

Hexakoordinierte Silicate

Wasserstoffverbrückte Zuckeralkohol-Trimere als sechszählige Silicium-Chelatliganden in wässriger Lösung**

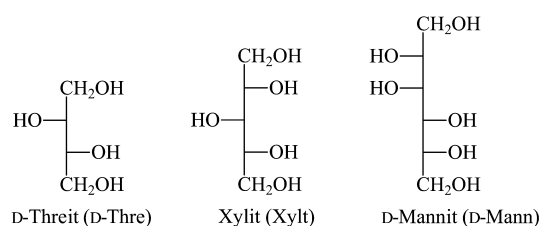
Klaus Benner, Peter Klüfers* und Martin Vogt

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Transportform von Silicium in verkieselnden Organismen ist bislang unbekannt. Während Birchall Kieselsäureester von Kohlenhydraten wegen deren Hydrolyseempfindlichkeit in

wässriger Lösung von der Betrachtung noch ausschließt,^[1] konnte erst kürzlich die Beständigkeit von Si-O-C-Bausteinen gegen Hydrolyse für Polyolester gezeigt werden.^[2] Bisher sind zwei in Kohlenhydraten häufige Struktur motive erkannt worden, die den Aufbau hydrolysebeständiger Polyolatosilicate ermöglichen. Es sind dies zum einen Diolfunktionen an *cis*-furanoiden Ringen^[2a] und zum anderen *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Fragmente, die in etlichen Zuckeralkoholen vorliegen.^[2b-d] Für letztere wurde durch ²⁹Si-NMR-Spektroskopie gezeigt, dass die Auflösung von SiO₂ durchaus gelingt. In den Lösungen liegt Silicium zum großen Teil in Form penta- und hexakoordinierter Silicate vor, wenn die Polyolkonzentrationen hoch genug sind. Die *threo*-Spezifität verleitete Kinrade et al. zu der Annahme, dass die Siliciumatome in diesen Fällen zusammen mit 1,4-Diol-Funktionen siebengliedrige Chelatringe aufbauen,^[2b-d] was für Polyolatosilicate mit einem eher kleinen Zentralatom schon recht ungewöhnlich wäre.

Um durch Kristallstrukturanalyse zuverlässige Kenntnis über den Aufbau von Alditolatosilicaten zu erhalten, versuchten wir, auf ähnliche Weise Kristalle zu züchten, wie dies kürzlich für Diolatosilicate vom Furanosetyp aus ebenfalls wässriger Lösung geglückt war.^[2a] Die Kristallzucht gelang schließlich aus stark alkalischer Alditolatosilicat-Lösung im Verlauf von typischerweise einigen Wochen. Die Hauptschwierigkeit bestand in einer merklichen Verzögerung der Keimbildung, sodass anstelle von Kristallen oft glasartige Proben erhalten wurden, wenn beim Entfernen des Lösungsmittels der Übersättigungsbereich zu schnell durchschritten wurde. Als Ergebnis der Versuche stellen wir hier die ersten Strukturanalysen von Alditolatosilicaten mit D-Mannit, Xylit und D-Threit vor. Alle drei Zuckeralkohole weisen eine *threo*-konfigurierte C₄-Kette auf (Schema 1). Ergänzend zu den Strukturanalysen vergleichen wir mithilfe der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie die Stabilität der verschiedenen Struktur motive in wässriger Lösung.



Schema 1. Fischer-Projektionen von D-Threit, Xylit und D-Mannit.

Unter den hier untersuchten Polyolen unterstützt D-Mannit die SiO₂-Auflösung am wirksamsten. In einem typischen Ansatz löst sich hochdisperse Kieselsäure in D-Mannit-haltiger Natronlauge im Verlauf einer Stunde auf (Raumtemperatur, Ultraschallbad, Molverhältnis Si:D-Mann:NaOH = 1:3:3, Siliciumkonzentration bei Versuchsende 1.5M). Wie zu erwarten, werden klare Lösungen schneller erhalten, wenn SiO₂ durch Tetramethoxysilan ersetzt wird. Durch langsames Einengen können aus diesen konzentrierten, stark alkalischen Lösungen kristalline Aggregate von Na₃[A-Si(D-Mann₃4H₂)₃H₋₁]-12H₂O (**1**) erhalten

[*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dr. K. Benner, Dipl.-Chem. M. Vogt
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77407
E-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

[**] Polyol-Metall-Komplexe, Teil 41. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Prinzipien der Biomineralisation“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Kennziffer KL 624/7-1). Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Bootz (LMU München) für DFT-Rechnungen und Dr. J. Senker (LMU München) für ²⁹Si- und ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren. – Teil 40: P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 6, 1919–1923.

