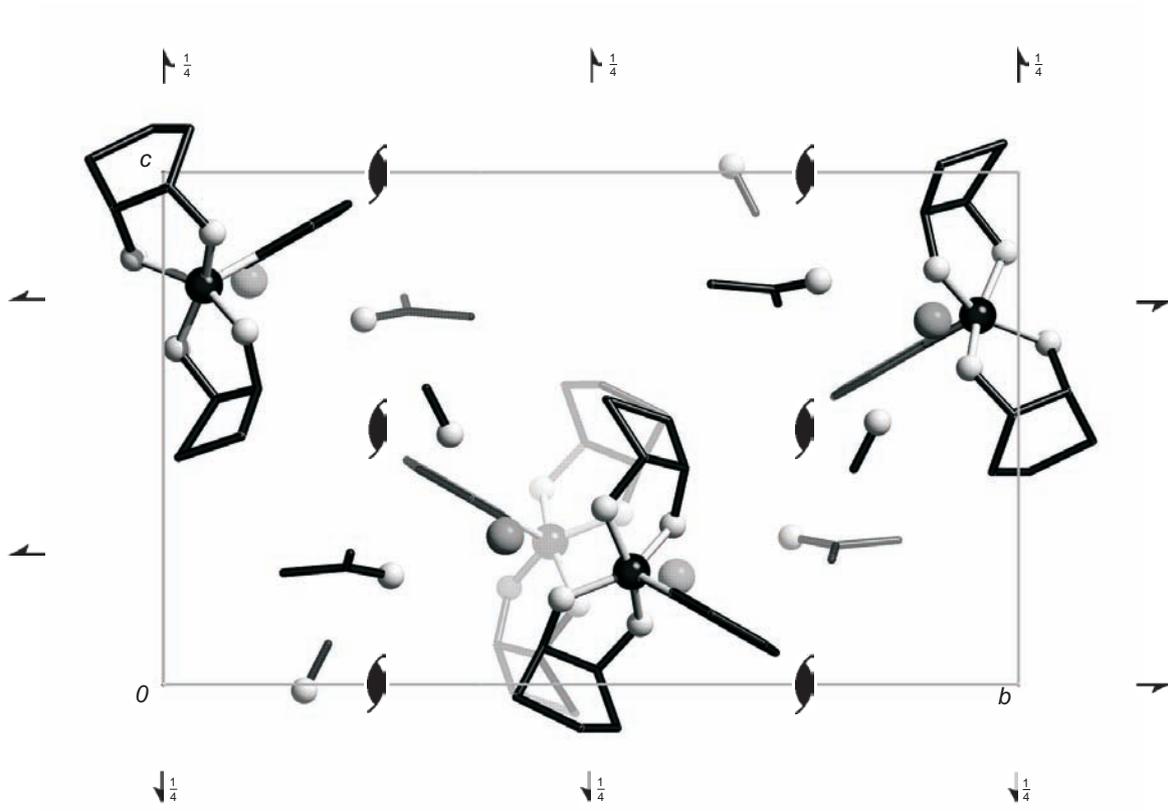


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

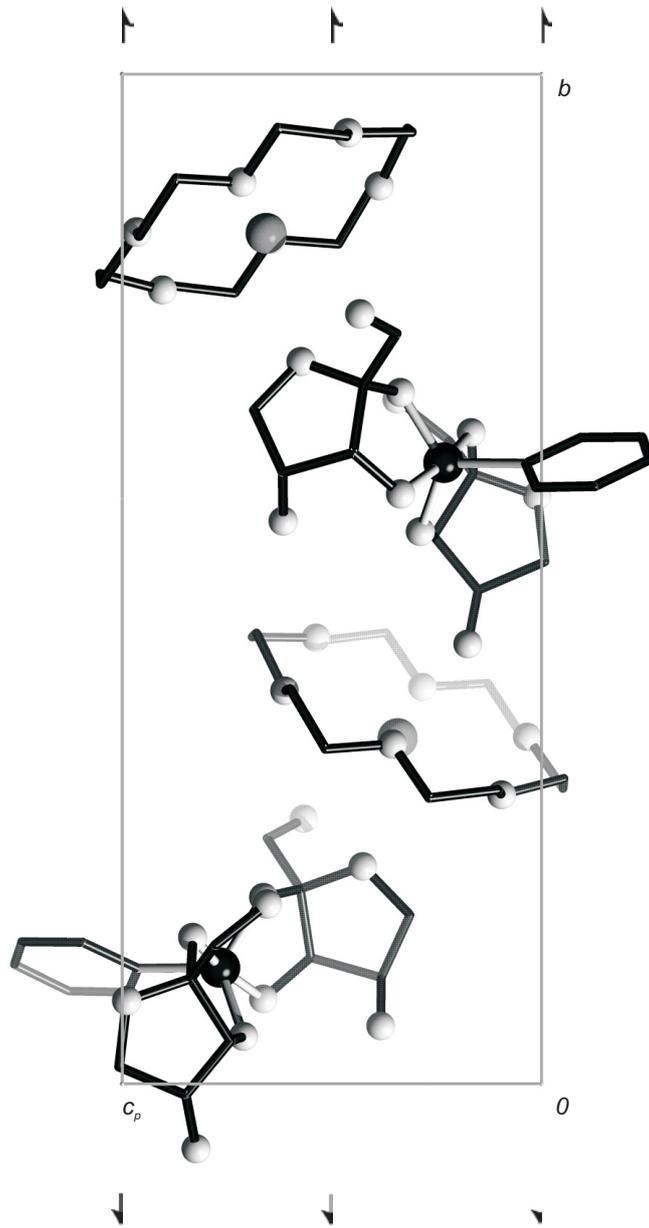


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

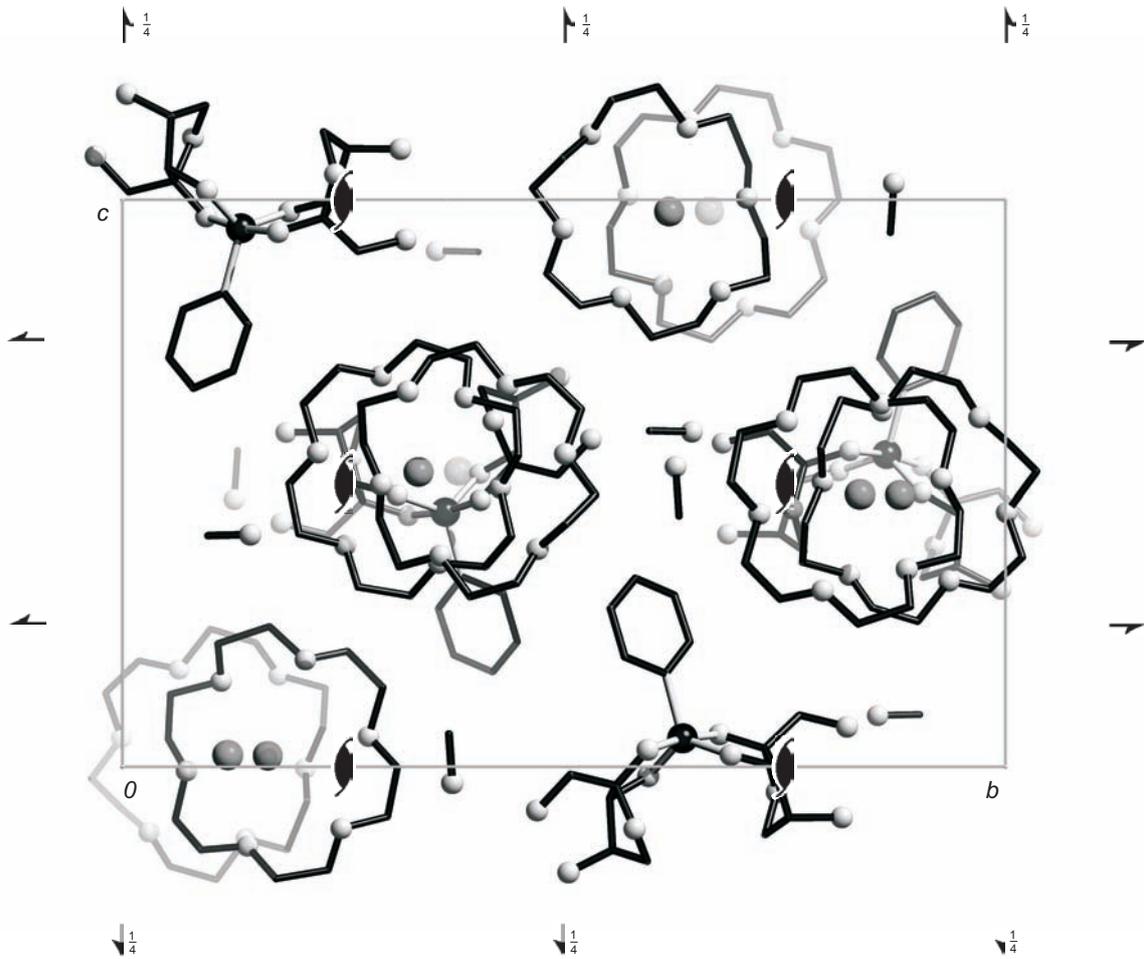


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kalium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

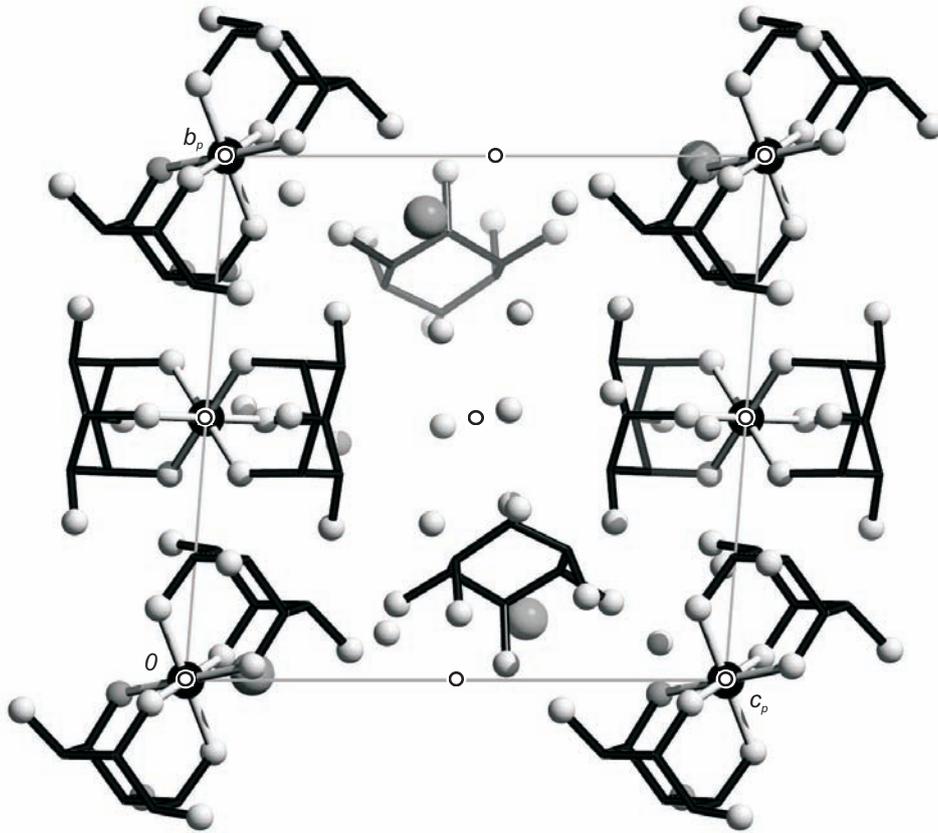


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Cäsium (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