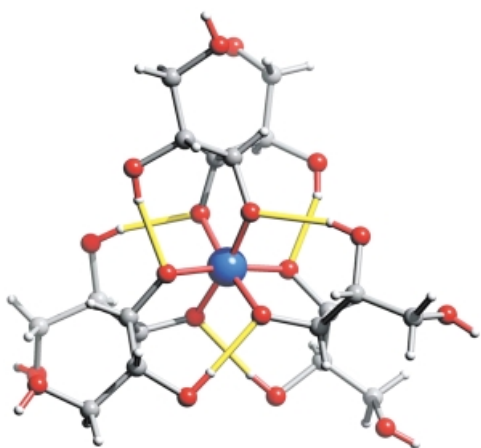


Abbildung 1. Das Λ -konfigurierte Trianion in **1**. Mittlerer Si-O-Abstand: $1.784(2) \pm 0.006$ Å; mittlerer O-C-C-O-Torsionswinkel der chelatisierenden Diolato-Funktion: $26.6(3) \pm 0.4^\circ$; mittlerer O...O-Abstand in intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen: $2.689(3) \pm 0.021$ Å.

werden. Kristalle von **1** weisen pseudohehexagonalen Habitus auf. Beim Versuch der Strukturlösung im hexagonalen oder trigonalen Kristallsystem konnte das Innere des in Abbildung 1 gezeigten Anions lokalisiert werden. Für die terminalen Hydroxymethyl-Funktionen der Mannitolato-Liganden, die Natrium-Gegenionen sowie für einige Wassermoleküle musste ein viele Atome umfassendes Fehlordnungsmodell in Kauf genommen werden (siehe Legende zu Abbildung 2). Im Widerspruch zu einer dreizähligen Symmetrie des Mannitolatosilicats zeigten Festkörper- ^{13}C -MAS-NMR-Spektren 18 Signale, wie es für ein C_1 -symmetrisches Anion mit drei unabhängigen Mannit-Liganden zu erwarten ist. Im Beugungsmuster eines von einem größeren Kristall abgespaltenen Splitters war die hexagonale Symmetrie schließlich deutlich gebrochen. Trotz der pseudohehexagonalen Metrik ($b/a = 1.726$; zum Vergleich: $\sqrt{3} = 1.732$) wurde nun das korrekte Kristallsystem als orthorhombisch erkannt, und die Strukturlösung gelang unter der Annahme eines partiell pseudomeroedrischen Drillings mit zwei Hauptkomponenten und einer Nebenkompente.^[3]

Der Aufbau des Silicat-Ions ist in Abbildung 1 gezeigt. Drei Mannitolato-Liganden koordinieren ein zentrales Siliciumatom über das jeweils mittlere Diolfragment der C_6 -Kette (O3 und O4); es werden also die normalen fünfgliedrigen Chelatringe gebildet. Obwohl die Hydroxy-Funktionen mit O2 und O5 nicht an das Zentralatom koordinieren, ist deren räumliche Anordnung von entscheidender Bedeutung. Als Folge der *threo*-Anordnung ist es nämlich möglich, zu den Alkoxo-Funktionen starke Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ aufzubauen. Die besondere Eignung *threo*-konfigurierter Tetraol-Einheiten rührt also von der Bildung eines wasserstoffverbrückten, sechszähligen Liganden-Trimers her. Die *threo*-konfigurierte C_4 -Zickzack-Kette mit den C-Atomen 2–5 verläuft parallel zur Pseudo- C_3 -Achse des Anions; im Folgenden wird dieser Bindungsmodus als der „vertikale“ bezeichnet. Die weiter unten beschriebene Struktur von **3** zeigt, dass für eine *threo*-Kette der vertikale Modus nicht der einzig mögliche ist, vielmehr konkurriert er mit

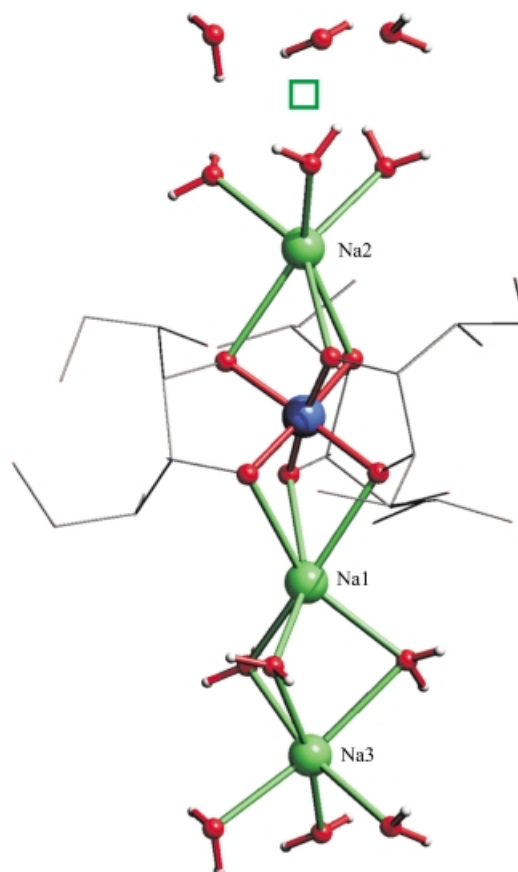


Abbildung 2. Elektroneutrale Aggregate der Formel $\text{Na}_3[\Lambda\text{-Si}(\text{p-Mann3,4H-2})_3\text{H-1}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in **1**; Kristallisation bei hohem pH-Wert führt zur Deprotonierung einer der terminalen Hydroxymethyl-Reste des Mannitolato-Liganden (oberes rechtes O-Atom in Abbildung 1). Im Kristall ist diese O⁻-Funktion durch drei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert; eine dieser Bindungen ist eine kurze, aber asymmetrische Bindung zu einem Hydroxymethyl-Donor (O...O-Abstand: $2.468(2)$ Å). Fehlordnungsmodelle, in denen die Drillingsbildung nicht beachtet wurde, führen zur statistischen Besetzung der Na3-Lage und des unbesetzten $\square(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaederzentrums durch ein Natriumatom ($R_w(F^2) > 0.3$; außerdem sind alle terminalen O-Atome der Mannit-Liganden fehlgeordnet, und es können keine H-Lagen zugeordnet werden). Das abgebildete Motiv ordnet sich im Kristall in pseudohehexagonaler Packung an. Eine idealisierte Packung mit statistischer Na/ $\square$ -Verteilung kann in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/22$ beschrieben werden. Die wirkliche Raumgruppe lässt sich auf dem Weg $P6_3/22 [t3] \rightarrow P2_1/22 (C 22_1) [k2, (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)] \rightarrow P2_1/2_1$ ableiten, d. h., die Kristalle sollten durch Antiphasendomänen gestört sein ($k2$), vor allem aber ist die massive Störung durch Drillingsbildung zu erwarten ($t3$).

einem „horizontalen“ Modus mit der *threo*- C_4 -Kette senkrecht zur Pseudo- C_3 -Achse, in dem ebenfalls intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden können. Die Konfiguration am Zentralatom hängt sowohl von der vertikal/horizontalen Ausrichtung ab wie auch von der Chiralität der C_4 -Kette. D-Mannit, der mit seinen C-Atomen 2–5 eine D-*threo*-Kette einbringt, führt im vertikalen Modus zur Λ -Konfiguration des Tris(diolato)-Silicat-Komplexes. Zusätzlich zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ist die Gegenion-Anbindung als weitere wichtige sekundäre Wechselwirkung zu beachten, die den Aufbau des komplexen Anions unterstützen sollte.

Bemerkenswerterweise sind die Gegenionen bei allen der hier vorgestellten Verbindungen auf dieselbe Weise gebunden, wobei zwei Alkalimetall-Ionen entlang der (Pseudo-)C₃-Achse der Silicat-Ionen mit diesen zu einem elektroneutralen Aggregat zusammentreten. SiO₆-Oktaeder und die Koordinationspolyeder der Alkalimetall-Ionen sind dabei über Flächen miteinander verknüpft (Na1 und Na2 in Abbildung 2; Näheres siehe Legende). Wir erkennen in der Struktur von **1** keine weiteren stabilisierenden Faktoren. Vor allem unterstützen die Hydroxymethyl-Substituenten mit C1 und C6 offensichtlich weder das Liganden-Trimer noch die Gegenionenbindung. Abgesehen von seiner geringfügig niedrigeren Acidität erscheint der C₂-symmetrische C₄-Zuckeralkohol Threit als der prototypische Ligand zum Aufbau des in **1** vorliegenden Bindungsstellenmusters der Silicium-Zentralatome.

Um dieses grundlegende Strukturmotiv eines Threitolatokoordinierten Siliciumatoms zu synthetisieren, wurde hochdisperse Kieselsäure in einer wässrigen Alkalimetallhydroxid-Lösung von D-Threit aufgelöst. Mit Caesium als Gegenion wurden Kristalle erhalten, bei denen es sich allerdings trotz des einheitlich hexagonalen Habitus der beim Einengen der Lösungen gewachsenen Kristalle nicht um eine Reinsubstanz handelte, sondern um Gemische von Caesiumthreitolatosilicaten verschiedenen Wassergehalts. Zwei Bestandteile konnten näher charakterisiert werden. Das gewünschte Strukturmotiv wurde bei kleinen, wasserfreien, hexagonalen Kristallen gefunden, für welche die Strukturanalyse die Zusammensetzung Cs₂[Λ-Si(p-Thre2,3H₂)₃] (**2a**) ergab (Abbildung 3).^[3] Die Λ-konfigurierten Anionen besetzen Punkt-

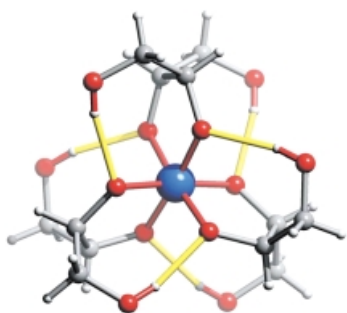


Abbildung 3. Das D₃-symmetrische Dianion in **2a**. Si-O-Abstand: 1.779(4) Å; O-C-C-O-Torsionswinkel der chelatisierenden Diolatofunktion: 17.2(6)°; intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung: O...O 2.714(7) Å, H...O 1.91(2) Å, O...H-O 166(6)° bei einem auf 0.83 Å fixierten H-O-Abstand. Die Gegenionen sind wie Na1 und Na2 in Abbildung 2 an das Anion gebunden.