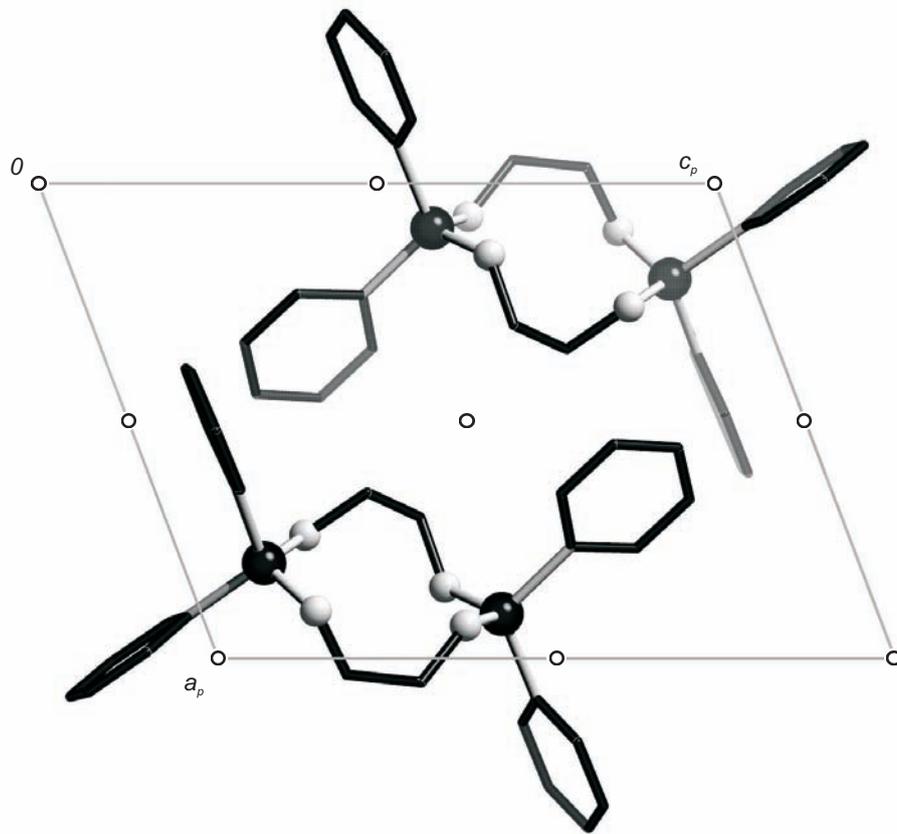


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

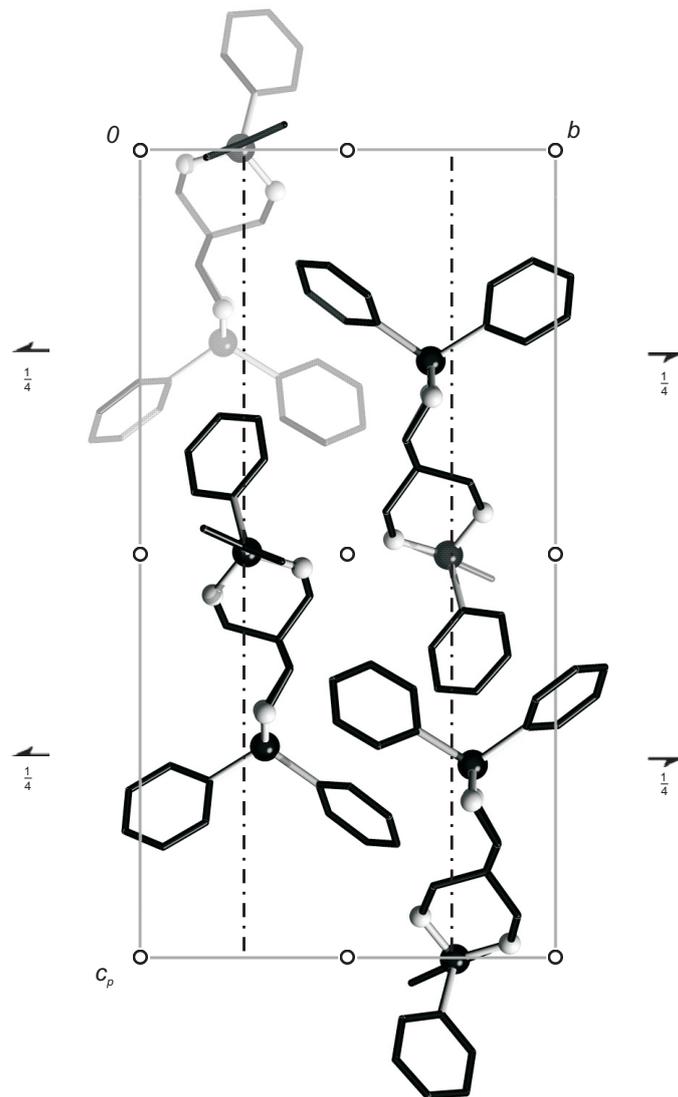


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

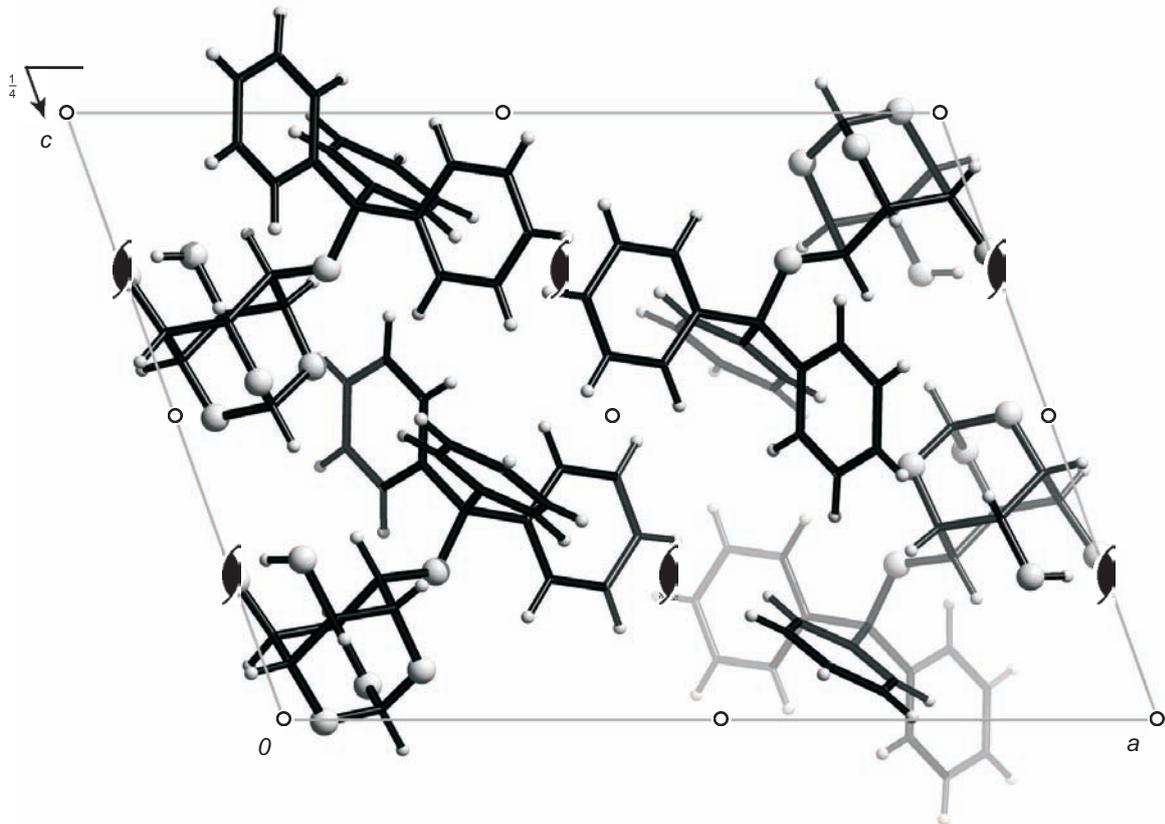


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang $[010]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (farblos, klein).