lagen mit D₃-Symmetrie in der Raumgruppe P6₃22. Zwei Caesium-Ionen (Lagesymmetrie: C₃) stabilisieren die Anionenstruktur auf die gleiche Weise wie bei den Gegenionen Na1 und Na2 in **1** (Abbildung 2). **2a** ist jedoch nicht nur bezüglich der Anionenstruktur prototypisch, sondern die Anordnung der Ionen im Kristall definiert auch den Aristotyp für alle Strukturen in dieser Arbeit. Werden die Cs₂[Λ-Si(p-Thre2,3H₂)₃]-Baueinheiten als große Kugeln betrachtet, kann als Bauprinzip die hexagonal dichteste Kugelpa-

ckung (hcp) erkannt werden. Man beachte, dass die Raumgruppe von **2a**, P6₃22, eine maximale Untergruppe der hcp-Raumgruppe P6₃/mmc ist, wodurch dem chiralen Baustein D-Threit Rechnung getragen wird. Die Kristallstrukturen der hier beschriebenen Silicate leiten sich jedoch nicht nur von der archetypischen Struktur von **2a** ab. Vielmehr wird vor allem die Kristallpathologie im Fall von **1** als Folge des Bemühens der Natur verständlich, die Symmetrie der hexagonalen Kugelpackung in der makroskopischen Symmetrie der Drillinge zu erhalten.

Hochsymmetrische Struktur motive wie diejenigen in **1** und **2a** verleiten den Betrachter dazu, sie hinsichtlich ihrer Stabilität zu überschätzen – vor allem wenn zahlreiche bindende Wechselwirkungen einschließlich der Gegenionenbindung in die entsprechenden Abbildungen eingezeichnet werden können. Diese Aussage wird durch die Kristallstruktur eines wasserhaltigen Derivats von **2a** veranschaulicht, das als weitere Komponente des Kristallgemisches isoliert wurde. Die Strukturanalyse an Kristallen sehr geringer Qualität ergab das Trihydrat von **2a**. Glücklicherweise konnten Kristalle einer homologen Verbindung in höherer Qualität bei Versuchen mit Rubidium erhalten werden. In Rb₂[Λ-Si(p-Thre2,3H₂)₃]-3H₂O (**2b**) liegen annähernd C₂-symmetrische Threitolatosilicat-Ionen vor (Abbildung 4), die grundlegende Strukturprinzipien mit dem prototypischen Motiv in **2a** gemeinsam haben, diese jedoch merklich variieren. Wie in **2a** koordinieren drei D-Threitolato-Liganden im vertikalen Bindungsmodus ein Siliciumatom in einem Λ-konfigurierten Silicat. Es gehen jedoch nur vier Wasserstoffbrückenbindungen anstatt sechs wie im Idealtyp von Threit aus, während die

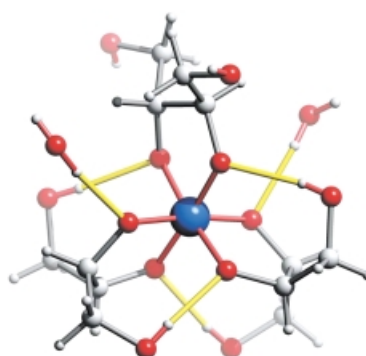


Abbildung 4. Das Dianion in **2b**. Mittlere Abstände und Winkel: Si-O: 1.783(2) ± 0.004 Å; O-C-C-O-Torsionswinkel der chelatisierenden Diolatofunktionen: 21.7(3) ± 1.6°; intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: O...O 2.673(3) ± 0.043 Å; Wasserstoffbrückenbindungen von Wasser-Donoren zu Alkoxid-Acceptoren: O...O 2.763(3) ± 0.029 Å. Die Gegenionen entsprechen **2a**. Die Kristallpackung lässt sich von der Struktur von **2a** in nur zwei translationengleichen Schritten ableiten (P6₃22 → P6₃ → P2₁); man beachte die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten von **2a** und **2b**.

übrigen beiden von Wasser-Donoren stammen. Zumindest in hochkonzentrierter Lösung scheint also weder die hohe Symmetrie des Silicats noch das intramolekulare Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen entscheidend zu sein, sondern die bloße Zahl dieser Bindungen. Diese Vermutung

bestätigt sich bei der Untersuchung eines dritten Zuckeralkohols: Wird lediglich eine der beiden terminalen Hydroxymethyl-Gruppen von D-Mannit durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so wird der nichtchirale Zuckeralkohol Xylit erhalten, der sowohl eine D- als auch eine L-threo-Kette aus vier benachbarten C-Atomen zur Verfügung stellt (Schema 1). Konzentrierte wässrige Lösungen lassen sich gewinnen, wenn Alkalimetallhydroxid, hochdisperse Kieselsäure und der Pentit eingesetzt werden. Bei Kristallisationsversuchen entstehen mit Caesium-Gegenionen racemische Zwillinge von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{XyltH}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Die Strukturanalyse zeigt erneut eine Variation des hexakoordinierten Silicats, das durch sechs Wasserstoffbrückenbindungen unterstützt wird (Abbildung 5).^[3]

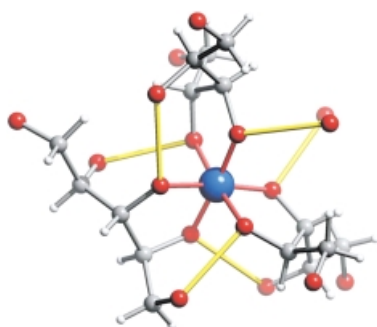


Abbildung 5. Das Dianion in **3**. Die unbeteiligte Hydroxymethyl-Gruppe des horizontalen Liganden ist fehlgeordnet; es ist nur eine der beiden Formen abgebildet. Es wurden keine Lagen O-gebundener H-Atome bestimmt. Mittlerer Si-O-Abstand: $1.779(5) \pm 0.012$ Å; mittlerer O-C-C-O-Torsionswinkel der vertikalen chelatisierenden Diolatofunktionen: $4.6(8) \pm 2.6^\circ$, der horizontalen Funktion: $26.0(4)^\circ$.

Im Gegensatz zu **1** und **2** ist **3** nicht homochiral bezüglich der Anbindung des Threit-Bausteins des Xylits. Das in Abbildung 5 gezeigte, Δ -konfigurierte Enantiomer wird vielmehr von einem L- und zwei D-Threit-Fragmenten aufgebaut. Während die letzteren wie bei **1** und **2** im vertikalen Bindungsmodus vorliegen, wird das L-konfigurierte Fragment im horizontalen Modus gefunden, bei dem die ansonsten unveränderte C_4 -Zickzack-Kette im rechten Winkel zur Pseudo- C_3 -Achse des Anions steht. Umgekehrt enthält das Δ -konfigurierte Silicat-Ion in den racemischen Zwillingen zwei L- (vertikal) und eine D-Threit-Baueinheit (horizontal). Der horizontale Modus als einzige Liganden-Orientierung wird ansonsten bei größeren Zentralatomen wie Chrom(III) gefunden.^[4] Auch bei **3** erscheint die Summe von sechs Wasserstoffbrückenbindungen für die Silicium-Komplexierung entscheidend zu sein und nicht die Anwesenheit eines ideal D_3 -symmetrischen Gerüsts.

In Lösung können die sechsfach koordinierten Spezies nur bei hoher Konzentration durch ^{29}Si -NMR- ($\delta = -144.8, -142.9, -142.3, -143.7$ für D-Mannit, Cs-D-Threit, Rb-D-Threit bzw. Xylit; man vergleiche die zugehörigen Festkörper-Daten für **1**, **2a**, **2b**, **3**: $\delta = -141.4, -141.0, -142.0, -142.9$) und ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[5] detektiert werden. Zurzeit sind zwei Wege bekannt, um hexakoordiniertes Silicium zur Hauptspezies in einer Lösung zu machen: Bei

der von Kinrade et al.^[2b] beschriebenen Prozedur wird eine im Vergleich zur Konzentration von Silicium und Base hohe Polyol-Konzentration gewählt, oder Polyol und Silicium werden in äquivalentem Verhältnis eingesetzt, die Base jedoch im Überschuss.

Die zweite Strategie führte zu den hier beschriebenen kristallinen Verbindungen. Die Zugabe von Wasser zu Lösungen beider Art führt schnell zur Bildung von Oxosilicaten auf Kosten höherkoordinierter Spezies. Bei solchen Versuchen lässt sich eine bemerkenswerte Abhängigkeit der Komplexstabilität in der Reihe Mannit > Xylit > Threit beobachten. Entstehen unter den hier beschriebenen Bedingungen mit D-Threit nur kleine Mengen höherkoordinierter Spezies, so kommt es mit D-Mannit zur Umsetzung nahezu allen Siliciums zum hexakoordinierten Silicat.^[6] Diese Beobachtung wird auch von Kinrade et al. beschrieben.^[2b] Da dieselben Strukturprinzipien vorliegen, bleibt zurzeit als Erklärung nur der geringe Unterschied in der Acidität der Zuckeralkohole. Für ein gegebenes Polyol scheint die Konzentration an Silicat, Polyol und Hydroxid für das Ausmaß der Komplexbildung entscheidend zu sein, nicht jedoch die Art des Gegenions. Dieser Befund ergibt sich aus ^{29}Si -NMR-Lösungsspektren, die dieselben Mengen der verschiedenen Lösungsspezies zeigen, unabhängig davon, ob Natrium, Kalium oder Caesium eingesetzt wurde (Versuche mit Lithium werden durch die Fällung von Lithiumsilicaten gestört). Diese Beobachtung ist verständlich. Bei beiden verfügbaren Gegenionen-Bindungsstellen kommt es zur Flächenverknüpfung des SiO_6 -Oktaeders und der gegenionen-zentrierten Polyeder. Flächenverknüpfung jedoch ist elektrostatisch unvorteilhaft: Bei einem kleinen Gegenion, für das eine wirksamere Stabilisierung des komplexen Silicats erwartet werden könnte, wird die erhöhte Anziehung zum dreizähligen Alkoxo-Muster durch eine ebenfalls erhöhte Abstoßung zu Silicium kompensiert.

Mit Glycosiden, die ebenso wie die Zuckeralkohole basenstabil sind, wird ein unerwartetes Ergebnis erhalten: Unter den für Zuckeralkohole angegebenen Reaktionsbedingungen reichern Furanoside – auch Anhydroerythrit (*meso*-Oxolan-3,4-diol), das grundlegende Strukturelement furanoider Verbindungen – die Lösungen mit pentakoordinierten Silicaten in denselben Mengen an wie D-Mannit mit hexakoordinierten.^[6] Unerwartet daran ist, dass bei diesen einfachen Diolen keine sekundären Wechselwirkungen wie intramolekulare Wasserstoffverbrückung auftreten, welche die Siliciumkomplexierung unterstützen würden. Pyranoside sind dagegen nicht in der Lage, höherkoordinierte Siliciumspezies in ^{29}Si -NMR-spektroskopisch nachweisbarer Menge zu bilden. Zusammen mit den jetzt verfügbaren strukturellen Daten deutet dieser letzte Befund auf die entscheidende Bedeutung des Diolato-Silicium-Chelattringes selbst. Wegen des kleinen Zentralatoms sollte in diesem der O-C-C-O-Torsionswinkel nicht zu weit von 0° abweichen. In der Reihe Furanosen < offenkettige Diole < Pyranosen wird jedoch zunehmend mehr – auf Kosten der Komplexbildungskonstante aufzubringende – Energie benötigt, um diese Bedingung zu erfüllen: Wenig Energie erfordert es, einen wegen der Balance der verschiedenen Spannungsarten flexiblen Furanosering in die benötigte Konformation zu überführen.