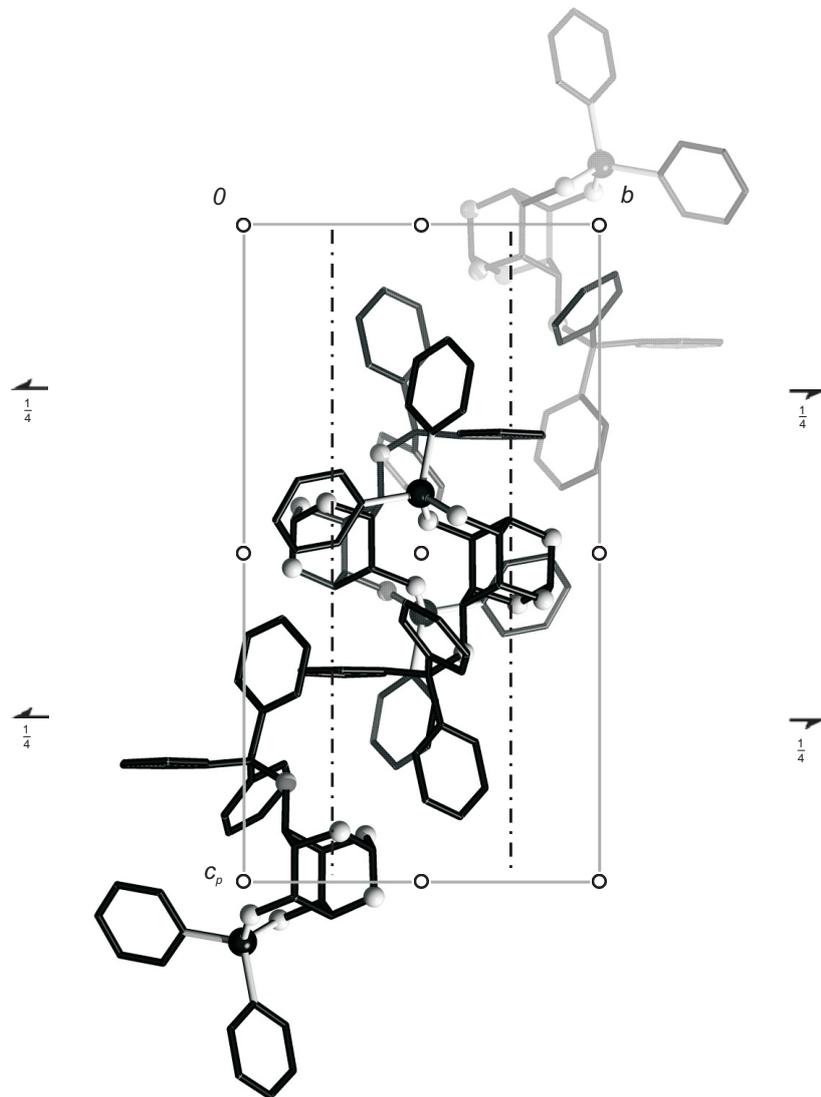


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

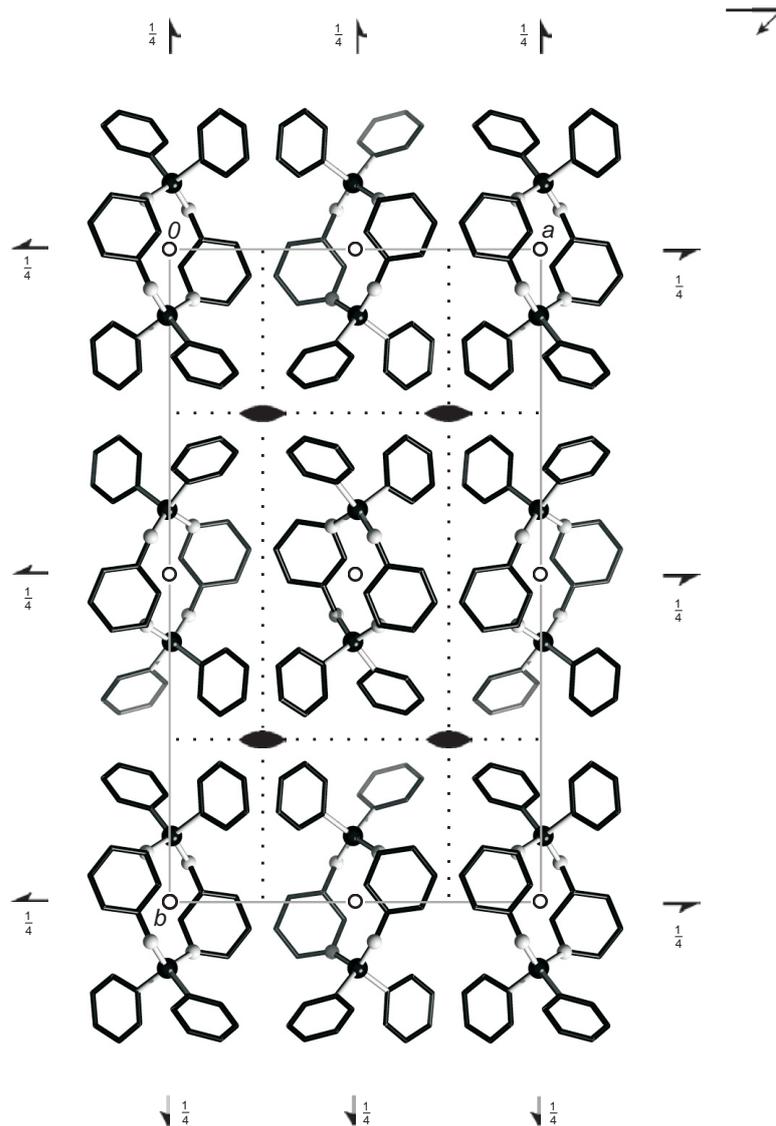


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang $[001]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pccn$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