Offenkettige Diole dagegen sind in ekliptischer Konformation durch Pitzer-Spannung gegenüber der gestaffelten Anordnung destabilisiert – ein Beitrag, der in den Titelverbindungen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgeglichen ist (man beachte in diesem Zusammenhang die noch größere Spannung *erythro*-konfigurierter, zweizähliger Polyolotoliganden bei 0°-Torsion). Für Pyranosen ist 0°-Torsion wegen sehr hoher Ringspannung unerreichbar. Es ist demnach festzuhalten, dass Strukturbilder nach Art der hier gezeigten Abbildungen besonders stabile Baueinheiten vortäuschen, da abstoßende Wechselwirkungen wie Pitzer-Spannung nicht explizit dargestellt sind. Repulsive Wechselwirkungen dieser Art sind in den weniger auffälligen Strukturen, die sich von Furanosen ableiten, von vornherein im Liganden ausbalanciert und gehen nicht zu Lasten der Komplexbildung.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Si-O-C-Verknüpfung für spezielle Diolato- und Alditolotoliganden gegen Hydrolyse stabil ist, zeigt diese Arbeit die Bedeutung zusammenwirkender stabilisierender Wechselwirkungen, die durch die Polyfunktionalität der Kohlenhydrate ermöglicht werden. Die hier beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen kompensieren lediglich ungünstige Beiträge. Ob Siliciumkomplexierung durch Kohlenhydrate in Organismen überhaupt zu erwägen ist, sollte davon abhängen, ob die hier beschriebenen Faktoren kombiniert werden können: Um den Existenzbereich der Komplexe in den Neutralbereich auszudehnen, sollten spannungsfreie Liganden eingesetzt werden, deren Komplexe darüber hinaus durch sekundäre Wechselwirkungen stabilisiert werden.

Experimentelles

Chemikalien (Fluka, p.a.) wurden wie geliefert eingesetzt; hochdisperse Kieselsäure (0.4 µm Aerosil) wurde von ABCR bezogen; didestilliertes Wasser wurde durch Einleiten von Stickstoff von Resten anderer gelöster Gase befreit.

Kristallzucht: **1**: 0.55 g (3.0 mmol) D-Mannit und 0.12 g (3.0 mmol) Natriumhydroxid wurden in 2.0 mL Wasser gelöst. 0.23 g (1.5 mmol) TMS wurden langsam zugegeben. Die Mischung wurde kurz erhitzt. Farblose Kristalle bildeten sich beim langsamen Einengen im Verlauf einiger Wochen. **2a**: 0.060 g (1.0 mmol) hochdisperse Kieselsäure und 0.37 g (3.0 mmol) D-Threit wurden zu 1.0 mL 2 M Caesiumhydroxid gegeben. Die Suspension wurde bei Zimmertemperatur 30 min in einem Ultraschallbad behandelt und die erhaltene klare Lösung langsam bei 4°C eingengt. Ein kristallines Gemisch verschiedener Threitolatosilicate bildete sich in einem Zeitraum von drei Monaten. Die wasserfreie Form **2a** bildete sich vorzugsweise am Ende des Versuchs bei geringem Wassergehalt der Lösung. **2b**: In der Vorschrift für **2a** wird Caesiumhydroxid durch 1.15 mL 1.74 M Rubidiumhydroxid-Lösung ersetzt. Kristalle von **2b** bildeten sich innerhalb von sechs Monaten. **3**: Mit 0.46 g (3.0 mmol) Xylit ergab das gleiche Vorgehen in einem Zeitraum von drei Wochen bis drei Monaten Kristalle von **3**.

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren von Lösungen von **1–3** wurden auf Jeol-Eclipse-270- und EX-400-Spektrometern aufgenommen. Die angegebenen ²⁹Si-Verschiebungen beziehen sich auf TMS als externen Standard. ¹³C-NMR-Signale wurden durch DEPT-, COSY-, HETCOR- und HMQC-Experimente zugeordnet. Alle Messungen wurden an wässrigen Lösungen vorgenommen, denen für das Lock-Signal ein konzentrisches Röhrchen mit C₆D₆ beigegeben war. Festkörper-²⁹Si-Cross-Polarization(CP)- und ¹³C-MAS-