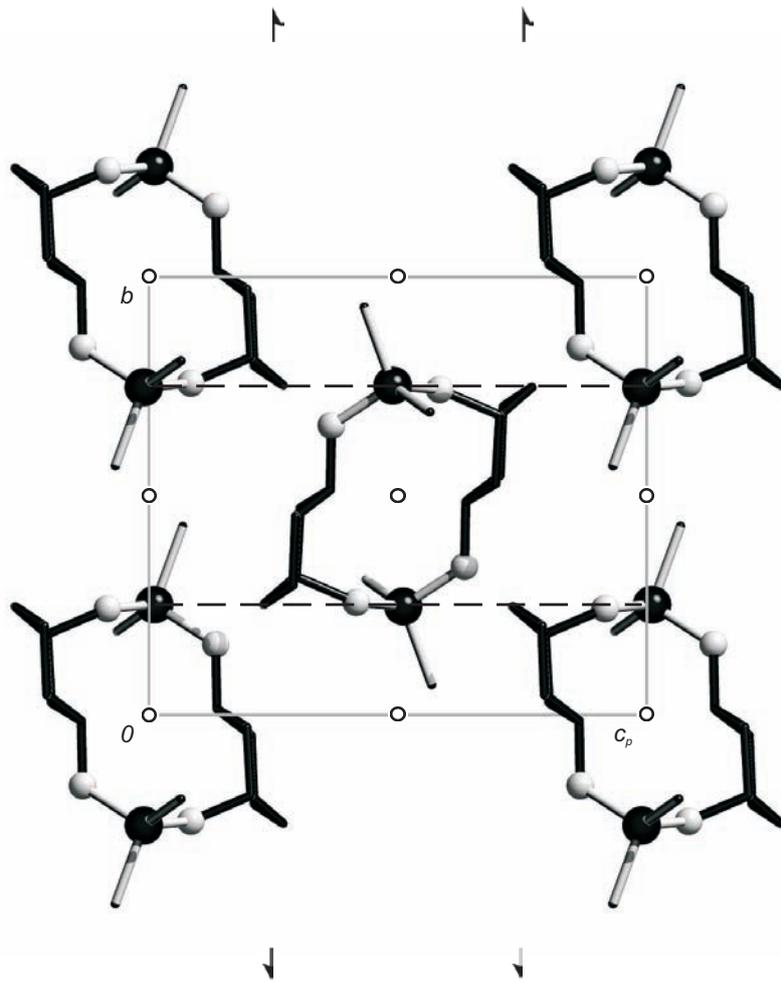


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

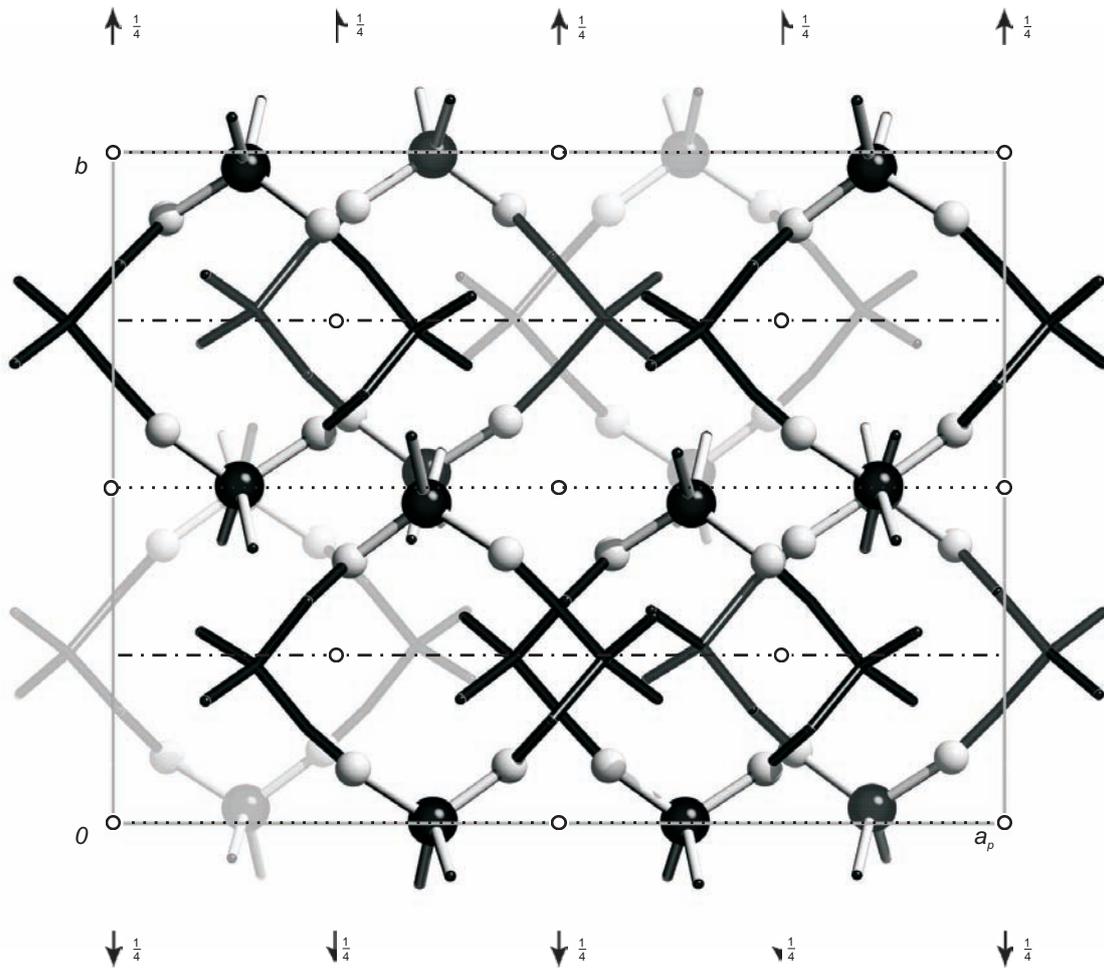


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

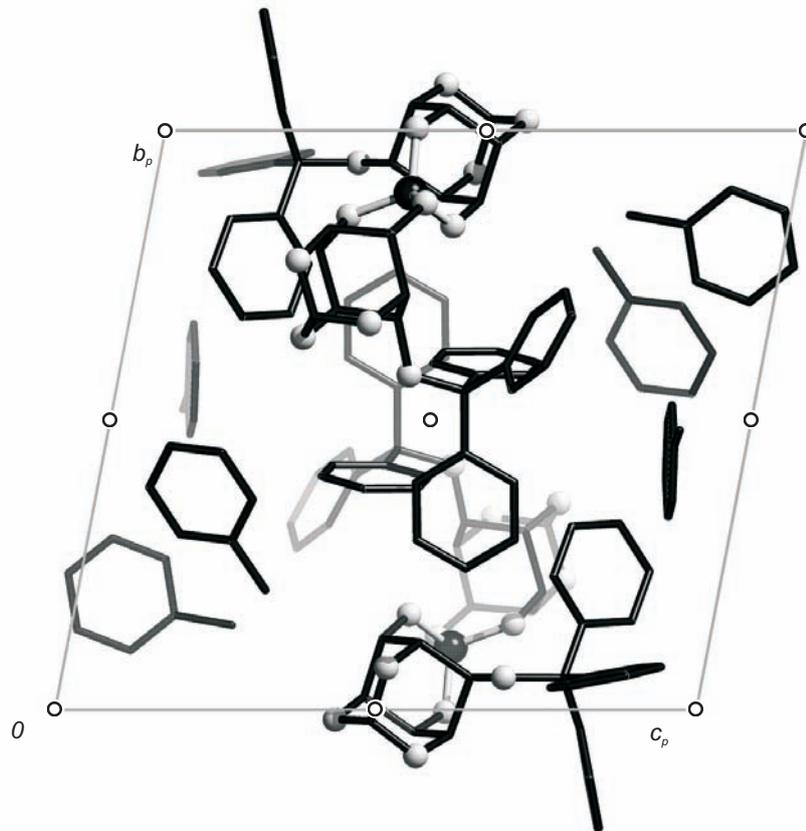


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

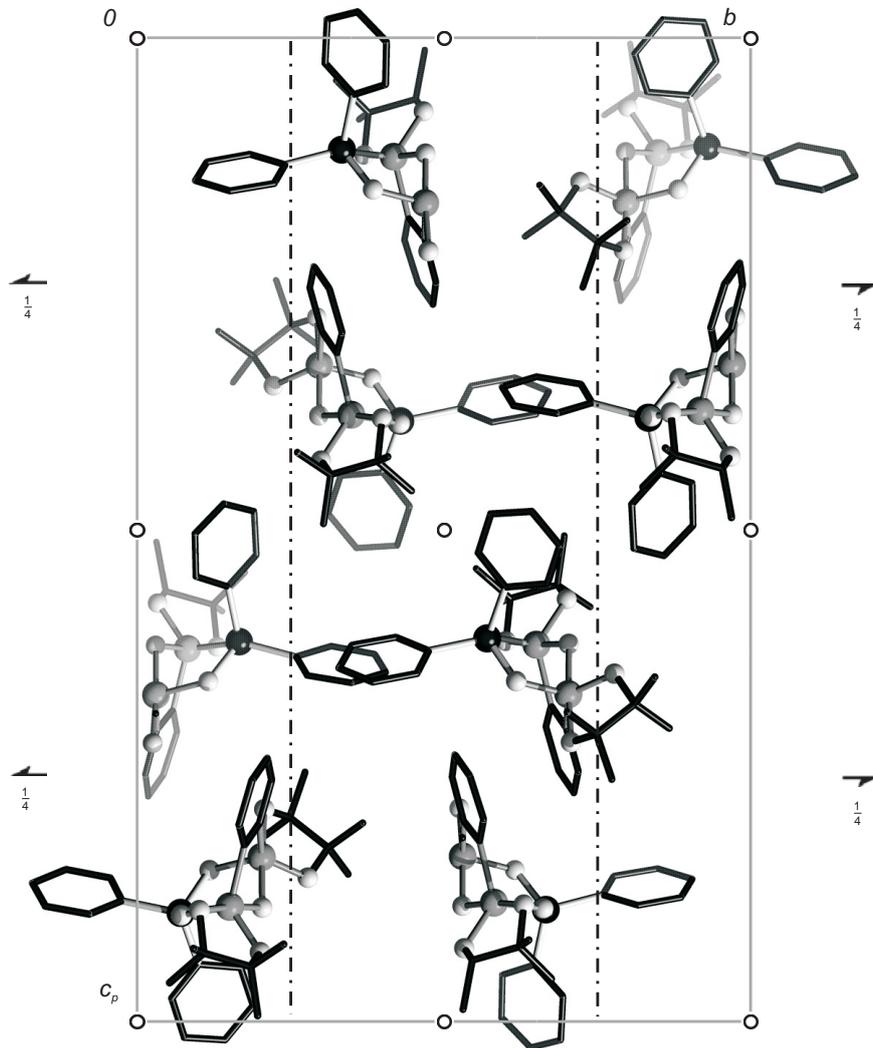


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (schwarz, groß), Arsen (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (farblos, groß), Wasserstoff (nicht abgebildet).

6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}[\text{PhSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}$ (1) und $\text{K}[(p\text{-Tol})\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{14.5}\text{H}_{19}\text{KO}_6\text{Si}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{KO}_7\text{Si}$
M_r/gmol^{-1}	364.486	380.507
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	15.9982(3)	6.25010(10)
$b/\text{\AA}$	10.9630(2)	20.7893(3)
$c/\text{\AA}$	18.8191(4)	13.6848(2)
$\beta/^\circ$	91.7758(8)	98.5820(10)
$V/\text{\AA}^3$	3299.06(11)	1758.23(5)
Z	8	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.46770(5)	1.43748(4)
μ/mm^{-1}	0.424	0.403
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.11 \times 0.04$	$0.50 \times 0.18 \times 0.10$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	3.750
θ -Bereich/ $^\circ$	3.15–27.49	3.17–27.45
Reflexe für Metrik	76826	13225
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	-	0.8606–0.9603
Reflexe gemessen	53473	25970
unabh. Reflexe	7562	4008
R_{int}	0.0925	0.1008
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0536	0.0435
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5377	3490
x, y (Wichtung)	0.0385, 2.8267	0.0567, 0.4364
Verfeinerung	a	b
Parameter	431	301
restraints	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0507	0.0319
$R_w(F^2)$	0.1163	0.1077
S	1.046	1.100
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.477	0.553
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	-0.438	-0.517

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K[p\text{-TolSi}(\text{AnErytH}_{-2})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) und $K[\text{PhSi}(\text{CptdH}_{-2})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**4**).

	3	4
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{KO}_8\text{Si}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{KO}_6\text{Si}$
M_r/gmol^{-1}	426.575	434.640
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	9.6668(2)	11.4398(2)
$b/\text{Å}$	17.8447(3)	11.4696(2)
$c/\text{Å}$	12.9186(3)	19.0122(4)
$\beta/^\circ$	103.8958(8)	90
$V/\text{Å}^3$	2163.25(7)	2494.59(8)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.30980(4)	1.15730(4)
μ/mm^{-1}	0.339	0.289
Kristallgröße/mm	$0.35 \times 0.25 \times 0.16$	$0.24 \times 0.06 \times 0.02$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.15–27.52	3.30–27.52
Reflexe für Metrik	41006	3205
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.9267–0.9553	-
Reflexe gemessen	35747	5703
unabh. Reflexe	4972	5703
R_{int}	0.0803	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0447	0.0549
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3641	3677
x, y (Wichtung)	0.0507, 0.7586	0.2000, 0
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	-	0.01(10)
Parameter	253	258
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0438	0.0875
$R_w(F^2)$	0.1143	0.2895
S	1.022	1.051
<i>shift/error</i> _{max}	0.004	0.001
max. Restdichte/ e Å^{-3}	0.443	1.081
min. Restdichte/ e Å^{-3}	-0.513	-0.348

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6 Anhang

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}(18\text{-K-6})[\text{PhSi}(\alpha\text{-D-Rulf}2,3\text{H}_{-2})]$ (5) und $[\text{K}(18\text{-K-6})][\text{PhSi}(\beta\text{-D-Xulf}2,3\text{H}_{-2})_2] \cdot [\text{K}(18\text{-K-6})][\text{OCH}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6).

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{100}\text{K}_2\text{O}_{32}\text{Si}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{K}_2\text{O}_{24}\text{Si}$
M_r/gmol^{-1}	1419.742	1071.321
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	9.0801(3)	13.7026(3)
$b/\text{\AA}$	20.8165(6)	16.1359(4)
$c/\text{\AA}$	9.5547(3)	24.9333(8)
$\beta/^\circ$	116.0512(11)	90
$V/\text{\AA}^3$	1622.50(9)	5512.8(3)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.45305(8)	1.29081(7)
μ/mm^{-1}	0.275	0.270
Kristallgröße/mm	$0.12 \times 0.09 \times 0.03$	$0.40 \times 0.07 \times 0.04$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.850	4.050
θ -Bereich/ $^\circ$	3.17–23.00	3.23–22.77
Reflexe für Metrik	65343	53000
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	-	0.9511–0.9899
Reflexe gemessen	18101	33203
unabh. Reflexe	4486	7375
R_{int}	0.1435	0.1009
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1027	0.0725
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3003	5476
x, y (Wichtung)	0.0729, 0.7727	0.1681, 6.8018
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	0.14(10)	-0.03(10)
Parameter	420	621
<i>restraints</i>	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0675	0.0917
$R_w(F^2)$	0.1661	0.2657
S	1.045	1.042
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.386	1.152
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	-0.267	-0.408

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6 Anhang

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{cis-InsH}_{-3})_2] \cdot \text{cis-Ins} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (7) und $(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{EthdH}_{-2}))_2$ (8).

	7	8
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{Cs}_2\text{H}_{46}\text{O}_{26}\text{Si}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2$
M_r/gmol^{-1}	972.439	484.691
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10.95750(10)	10.5668(2)
$b/\text{\AA}$	12.2680(2)	11.1799(3)
$c/\text{\AA}$	12.5007(2)	12.8465(4)
$\alpha/^\circ$	83.3557(6)	82.8173(10)
$\beta/^\circ$	78.1259(6)	68.3270(10)
$\gamma/^\circ$	78.0108(5)	65.5652(11)
$V/\text{\AA}^3$	1603.92(4)	1283.33(6)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.01356(5)	1.25433(6)
μ/mm^{-1}	2.413	0.170
Kristallgröße/mm	$0.40 \times 0.13 \times 0.11$	$0.17 \times 0.12 \times 0.05$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.000	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.13–27.49	3.28–27.55
Reflexe für Metrik	12063	20798
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	-	0.9910–0.9976
Reflexe gemessen	24976	21100
unabh. Reflexe	7315	5834
R_{int}	0.0564	0.1105
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0451	0.0983
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6267	3571
x, y (Wichtung)	0.0470, 2.6766	0.0799, 0.7568
Verfeinerung	a	b
Parameter	428	307
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0338	0.0693
$R_w(F^2)$	0.0969	0.1886
S	1.057	1.032
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.831	0.394
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-1.552	-0.465

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurde nicht verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6 Anhang

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Ph₄Si₂(PentH₋₄) (**9**) und 1,3,5-O-CH-2-O-CPh₃-*myo*-Ins (**10**).

	9	10
Summenformel	C ₂₉ H ₂₈ O ₄ Si ₂	C ₂₆ H ₂₄ O ₆
M_r/gmol^{-1}	496.701	432.465
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	9.46970(10)	18.4109(4)
$b/\text{Å}$	11.7525(2)	8.9560(2)
$c/\text{Å}$	23.0546(4)	13.6699(2)
$\beta/^\circ$	93.4291(9)	109.6247(7)
$V/\text{Å}^3$	2561.21(7)	2123.07(7)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.28815(4)	1.35301(4)
μ/mm^{-1}	0.172	0.096
Kristallgröße/mm	0.16 × 0.12 × 0.05	0.18 × 0.12 × 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.17–27.40	3.16–27.52
Reflexe für Metrik	16527	11347
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9772–0.9911	0.9868–0.9952
Reflexe gemessen	31908	29892
unabh. Reflexe	5813	4875
R_{int}	0.0643	0.1097
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0587	0.0609
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4068	3286
x, y (Wichtung)	0.0470, 1.9680	0.0846, 0.4256
Verfeinerung	a	b
Parameter	428	377
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0560	0.0537
$R_w(F^2)$	0.1376	0.1574
S	1.061	1.021
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.357	0.532
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.306	–0.518

^a Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

^a Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6 Anhang

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Ph}_2\text{Si}(1,3,5\text{-O-CH-2-O-CPh}_3\text{-myo-InsH}_{-2})$ (**11**) und $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (**12**).

	11	12
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$
M_r/gmol^{-1}	612.743	592.871
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pccn$
$a/\text{\AA}$	14.8454(3)	15.4622(7)
$b/\text{\AA}$	10.4978(2)	27.3937(14)
$c/\text{\AA}$	20.6561(5)	7.4236(3)
$\beta/^\circ$	108.8740(9)	90
$V/\text{\AA}^3$	3046.04(11)	3144.4(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.33616(5)	1.25239(8)
μ/mm^{-1}	0.126	0.151
Kristallgröße/mm	$0.15 \times 0.06 \times 0.05$	$0.06 \times 0.03 \times 0.02$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.250
θ -Bereich/ $^\circ$	3.36–27.61	3.39–22.00
Reflexe für Metrik	13991	51623
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9859–0.9949	0.9934–0.9972
Reflexe gemessen	42207	16682
unabh. Reflexe	6942	1917
R_{int}	0.1325	0.2746
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1394	0.1352
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3291	1020
x, y (Wichtung)	0.0458, 0	0.0427, 0
Verfeinerung	a	b
Parameter	534	191
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0606	0.0573
$R_w(F^2)$	0.1234	0.1266
S	0.980	0.931
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.230	0.230
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.330	–0.262

^a Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6 Anhang

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{trans-1,3-ChxdH}_{-2})\}_2$ (**13**) und $\{\text{Me}_2\text{Si}(2,2\text{-Me}_2\text{-1,3-PrpdH}_{-2})\}_2$ (**14**).