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-DSX-Avance-500-FT-Spektrometer (11.2 T) bei einer Resonanzfrequenz von 99.37 MHz (**1/2a/2b/3**: 1000/3000/5000/3000 Hz Rotationsgeschwindigkeit, 1/3/2/3 ms Kontaktzeit, 2.8/3.0/2.6/3.0 µs ¹H-Transmitter-Pulslänge, 0.164/0.082/0.205/0.123 s Akquisitionszeit, 128/440/256/816 Scans) aufgenommen. Chemische Verschiebungen beziehen sich auf TMS. Für ¹³C-MAS-NMR-Spektren von **1** bei einer Resonanzfrequenz von 125.79 MHz wurde eine Antiring-Pulssequenz verwendet (5000 Hz Rotationsgeschwindigkeit, 3.0 µs 90°-Pulslänge, 0.123 s Akquisitionszeit, 1164 Scans).^[7] Zur Entfaltung überlagerter Signale wurden Lorentz-Profilfunktionen eingesetzt. Für die Messung wurden die Kristalle zwischen Filtrierpapier getrocknet und in einen Rotor mit 4 mm Außendurchmesser gepackt.

Eingegangen am 25. April 2002,

veränderte Fassung am 3. Dezember 2002 [Z19177]

- [1] J. D. Birchall, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 351–357. SiO₂-Mobilisierung durch Ascorbat wird für Meeresschwämme diskutiert in: G. Bavestrello, A. Arillo, U. Benatti, C. Cerrano, R. Cattaneo-Vietti, L. Cortesogno, L. Gaggero, M. Giovine, M. Tonetti, M. Sarà, *Nature* **1995**, 378, 374–376.
- [2] a) K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 541–543; b) S. D. Kinrade, J. W. Del Nin, A. S. Schach, T. A. Sloan, K. L. Wilson, C. T. G. Knight, *Science* **1999**, 285, 1542–1545; c) S. D. Kinrade, R. J. Hamilton, A. S. Schach, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 961–963; d) S. D. Kinrade, A. S. Schach, R. J. Hamilton, C. T. G. Knight, *Chem. Commun.* **2001**, 1564–1565.
- [3] Kristallstrukturanalysen: **1**: C₁₈H₃₅Na₃O₁₈Si·12H₂O, *M_r* = 852.70, $\rho_{\text{ber}} = 1.6007(1) \text{ g cm}^{-3}$, $0.36 \times 0.28 \times 0.19 \text{ mm}$, pseudohexagonaler Drilling, orthorhombisch, *P*2₁2₁2₁, *a* = 11.824(2), *b* = 20.410(2), *c* = 14.662(3) Å, *V* = 3538.3(10) Å³, *Z* = 4, *T* = 200 K, Stoe-IPDS-Flächenzähler, MoK_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$), $\mu = 0.21 \text{ mm}^{-1}$, 44133 *hkl* gemessen, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, 28282 *hkl* mit $I \geq \sigma(I)$ in der Drillingsverfeinerung verwendet, 17229 davon überlagerungsfrei, die übrigen 11053 dominanten *hkl* gehören zur gemeinsamen hexagonalen Subzelle (siehe Abbildung 3) und enthalten Beiträge aller drei Kristallindividuen; mittleres $\sigma(I)/I = 0.0817$, 21979 *hkl* mit $I \geq 2\sigma(I)$, Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen *F*² (SHELXL), $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.0500 P)^2$, abs. Strukturparameter nach H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881: $-0.06(12)$, 578 Parameter, 47 Restriants, H(C)-Lagen berechnet, H(O) mit einem gemeinsamen O-H-Abstand, in Wassermolekülen zusätzlich $d(\text{H} \cdots \text{H}) = 1.57 d(\text{O-H})$, ein gemeinsames *U*_{iso} für alle H-Atome, $R(F)_{2\sigma} = 0.0474$, *R_w*(*F*²) = 0.1166, *S* = 0.964, größte Verschiebung: 0.001 σ, größte Reste elektronendichte: 1.155 e Å⁻³, in der Nähe von Si. Geometrische Analyse und Graphik mit Platon, Ortep und Schakal. – **2a**: C₁₂H₂₄CS₂O₁₂Si, *M_r* = 654.208, $\rho_{\text{ber}} = 2.0422(4) \text{ g cm}^{-3}$, farblose Nadel, $0.27 \times 0.09 \times 0.05 \text{ mm}$, hexagonal, *P*6₃22, *a* = 9.4590(10), *c* = 13.7305(16) Å, *V* = 1063.9(2) Å³, *Z* = 2, *T* = 298 K, Stoe-IPDS-Flächenzähler, MoK_α, $\mu = 3.54 \text{ mm}^{-1}$, 5972 *hkl* gemessen, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, numerische Absorptionskorrektur (8 Flächen), Transmissionsfaktorbereich 0.628 bis 0.821, mittleres $\sigma(I)/I = 0.0507$, 558 unabhängige *hkl*, *R*_{int} = 0.088, 380 *hkl* mit $I \geq 2\sigma(I)$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.0275 P)^2$, abs. Strukturparameter: 0.03(7), 46 Parameter, 1 Restraint, H(C)-Lagen berechnet, H-O auf 0.82 Å festgelegt, $R(F)_{2\sigma} = 0.0272$, *R_w*(*F*²) = 0.0520, *S* = 0.860, maximale Verschiebung: 0.001 σ, größte Reste elektronendichte: 0.459 e Å⁻³. – **2b**: C₁₂H₂₄O₁₂Rb₂Si·3H₂O, *M_r* = 613.379, $\rho_{\text{ber}} = 1.87050(3) \text{ g cm}^{-3}$, farbloses Prisma, $0.34 \times 0.32 \times 0.22 \text{ mm}$, monoklin, *P*2₁, *a* = 9.03740(10), *b* = 13.4190(2), *c* = 9.61360(10) Å, $\beta = 110.9119(7)^\circ$, *V* = 1089.07(2) Å³, *Z* = 2, *T* = 200(2) K, Enraf-Nonius-Kappa-CCD-Flächenzähler, MoK_α, $\mu =$