	13	14
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}_2$
M_r/gmol^{-1}	344.594	320.572
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	8.8463(9)	15.0077(5)
$b/\text{\AA}$	9.7008(13)	11.3479(4)
$c/\text{\AA}$	11.5390(11)	22.6704(8)
$\beta/^\circ$	108.507(11)	94.5761(19)
$V/\text{\AA}^3$	939.02(18)	3848.6(2)
Z	2	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.2188(2)	1.10654(6)
μ/mm^{-1}	0.203	0.194
Kristallgröße/mm	$0.35 \times 0.21 \times 0.13$	$0.26 \times 0.11 \times 0.06$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	2.81–28.02	3.14–27.43
Reflexe für Metrik	5000	12930
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9494–0.9779	0.9564–0.9896
Reflexe gemessen	7851	27273
unabh. Reflexe	2077	4244
R_{int}	0.0352	0.1726
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0337	0.2184
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1494	1490
x, y (Wichtung)	0.0501, 0	0.0507, 0
Verfeinerung	a	b
Parameter	164	309
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0291	0.0566
$R_w(F^2)$	0.0754	0.1421
S	0.922	0.886
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.279	0.323
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.187	–0.336

^a Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

^b Alle Lagen und Temperaturfaktoren sind frei verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Si(1,3,5-O-CH₂-O-CPh₃-myo-InSH₋₂)₂ · 3 C₆H₈ (**15**) und Ph₂Si(As₂C₁₈H₂₈O₇) (**16**).

	15	16
Summenformel	C ₇₃ H ₆₈ O ₁₂ Si	As ₂ C ₃₀ H ₃₈ O ₇ Si
M_r/gmol^{-1}	1165.399	688.547
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	13.5190(5)	11.1173(5)
$b/\text{Å}$	15.2992(6)	18.6143(9)
$c/\text{Å}$	15.6277(7)	30.2321(15)
$\alpha/^\circ$	77.587(3)	90
$\beta/^\circ$	82.991(2)	95.911(2)
$\gamma/^\circ$	69.8373(14)	90
$V/\text{Å}^3$	2959.2(2)	6223.0(5)
Z	2	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.30793(9)	1.46987(12)
μ/mm^{-1}	0.107	2.230
Kristallgröße/mm	0.18 × 0.06 × 0.03	0.12 × 0.08 × 0.03
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.0	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.16–23.99	3.25–27.53
Reflexe für Metrik	52462	89510
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.9824–0.9967	-
Reflexe gemessen	36060	22865
unabh. Reflexe	9088	10686
R_{int}	0.0726	0.1642
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0921	0.2247
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5322	4495
x, y (Wichtung)	0.1491, 6.1867	0.1427, 7.6162
Verfeinerung	a	b
Parameter	619	737
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0959	0.1108
$R_w(F^2)$	0.2936	0.3109
S	1.022	1.049
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.792	4.116
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	-0.691	-1.027

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6 Anhang

Tabelle 6.9: Übersicht über die Archivierungskürzel der im Archiv des Arbeitskreises Prof. Dr. P. Klüfers hinterlegten Strukturen.

Verbindung	Archivierungskürzel
1 K[PhSi(AnErytH ₋₂) ₂] · 0.5 CH ₃ OH	in175
2 K[(<i>p</i> -Tol)Si(AnErytH ₋₂) ₂] · H ₂ O	in391
3 K[(<i>p</i> -Tol)Si(AnErytH ₋₂) ₂] · 2 CH ₃ OH	in201
4 K[PhSi(CptdH ₋₂) ₂] · CH ₃ OH · (CH ₃) ₂ CO	kn066
5 [K(18-K-6)][PhSi(α-D-Rulf2,3H ₋₂) ₂]	hn191
6 [K(18-K-6)][PhSi(β-D-Xulf2,3H ₋₂) ₂] · [K(18-K-6)][OCH ₃] · CH ₃ OH	in018
7 Cs ₂ [Si(<i>cis</i> -InsH ₋₃) ₂] · <i>cis</i> -Ins · 8 H ₂ O	in367
8 {Ph ₂ Si(EthdH ₋₂) ₂ }	gn236
9 Ph ₄ Si ₂ (PentH ₋₄)	jn127
10 1,3,5-O-CH-2-O-CPh ₃ - <i>myo</i> -Ins	jn040
11 Ph ₂ Si(1,3,5-O-CH-2-O-CPh ₃ - <i>myo</i> -InsH ₋₂)	jn035
12 {Ph ₂ Si(<i>trans</i> -1,3-ChxdH ₋₂) ₂ }	jn358
13 {Me ₂ Si(<i>trans</i> -1,3-ChxdH ₋₂) ₂ }	j054
14 {Me ₂ Si(2,2-Me ₂ -1,3-PrpdH ₋₂) ₂ }	jn218
15 Si(1,3,5-O-CH-2-O-CPh ₃ - <i>myo</i> -InsH ₋₂) ₂ · 3 C ₆ H ₈	jn070
16 Ph ₂ Si(As ₂ C ₁₈ H ₂₈ O ₇)	kn231

7 Literaturverzeichnis

- [1] P. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. van Bennekom, D. J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, *Science* **1995**, *268*, 375–379.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, New York, Berlin, **1995**, S. 876–870.
- [3] D. Volkmer, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 6–19.
- [4] R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197–3200.
- [5] R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3015–3018.
- [6] M. Hildebrand, B. E. Volcani, W. Gassmann, J. I. Schroeder, *Nature* **1997**, *385*, 688–689.
- [7] M. Hildebrand, K. Dahlin, B. E. Volcani, *Mol. Gen. Genet.* **1998**, *260*, 480–486.
- [8] R. E. Hecky, K. Mopper, P. Kilham, E. T. Hegens, *Mar. Biol.* **1973**, *19*, 323–331.
- [9] D. M. Swift, A. P. Wheeler, *J. Phycol.* **1992**, *28*, 202–209.
- [10] M. Sumper, N. Kröger, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059–2065.
- [11] L. H. P. Jones, K. H. Handreck, *Adv. Agron.* **1967**, *19*, 107–149.
- [12] M. M. Rafi, E. Epstein, R. H. Falk, *J. Plant Physiol.* **1997**, *151*, 179–207.
- [13] S. Mitsui, H. Takato, *Soil Sci. Plant Nutr.* **1963**, *9*, 49–63.
- [14] J. D. Birchall, *New Trends in Bio-inorganic Chemistry*, Academic Press, London, **1978**, S. 209–252.
- [15] K. Shimizu, J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, *95*, 6234–6238.
- [16] N. Kroger, C. Bergsdorf, M. Sumper, *EMBO J.* **1994**, *13*, 4676–4683.
- [17] N. Kroger, G. Lehmann, R. Rachel, M. Sumper, *Eur. J. Biochem* **1997**, *250*, 99–105.
- [18] C. C. Harrison, *Phytochemistry* **1996**, *41*, 37–42.

7 Literaturverzeichnis

- [19] M.-J. Uriz, X. Turon, M. A. Becerro, G. Agell, *Micr. Res. Techn.* **2003**, *62*, 279–299.
- [20] W. E. G. Müller, A. Krasko, G. Le Pennec, H. C. Schröder, *Micr. Res. Tech.* **2003**, *62*, 36–377.
- [21] K. Schwarz, D. B. Millner, *Nature* **1972**, *239*, 333–334.
- [22] E. M. Carlisle, *Science* **1972**, *178*, 619–621.
- [23] E. M. Carlisle, *Ciba Found. Symp.* **1986**, *121*, 123–139.
- [24] J. D. Birchall, A. W. Epsie, *Ciba Found. Symp.* **1986**, *121*, 140–159.
- [25] J. D. Birchall, C. Exley, J. S. Chappell, M. J. Phillips, *Nature* **1989**, *338*, 146–148.
- [26] J. D. Birchall, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 351–357.
- [27] J. D. Birchall, *Chem. Br.* **1990**, *26*, 141–144.
- [28] C. C. Terry, T. K. Keeling-Tucker, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 537–550.
- [29] P. J. Debye, R. V. Naumann, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 664.
- [30] P. J. Debye, R. V. Naumann, *J. Phys. & Colloid Chem.* **1951**, *55*, 1–9.
- [31] S. A. Greenberg, D. Sinclair, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 435–440.
- [32] A. Audsley, J. Aveston, *J. Chem. Soc.* **1962**, *2*, 2320–2329.
- [33] R. K. Iler, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 604–607.
- [34] G. B. Lagerstrom, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 722–736.
- [35] G. Garzo, D. Hoebbel, *J. Chromatogr.* **1976**, *119*, 173–179.
- [36] D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *405*, 163–166.
- [37] F. F. H. Wu, J. Goetz, W. D. Jamieson, C. R. Masson, *J. Chromatogr.* **1970**, *48*, 515–520.
- [38] J. D. Fortnum, J. O. Edwards, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1956**, *2*, 264–265.
- [39] P. K. Dutta, D. C. Shieh, *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 343–346.
- [40] J. L. Bass, G. T. Turner, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10638–10644.
- [41] C. L. Frye, *J. Org. Chem.* **1969**, *94*, 2496–2499.
- [42] R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *266*, 185–192.

7 Literaturverzeichnis

- [43] D. Schomburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 65.
- [44] D. Schomburg, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 52.
- [45] J. J. Zuckerman, W. Bibber, C. L. Barnes, D. V. D. Helm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 501–502.
- [46] J. J. Zuckerman, W. Bibber, C. L. Barnes, D. V. D. Helm, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 498–499.
- [47] H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1972**, 2, 97–104.
- [48] R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 279, 84.
- [49] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 873–876.
- [50] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 551–552.
- [51] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 587–588.
- [52] E. H. Würthwein, P. V. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 553–554.
- [53] E. H. Würthwein, P. V. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 588–589.
- [54] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1980**, 19, 1070–1071.
- [55] J. D. Dunitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 1033–1034.
- [56] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 1034.
- [57] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1071.
- [58] W. Höhle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 623–624.
- [59] W. Höhle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. V. Schnering, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 615–617.
- [60] M. Vogt, *Polyolato-Komplexe des Siliciums in Festkörper und Lösung - Modellverbindungen für die Mobilisierung von Silicium in Organismen*, Dissertation, LMU München, **2003**.
- [61] E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1992**, 11, 1789–1794.
- [62] D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 938–942.
- [63] D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 195–197.

7 Literaturverzeichnis

- [64] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 541–543.
- [65] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, 353, 642–644.
- [66] R. Tacke, M. Plüm, B. Wagner, *Advances in Organometallic Chemistry* **1999**, 44, 221–273.
- [67] R. Tacke, M. Penka, F. Popp, I. Richter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 5, 1025–1028.
- [68] R. O. Day, C. Sreelatha, J. A. Deiters, S. E. Johnson, J. M. Holmes, L. Howe, R. R. Holmes, *Organometallics* **1991**, 263, 1758–1766.
- [69] A. Rosenheim, O. Sorge, *Chem. Ber.* **1920**, 53, 932–939.
- [70] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5756–5761.
- [71] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 283–285.
- [72] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 287–289.
- [73] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1058–1062.
- [74] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1088–1093.
- [75] K. Benner, *Polyolato-Komplexe mit Bor, Silicium und Germanium*, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1999**.
- [76] X. Kästele, F. Kopp, P. Klüfers, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6326–6346.
- [77] R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8480–8485.
- [78] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354–1358.
- [79] J. Wu, A. S. Serianni, T. Vuorinen, *Carbohydr. Res.* **1990**, 206, 1–12.
- [80] J. Reuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1747–1755.
- [81] K. Bock, C. Pedersen, *Adv. in Carbohydr. Chem. and Biochem.* **1983**, 41, 27–66.
- [82] R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, 1–71.
- [83] J. C. Pommier, R. Calas, J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4, 1475–1480.
- [84] H. Meyer, J. Klein, A. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, 323–328.

7 Literaturverzeichnis

- [85] R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 25–37.
- [86] A. W. Hanson, A. W. McCulloch, A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1450–1457.
- [87] J. A. Hawari, E. J. Gabe, F. L. Lee, M. Lesage, D. Griller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 279–283.
- [88] R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 153–157.
- [89] M. A. Khusainov, A. E. Obodovskaya, Z. A. Starikova, *Zh. Strukt. Khim.* **1986**, 27, 168–173.
- [90] C. Li, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 211–221.
- [91] R. M. Kary, K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 79, 2140–2142.
- [92] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 206–216.
- [93] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Organometallics* **1991**, 10, 812–815.
- [94] M. Baier, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, 126, 351–354.
- [95] M. Baier, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 373–376.
- [96] M. Baier, M. Paul, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1993**, 12, 3527–3530.
- [97] G. Ferguson, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1995**, 51, 2312–2315.
- [98] G. Ferguson, J. W. Pollock, B. O’Leary, T. R. Spalding, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, 52, 619–622.
- [99] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 175–241.
- [100] P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4538–4545.
- [101] R. Tacke, C. Burschka, J. Heermann, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 9, 2211–2215.
- [102] R. Tacke, M. Pulm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2169–2177.
- [103] G. J. Gainsford, T. Kemmitt, N. B. Milestone, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1995**, 51, 8–10.
- [104] W. Donharl, I. Elhofer, P. Wiede, U. Schubert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 15, 2445–2446.
- [105] H. Marsmann, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin **1981**.

7 Literaturverzeichnis

- [106] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York **1987**, S. 65–235.
- [107] T. Kemmit, N. B. Milestone, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 93–102.
- [108] K. C. K. Swamy, R. R. Holmes, *Magn. Reson.* **1991**, *29*, 187–196.
- [109] S. D. Kinrade, E. W. Deguns, A.-M. E. Gillson, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3713–3716.
- [110] S. D. Kinrade, R. J. Balec, A. S. Schach, J. Wang, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, *20*, 3241–3243.
- [111] J. B. Lambert, G. Lu, S. R. Singer V. M. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9611–9625.
- [112] R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5292–5295.
- [113] R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5426–5428.
- [114] X. Kästele, P. Klüfers, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3212–3214.
- [115] X. Kästele, P. Klüfers, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3286–3288.
- [116] C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1457–1460.
- [117] R. K. Harris, J. Parkinson, A. S. Maybodi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2533–2534.
- [118] S. D. Kinrade, J. C. H. Donovan, A. S. Schach, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1250–1252.
- [119] G. M. Sheldrick, SHELXS 97: „A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data“, Universität Göttingen, **1997**.
- [120] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR 97: „A Program for automatic solution and refinement of crystal structures“, Campus Universitario, Bari, **1997**.
- [121] G. M. Sheldrick, SHELXL 97: „A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen, **1997**.
- [122] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 34.

7 Literaturverzeichnis

- [123] E. Keller, SCHAKAL 99, "A Fortran Program for the Graphical Representation of Molekular and Crystallographic Models", Universität Freiburg, 1999.
- [124] C. K. Johnson, M. N. Burnett, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Florian Kopp
Geburtsdatum 08. April 1975
Geburtsort München

Schulbildung

09.1981–07.1985 Grundschule an der Herrnstraße München
09.1985–07.1994 Luitpold-Gymnasium München
07.1994 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

09.1994–11.1995 Klinik Dr. M. Schreiber München

Hochschulausbildung

11.1995–09.2002 Studium im Fach der Chemie an der LMU München
Nebenfach: Polymerchemie
01.2002 Diplom-Hauptprüfung
03.2002–09.2002 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers
Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 10.2002 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter
Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Berufstätigkeit

seit 10.2002 Wissenschaftlicher Angestellter am Department
Chemie und Biochemie der LMU München