4.619 mm⁻¹, 15010 *hkl* gemessen, $2\theta_{\max}=48^\circ$, numerische Absorptionskorrektur (9 Flächen), Transmissionsfaktorbereich 0.384 bis 0.468, mittleres $\sigma(I)/I=0.0240$, 3370 unabhängige *hkl*, $R_{\text{int}}=0.0337$, 3335 mit $I=2\sigma(I)$, $w^{-1}=\sigma^2(F_o) + (0.0250P)^2 + 0.2426P$, abs. Strukturparameter: $-0.003(4)$, 319 Parameter, H(C)-Lagen berechnet, H(O) frei verfeinert, $R(F)_{2\sigma}=0.0180$, $R_w(F^2)=0.0455$, $S=1.141$, größte Verschiebung: 0.001σ , minimale und maximale Restelektronendichte: $-0.559, 0.237\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. – **3**: C₁₅H₃₀CS₂O₁₅Si₂H₂O, $M_r=780.317$, $\rho_{\text{ber}}=2.06793(17)\text{ g cm}^{-3}$, farbloser Block, $0.35\times0.22\times0.13\text{ mm}$, orthorhombisch, *Pna*2₁, $a=14.1338(7)$, $b=17.5487(7)$, $c=10.1054(5)\text{ \AA}$, $V=2506.4(2)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $T=298\text{ K}$, Stoe-IPDS-Flächenzähler, MoK α , $\mu=3.035\text{ mm}^{-1}$, 13929 *hkl* gemessen, $2\theta_{\max}=48^\circ$, numerische Absorptionskorrektur (10 Flächen), Transmissionsfaktorbereich 0.5083 bis 0.6883, mittleres $\sigma(I)/I=0.0253$, 3893 unabhängige *hkl*, $R_{\text{int}}=0.0381$, 3381 *hkl* mit $I\geq 2\sigma(I)$, $w^{-1}=\sigma^2(F_o) + (0.0564P)^2 + 0.7978P$, racemischer Zwilling, 337 Parameter, 1 Restraint, H(C)-Lagen berechnet, H(O) mit festem Abstand verfeinert (nur Xylit-H(O)), $R(F)_{2\sigma}=0.0319$, $R_w(F^2)=0.0842$, $S=1.048$, größte Verschiebung: 0.001σ , größte Restelektronendichte: $1.079\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407931 (**1**) angefordert werden. Vorläufige Daten des Caesium-Homologen von **2b** sind unter CCDC-183177 hinterlegt. CCDC-183176 (**2a**), -194195 (**2b**) und -183175 (**3**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallogra-

phic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [4] K. Isele, P. Klüfers, unveröffentlichte Ergebnisse.
[5] Kristalle von **1** wurden in Wasser gelöst ($c\approx 1.5\text{ M}$). Unter diesen Bedingungen erscheint freier Mannit als Hauptspezies. Etwa ein Viertel der Mannitmenge bleibt im nichthydrolysierten Silicat, und es erscheinen drei zugehörige Signale, die in einer Probe mit ¹³C-angereichertem Mannit zugeordnet werden konnten (in Klammern: $\delta_{\text{Si-gebunden}}-\delta_{\text{frei}}$): C1/6 ($\delta=62.8, -0.5\text{ ppm}$); C2/5 ($\delta=75.7, 4.1\text{ ppm}$) und C3/4 ($\delta=69.9, -0.4\text{ ppm}$); siehe die Interpretation der ¹³C-NMR-Daten in Lit. [2b]. Man beachte, dass der hohe Wert für $\Delta\delta$ von 4.1 bei C2/5 nicht ein (unerwartet großer) CIS ist, sondern offensichtlich vom großen Unterschied der Konformationen zwischen freiem und gebundenem Mannit herrührt. Dementsprechend ergeben DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)) die folgenden Werte für $\Delta\delta$: C1/6 3.1, C2/5 4.7, C3/4 -1.1 ; die größte Abweichung zwischen Rechnung und Experiment darf für C1/6 erwartet werden, da die Rechnung hier eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ergibt, die in der Kristallstruktur des Mannits fehlt. Bei derselben Rechnung wurde für Si eine chemische Verschiebung von -145.0 erhalten (exp. -144.8).
[6] 1M Lösungen bezüglich Si, Molverhältnis OH⁻:SiO₂:Polyol = 2:1:2, SiO₂ als hochdisperses SiO₂ zugegeben, OH⁻ als NaOH oder KOH (Cytidin). Aus ²⁹Si-NMR-Spektren lassen sich die folgenden prozentualen Werte für die Summe fünf- und sechsfach koordinierter Spezies erhalten: D-Mannit 75 %, Xylit 70 %, D-Threit 10 %, Anhydroerythrit 60 %, Cytidin 75 %.
[7] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 481–484.